COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-HUITIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1969



PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1969

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparée de l'hydrolyse de l'europium et de l'américium en milieu chlorure par électrophorèse sur papier.* Note (*) de MM. **Bernard Marin** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrophorèse sur support permet de mesurer la mobilité d'une particule soumise à l'action d'un champ électrique. Cette méthode nous a permis d'étudier l'hydrolyse de l'américium et de l'europium en milieu chlorure (HCl-KCl) à force ionique de 5.10^{-3} M. Nous avons noté que l'américium s'hydrolysait à des pH plus acides que l'europium. Nous avons pu également donner une valeur de la première constante d'hydrolyse des deux cations : $K_1 = (2,0 \pm 0,2).10^{11}$ pour l'américium et $K_1 = (1,6 \pm 0,2).10^{11}$ pour l'europium.

Le comportement chimique des actinides et des lanthanides de valence III est très similaire. Ceci est dû au fait que les couches des ions des deux séries restent les mêmes alors qu'il y a remplissage des couches $5f$ et $4f$ sous-jacentes.

Plusieurs auteurs ont étudié l'hydrolyse des lanthanides [(1), (2)]. Cependant les méthodes d'étude et les conditions opératoires étant différentes, nous avons des résultats très dispersés. Nous avons voulu comparer, par une même méthode, l'hydrolyse de deux ions ayant le même nombre d'électrons sur la couche f : pour les lanthanides l'europium ($6f^4$) et pour les actinides l'américium ($6f^5$).

La méthode d'étude employée a été l'électrophorèse sur papier. L'appareillage utilisé a été inspiré de celui de F. Clanet (3). Le support était constitué par une bande d'acétate de cellulose type « Millipore » H. A. W. P. La température au niveau du support était maintenue constante à $15°C \pm 1°C$. Les autres conditions opératoires étaient celles inhérentes à cette technique [(3), (6)].

Nous avons déterminé les vitesses de migration de ^{241}Am et ^{147}Eu en fonction de la concentration en ion H^+ de la solution chlorure. Les distances parcourues par ces ions durant la manipulation ont été mesurées après comptage α pour l'américium et révélation par autoradiographie pour l'europium.

Pour la détermination des constantes de stabilité nous avons utilisé les théories de Sillen (4) et Jokl (5).

Dans cette étude nous avons observé les conditions suivantes : la concentration en ion métal a été prise suffisamment faible pour pouvoir négliger la présence de complexes polynucléaires; la force ionique de la solution

a été maintenue constante ($I = 5.10^{-3}$ M) dans les mélanges HCl-KCl (l'échelle de pH de ces solutions allant de 2,5 à 5) ; pour annihiler l'effet du CO_2 dissous, nous avons fait barboter de l'argon pendant un temps assez long dans ces solutions.

Nous avons tracé la mobilité des cations rapportée à un milieu de viscosité unité en fonction du pH des solutions. Les courbes obtenues montrent

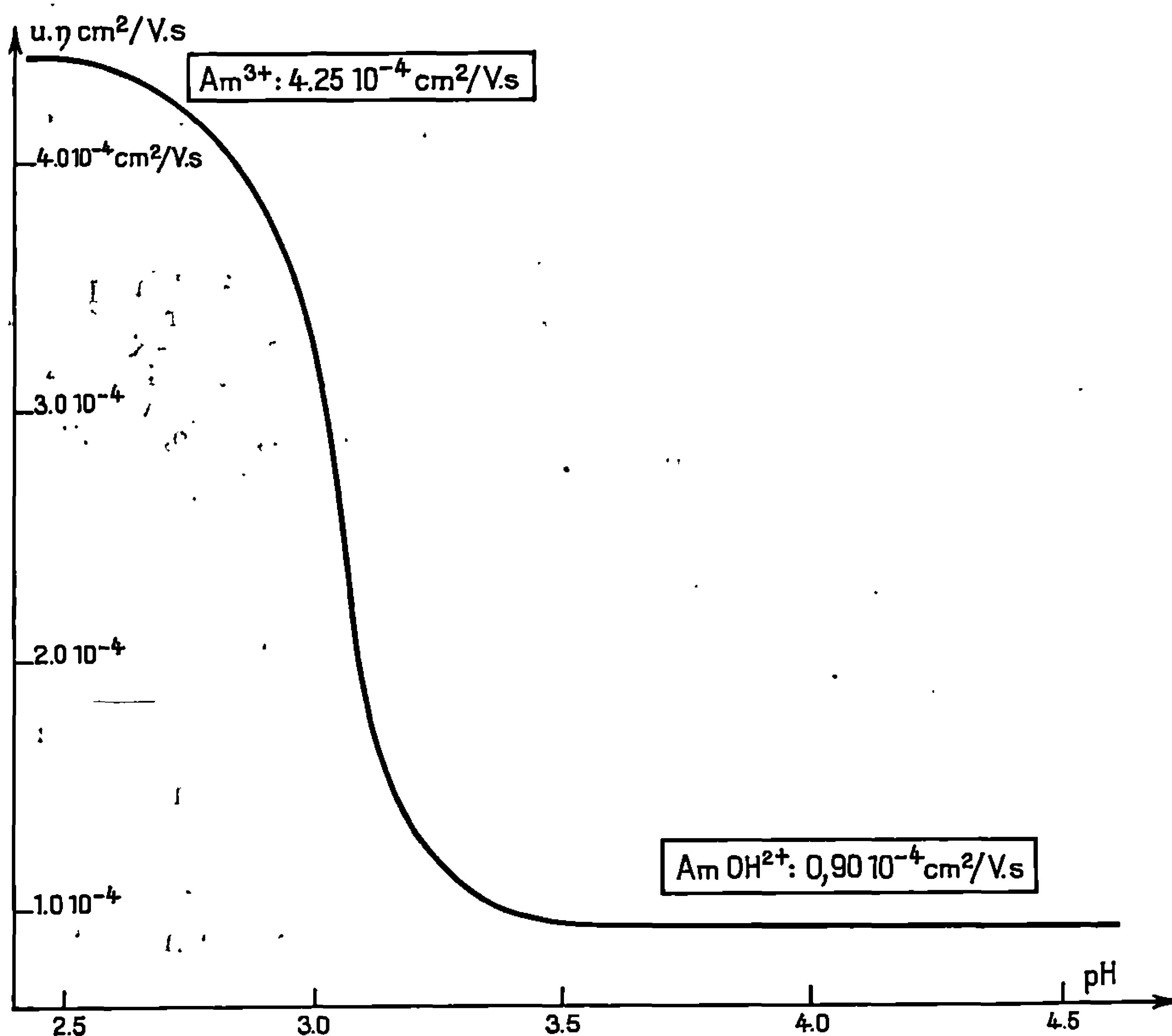
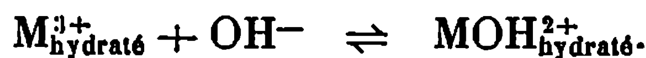


Fig. 1. — Hydrolyse de Am III milieu chlorure (HCl-KCl)
$I = 5.10^{-3}$ M $\theta = 15°C \pm 1°C$

que dans la zone de pH étudié, nous n'avons en présence que le cation non complexé M et le premier complexe d'hydrolyse MOH^{2+}.

L'équilibre d'hydrolyse s'écrit :



$$M^{3+}_{\text{hydraté}} + OH^{-} \rightleftharpoons MOH^{2+}_{\text{hydraté}}.$$

La constante d'hydrolyse $K_1 = |MOH^{2+}| / |M^{3+}| . |MOH^{-}|$. En fonction de $|H^{+}|$ et faisant intervenir le produit ionique de l'eau $K_w = |H^{+}| . |OH^{-}|$ nous aurons la relation

$$K_1 = \frac{|MOH^{2+}| . |H^{+}|}{|M^{3+}| . K_w}.$$

Si nous désignons par u la mobilité apparente de l'ion dans les conditions d'expérience, u_M celle du cation non complexé, $u_{MOH^{2+}}$ celle de l'ion MOH^{2+} nous pouvons écrire

$$u = \frac{|M|}{C} u_M + \frac{|MOH^{2+}|}{C} u_{MOH^{2+}},$$

où C est la concentration totale en métal $[C = |M| + |MOH^{2+}|]$.

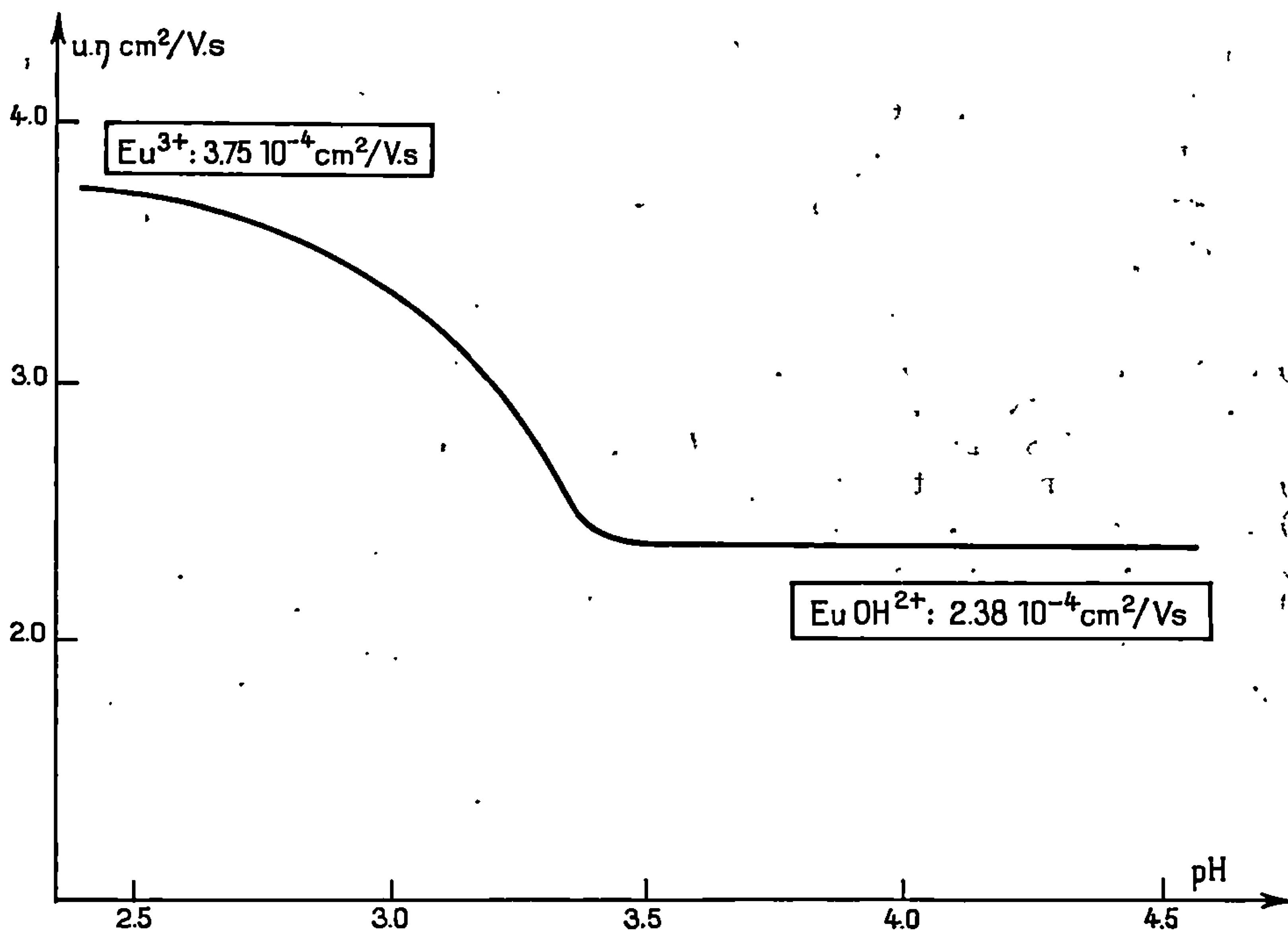


Fig. 2. — Hydrolyse de Eu III milieu chlorure (HCl-KCl)
$I = 5.10^{-3}$ M $\theta = 15°C \pm 1°C$

D'où

$$u = \frac{u_M + K_1 u_{MOH^{2+}}.|OH^-|}{1 + K_1.|OH^-|}.$$

Pour mesurer K_1, nous pouvons remarquer que le point moitié défini par $u_{1/2} = (u_M + u_{MOH^{2+}})/2$ correspond à $K_1.|OH^-| = 1$.

Donc en ce point nous avons

$$\log K_1 = \operatorname{colog} K_w - (pH)_{\frac{1}{2}}.$$

Les mobilités des cations non complexés sont respectivement $4{,}25.10^{-4}$ cm²/V. S. (Am^{3+}) et $3{,}75.10^{-4}$ cm²/V. S. (Eu^{3+}). Le palier situé entre pH 3,3 et 4,5 pour l'europium correspond à une zone de présence exclusive de $EuOH^{2+}$ auquel nous pouvons donner la mobilité

$$u_{MOH^{2+}} = 2{,}38.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V. S.}$$

Pour l'américium nous pouvons prendre

$$u_{MOH^{2+}} = 0,90.10^{-4}\ cm^2/V.S.$$

Les pH au point moitié sont respectivement 3,05 pour l'américium et 3,15 pour l'europium. Ce qui nous donne les constantes d'hydrolyse :

Américium III : $K_1 = (2,0 \pm 0,2).10^{11}$;

Europium III : $K_1 = (1,6 \pm 0,2).10^{11}$.

Comme nous pouvions le prévoir, le comportement des deux cations est assez semblable. Cependant l'américium a tendance à s'hydrolyser à des pH plus acides que l'europium. La différence de mobilité entre $AmOH^{2+}$ et $EuOH^{2+}$ peut s'expliquer par une différence notable de solvatation.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) G. Biedermann et L. Ciavata, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1347.
(2) Stepanov et Shedov, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 10, n° 4, 1965, p. 541.
(3) Clanet, Clarence et Véry, *J. Chromat.*, 13, 1964, p. 440-450.
(4) Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1981.
(5) Jokl, *J. Chromat.*, 14, 1964, p. 71-78.
(6) R. Audubert et S. de Mende, *Principes de l'électrophorèse.*

*(Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, rue Montgolfier, 75-Paris, 3e
et Département de Chimie, C. E. N.,
92-Fontenag-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la liaison hydrogène sur le volume molaire de mélanges de liquides polaires.* Note (*) de M. **Pierre Boule**, présentée par M. Georges Champetier.

Une diminution de volume a été observée sur différents mélanges de liquides non autoassociés. Ce phénomène est attribué à la formation de complexes par liaison H. Une étude quantitative permet d'évaluer la stabilité de ces complexes et le changement de volume qui les caractérise.

La dissolution d'un liquide polaire dans un solvant apolaire et peu polarisable se fait généralement avec une augmentation de volume [(1), (2)], et le mélange de deux liquides polaires sans liaison H et sans interaction π-π ne fait intervenir qu'un très faible écart de volume (3). Mais, par contre, les interactions π-π et les liaisons hydrogène provoquent une importante diminution de volume [(4), (5)]. C'est à l'autoassociation par liaison H que sont attribués les écarts de volume molaire observés sur les alcools (5) ou sur les amines secondaires (4). Ici nous considérons uniquement le cas des liquides polaires non autoassociés susceptibles de donner, par liaison H, des complexes de stœchiométrie simple. La figure 1 donne quelques exemples à 20°C.

Dans certains cas les écarts à la linéarité sont faibles (chloroforme-acétone), bien que la formation d'un complexe semble incontestable. Il paraît plus rationnel de corriger les volumes d'excès observés en tenant compte du volume molaire d'excès de chaque constituant dans un solvant apolaire (3). Nous avons choisi l'heptane, ce qui conduit à la figure 2.

Pour interpréter quantitativement ces résultats nous admettons que la formation d'un complexe est liée à une diminution de volume caractéristique de la liaison. A. Kożdoń (7) et H. Kehiaian (6) ont déjà utilisé de façon théorique l'existence d'un volume molaire de réaction

$$\Delta V = V_{A_n B_m} - n V_A - m V_B$$

pour calculer les changements de volume sur les mélanges binaires donnant lieu à la formation d'un (6) ou plusieurs (7) complexes. Dans le cas où il ne se forme qu'un complexe du type


$$A + B \overset{K_x}{\rightleftharpoons} AB,$$

il est possible de calculer le changement de volume ΔV lié à la formation d'une mole de complexe, et la constante de formation K_x, en appliquant

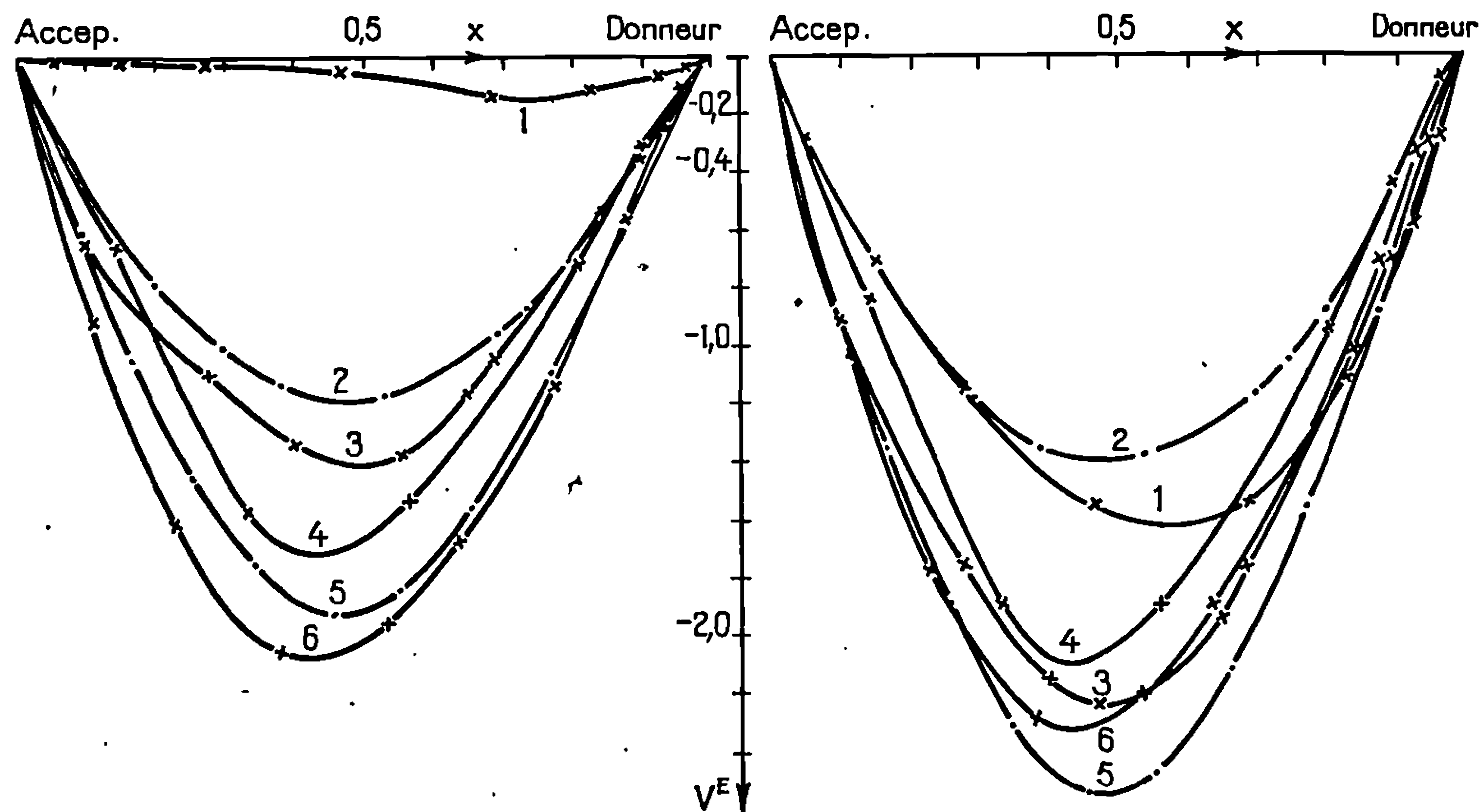


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Volumes molaires d'excès expérimentaux.
Fig. 2. — Volumes molaires d'excès après correction par rapport à l'heptane.

● mesures effectuées au laboratoire;
× mesures tirées de la littérature;

(1) acétone-chloroforme; (2) triéthylamine-trichloroéthylène; (3) éther éthylique-chloroforme; (4) éther éthylique-bromoforme; (5) triéthylamine-chloroforme; (6) éther isopropylique-bromoforme.

une méthode de moindres carrés sur des mélanges binaires de différents titres. Nous avons ainsi obtenu à 20°C :

Mélanges.	K_x (frac.mol)$^{-1}$.	ΔV (cm³).	K_x (par autre méthode).
Triéthylamine-chloroforme	1,25 ± 0,1	—15	1,20 — 1,30 ([a])
Triéthylamine-trichloroéthylène	0,60 ± 0,15	—13,5	0,4 — 0,5 ([b])
Acétone-chloroforme (excès d'acétone)	1,20 ± 0,1	— 9,5	1,03 ([c])

([a]) par mesures diélectriques ([8]);
([b]) par mesures diélectriques ([9]);
([c]) par étude thermodynamique ([10]).

L'optimisation simultanée de K_x et de ΔV n'est pas très précise et peut diverger quand les mesures sont entachées de trop d'incertitude ou quand il y a formation de plusieurs complexes. Mais la connaissance de K_x conduit à une valeur plus précise de ΔV. Nous avons essayé sur les mélanges suivants à 20°C :

	K_x.	ΔV.
Triéthylamine-trichloroéthylène	0,45 ([b])	—16,5
Acétone-chloroforme (excès d'acétone)	1,03 ([c])	—10,2
Éther éthylique-chloroforme	2,25 ([d])	—10,5

([d]) par tensions de vapeur à 17° données dans les tables ([11]).

Quand on ne connaît pas K_x l'étude des écarts de volume permet d'en donner un ordre de grandeur. Nous avons calculé à quelles valeurs de K_x correspondraient des valeurs de —10 et —12 cm³ pour ΔV, pour plusieurs mélanges contenant un excès d'éther à 20°C :

	K_x calculé avec	
	$\Delta V = -10\ cm^3$.	$\Delta V = -12\ cm^3$.
Éther isopropylique-chloroforme	2,4	1,6
Éther éthylique-bromoforme	1,3	2,0
Éther isopropylique-bromoforme	3,3	2,0

Les valeurs de K_x ainsi obtenues sont d'un ordre de grandeur acceptable.

L'étude des volumes molaires d'excès permet aussi de mettre en évidence la formation d'un deuxième complexe : La dissymétrie des courbes obtenues pour le mélange acétone-chloroforme (*fig.* 1 et 2) permet de supposer la formation d'un complexe du type : acétone-2 chloroforme. Soit K_{x2} la constante de formation de ce complexe à partir d'acétone libre, et ΔV_2 le changement de volume associé. En partant de $K_{x1} = 1{,}03$ et $\Delta V_1 = -10{,}5$ on obtient un ordre de grandeur de K_{x2}. Vraisemblablement $\Delta V_1 < \Delta V_2 < 2\Delta V_1$. En supposant : $-21 < \Delta V_2 < -15$ on obtient : $0{,}2 < K_{x2} < 0{,}4$.

CONCLUSION. — La formation de complexes par liaison hydrogène est accompagnée d'une diminution de volume molaire qui semble caractéristique de la liaison. (Le volume molaire de réaction est plus fort avec un atome d'azote qu'avec un atome d'oxygène.) Ce phénomène donne un moyen d'étude de la stabilité des complexes de stœchiométrie simple. Il ne faudrait cependant pas conclure qu'une diminution de volume par mélange implique la formation d'un composé défini.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) J. ROVEILLO et M. GOMEL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 845.
(2) J. BARRIOL et P. BOULE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1433.
(3) J. ROVEILLO et M. GOMEL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1655.
(4) W. WÓYCICKI et K. W. SADOWSKA, *Bull. Acad. Pol. Se.*, 16, 1968, p. 147, 329 et 365.
(5) L. A. K. STAVELEY et Miss B. SPICE, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 406.
(6) H. KEHIAIAN et K. SOSNKOWSKA KEHIAIAN, *Bull. Acad. Pol. Se.*, 11, 1963, p. 549.
(7) A. KOŻDOŃ, *Bull. Acad. Pol. Se.*, 16, 1968, p. 209.
(8) A. WEISBECKER et C. GINET, *J. Chem. Phys.* (à paraître).
(9) C. GINET, Communication particulière.
(10) E. R. KEARNS, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 314.
(11) *Handbuch der Dampf Flüssigkeits-Gleichgewiche.*
(12) TIMMERMANS, *Physico-Chemical Constants of Binary Systems.*

(*Laboratoire de Chimie théorique, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 22, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la viscosité d'un verre de silice par une méthode d'écrasement.* Note (*) de MM. **Georges Urbain** et **Pierre Auvray**, présentée par M. Jean Wyart.

En soumettant un échantillon cylindrique d'un verre de silice à un écrasement isotherme, on en déduit la viscosité de 1200°C (10^{12} P) à 1400°C (10^{10} P) et l'énergie d'activation correspondante $E_\mu = 115 \pm 10$ kcal/mole. Cette valeur est compatible avec celle de mesures effectuées entre 1600 et 2400°C avec un viscosimètre à rotation ($E_\mu = 123 \pm 2$ kcal/mole) et leur accord montre la permanence du mécanisme d'écoulement visqueux de 10^{12} P (1200°C) à 10^4 P (2400°C).

Les mesures de viscosité des verres de silice dans le domaine 10^8 à 10^{12} P sont en général obtenues par étirement [(1) à (4)], ou par une mesure de flexion (5).

Nous préférons la méthode d'écrasement utilisée par G. Sabatier et H. Saucier [(6), (7)] pour l'étude des déformations des roches éruptives après en avoir contrôlé la validité sur un verre de référence [verre sodocalcique n° 710 du N. B. S. (8)].

L'ensemble expérimental est dérivé de celui décrit en (8) avec l'échantillon E (*fig.* 1) placé sur un support A (molybdène) ayant un couple thermoélectrique C en son centre. La pression est exercée par la pièce B (molybdène) lestée par les masses M et solidaire d'un noyau de ferrite F permettant l'enregistrement de son déplacement. La reproductibilité du servomécanisme à induction mutuelle est de $\pm 2\,\mu$. Pour les mesures dans le domaine de température (1400°C) où le verre de silice recristallise, l'échantillon est immergé dans de l'étain disposé dans la pièce A jouant le rôle de creuset.

En effet, la recristallisation du verre de silice modifie profondément sa viscosité apparente (5). Cette dévitrification commence à la surface de l'échantillon et peut être éliminée par la protection offerte par un liquide (étain pur) contre les contaminations provenant du four. La température du four (tube de molybdène chauffé par résistance sous argon pur), est stabilisée à ± 1°C et la lecture du couple, compte tenu du profil thermique par étalonnage interne, donne la température de l'échantillon à ± 2°C. Les échantillons sont des petits cylindres (diamètre et hauteur de 2 à 12 mm) obtenus par découpage et rectification de baguettes de silice ou par carottage au foret diamanté. Le verre de silice est obtenu par fusion sous vide de quartz et sa teneur en impuretés est la suivante : alcalins 10 à $20 \cdot 10^{-6}$, $Al < 20 \cdot 10^{-6}$, $H_2O < 5 \cdot 10^{-6}$. On contrôle l'absence d'étain ($\leq 1 \cdot 10^{-6}$) dans le verre, après essais, en le recherchant par spectroscopie après dissolution de l'échantillon.

Les vitesses d'écrasement sont comprises entre 1 et 20 μ/mn suivant les pressions exercées sur l'échantillon, qui peuvent varier de 0,1 à 27,8 bars.

Les écrasements relatifs ε demeurent faibles (compris entre 1 et 0,1 %) pour rester dans le domaine de validité de la relation donnant la viscosité [8] :

$$\mu_{(\text{poises})} = \frac{P_0 t}{3\varepsilon\left[a + b\left(\frac{r}{h}\right)^2\right]},$$

P_0, pression en barye exercée sur l'échantillon au temps $t = 0$; t, temps nécessaire pour un écrasement relatif ε; a et b sont des termes correctifs : $a = 0{,}83$, $b = 0{,}055$ destinés à tenir compte du rapport r/h entre le rayon de l'échantillon et sa hauteur h. L'écrasement, même faible, de l'échantillon,

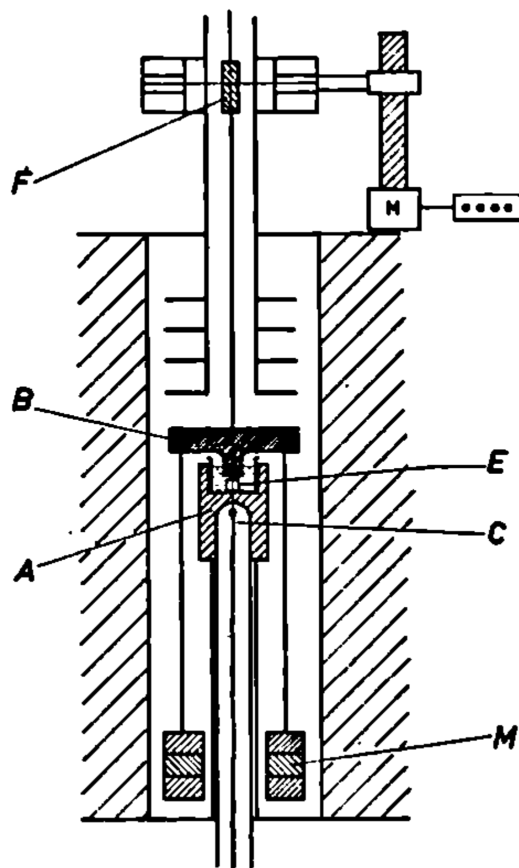


Fig. 1. — Schéma de l'appareil pour les mesures d'écrasement.

se traduit par une variation de sa surface, donc par une mise en jeu d'énergie superficielle qui peut être différente pour un échantillon placé dans l'argon ou immergé dans l'étain. Cependant, dans les deux cas, la variation d'énergie superficielle est du même ordre de grandeur (environ $\Delta W_S = 1{,}8$ erg) et faible devant le travail dissipé par écrasement (environ 2.10^3 erg calculé pour le même échantillon).

On porte, sur la figure 2, l'ensemble des mesures d'écrasement de verre de silice, soit placé dans l'argon (repère 1, *fig.* 2), soit immergé dans l'étain (repère 2, *fig.* 2), ainsi que les mesures de viscosité obtenues avec un appareil à rotation sur la même qualité de silice (repète 3, *fig.* 2).

L'ensemble des mesures par rotation [9] (soit 36 valeurs expérimentales) conduit à une énergie d'activation $E = 123 \pm 2$ kcal/mole^{-1} et l'ensemble des mesures d'écrasement (soit 20 valeurs sous étain et 6 dans l'argon) donne une énergie d'activation $E = 115 \pm 10$ qui ne peut pas être considérée comme significativement différente de la précédente,

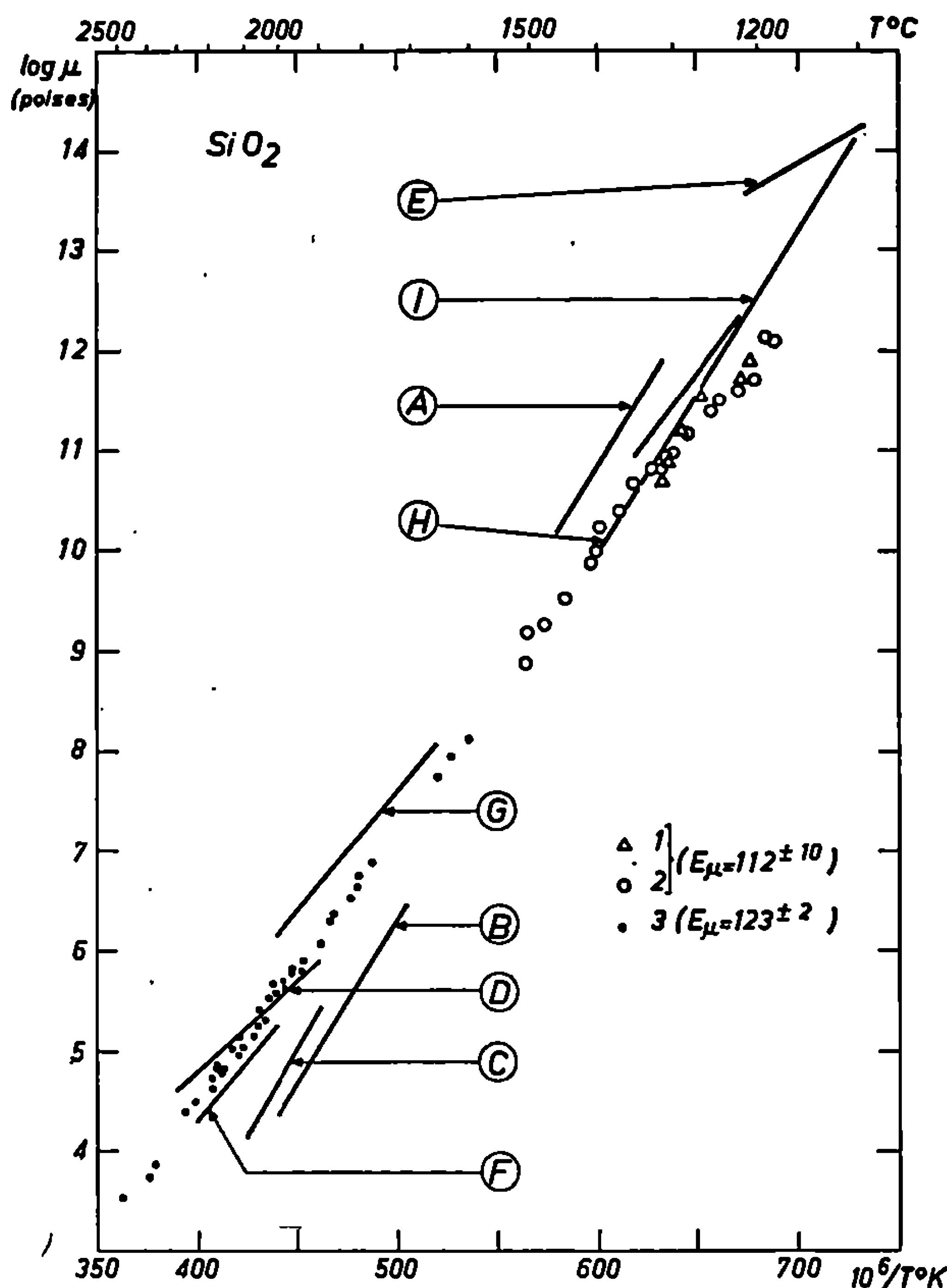


Fig. 2. — Relation $\log \mu_{(poises)}$, $10^6/T°K$ pour le verre de silice.

1. Mesures d'écrasement dans l'argon } E = 115 ± 10;
2. Mesures d'écrasement sous étain }
3. Viscosimètre à rotation ([9]), E = 123 ± 2.

A.	Volarovitch (1936),	E = 170 ± 80;
B.	Solomin (1940),	E = 151 ± 10;
C.	J. O'M. Bockris (1955),	E = 134 ± 9;
D.	Bacon (1960)	E = 89,2 ± 23;
E.	Yovanovitch (1961),	
F.	Rossin (1964),	E = 119,4 ± 6;
G.	Brückner (1964),	E = 122,0 ± 1,7;
H.	Hetherington (1964),	E = 170;
I.	Fontana (1966),	E = 127,1 ± 2,3.

Dans le domaine de température compris entre 1200 et 1500°C, les mesures de viscosité sont rendues difficiles par deux phénomènes :

1° à 1200°C et en dessous, l'obtention d'un état d'équilibre pour le verre est très long. Nos déterminations à 1200 et 1300°C étaient effectuées après 2, 4 et 10 h de stabilisation pour être sûrs d'obtenir l'équilibre;

2° à partir de 1400°C et au-dessus, la dévitrification devient rapide dans l'air (ou l'argon) par suite des contaminations superficielles (malgré un traitement préalable des échantillons dans une solution fluorhydrique

à 10 %). La cristallisation partielle du verre de silice explique probablement les valeurs anormalement élevées des viscosités apparentes publiées par Volarovitch ([1]) et Hetherington ([4]). Nous pouvons reporter à 1520°C la limite des mesures d'écrasement en protégeant l'échantillon par un bain d'étain, mais à partir de 1550°C la dévitrification empêche toute mesure d'écrasement (la viscosité apparente du verre augmente avec le temps).

Comme il a été possible d'effectuer des mesures de viscosité jusqu'à 1600°C par rotation, il ne reste pratiquement pas de solution de continuité entre les deux techniques expérimentales. De tous ces résultats, on peut assurer la permanence de l'énergie d'activation pour l'écoulement visqueux de 10^3 à 10^{12} P.

Des mesures sont en cours sur des verres de silice ayant une teneur contrôlée en élément modificateur : oxydes de métaux alcalins, eau, etc.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

([1]) M. P. Volarovitch et A. A. Leontieva, *J. Soc. Glass Techn.*, 20, 1936, p. 139.
([2]) J. Yovanovitch, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 853; *Bull. Soc. franç. Céram.*, 55, 1962, p. 25.
([3]) J. D. Mackenzie, *Phys. Chem. Glasses*, 3, 1962, p. 50.
([4]) G. Hetherington, K. H. Jack et J. C. Kennedy, *Phys. Chem. Glasses*, 5, 1964, p. 130-136.
([5]) E. H. Fontana et W. A. Plummer, *Phys. Chem. Glasses*, 7, 1966, p. 139-146.
([6]) G. Sabatier et H. Saucier, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1145.
([7]) G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 82, 1959, p. 3-11.
([8]) G. Urbain, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1639.
([9]) G. Hofmaier et G. Urbain, *Science of Ceramics*, 4, 1968, p. 25-32.

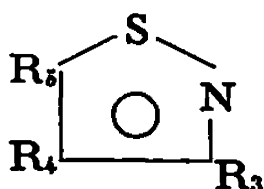
(*Département Chimie physique,*
Institut de Recherches de la Sidérurgie, IRSID,
185, *rue Président-Roosevelt, 78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines*
et Laboratoire de Recherches Quartz et Silice,
Zone industrielle, 45-Pithiviers, Loiret.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude en spectrométrie de masse de l'isothiazole et de quelques dérivés diversement substitués.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Poite, Robert Vivaldi, Albert Bonzom** et **Jean Roggero**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de 16 isothiazoles sont étudiés. Ils se caractérisent par l'importance du pic moléculaire et des fragments issus de la rupture de la liaison S—N. Les effets isotopiques ne sont pas étudiés ici, les spectres des phényl-3 isothiazoles confirment les études récemment publiées (1).

Tableau I.

Isothiazoles.

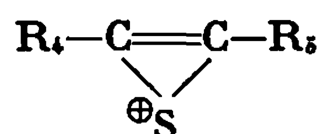


	R_3.	R_4.	R_5.
I *a*	H	H	H
b	H	D	H
c	H	H	D
d	H	D	D
II *a*	Me	H	H
b	H	Me	H
c	H	H	Me
III *a*	H	Φ	H
b	Φ	H	H
IV *a*	Me	H	Φ
b	Φ	H	Me
V	Me	H	Br
VI	Φ	Br	Me
VII	H	NO_2	H
VIII	CO_2H	H	H
IX	CO_2Et	H	H

Les spectres de masse des isothiazoles ont comme point commun l'importance du pic moléculaire (souvent le pic de base) et des fragments issus de la rupture des liaisons 1-2 et 3-4 (I *a*...*d*), des liaisons 1-5 et 3-4 (I *a*...*d*, II *a*...*c*).

Dans le cas des mono méthyl-3.4 ou 5 isothiazoles, le fragment M-1 est plus important que dans le cas des thiazoles correspondants (Me-2 et Me-4) (2).

La perte d'une molécule neutre $R_3—C{\equiv}N$ caractérise les isothiazoles étudiés. Toutefois le fragment correspondant



n'apparaît pas dans le cas de IV *a* et de VII.

Spectres de masse des isothiazoles.

I *b*	M...	88	87	86	85	76	60	59	58	57	46	45	40	27						
	%...	4,7	12	100	5,1	2,5	5,7	33	12	4	3	4	2,6	4						
I *c*	M...	88	87	86	85	84	76	61	59	58	57	53	46	40	38	27				
	%...	5,8	6,6	100	6,6	3,5	3,5	2,7	100	10	5	3	13	2,3	2,3	3,4				
I *d*	M...	89	88	87	86	85	62	61	60	59	58	46	44	41	38	29	27			
	%...	3,2	3,9	100	11	3,7	2,7	3,5	92	18	13	17	2	3,6	2,5	2,4	2,4			
II *a*	M...	101	100	99	98	74	73	72	71	60	59	58	57	54	53	46	45	42	41	39
	%...	3,4	4,6	100	12	2	12	34	11	2,4	9	28	12	5	4	3	8	4,6	3,9	6
III *a*	M...	163	162	161	160	134	133	108	102	90	89	76	75	69	67	63	62	51	50	45
	%...	7	14	100	15	25	3,7	4,4	5	8,6	7,6	3	3	6,5	8	7	4	4,7	4	5,5
IV *a*	M...	177	176	175	174	147	135	134	115	102	90	89	77	76	74	73	65	63	51	45
	%...	6	13	100	5	3,6	5,4	33	5,8	10	5,8	4	6,8	3	4;4	11	5,6	7	5,6	4,7
V	M...	181	180	179	178	177	139	138	137	136	133	131	106	104	99	98	97	83	82	81
	%...	5	6,5	96	7	100	2	19	2	16	3,2	3,2	3,2	2,2	9	59	9,8	14	4	3
	M...	79	76	73	72	71	58	57	56	51	45	39								
	%...	4	4	19	6	37	16	93	10	12	19	17								
VII	M...	132	131	130	114	100	87	84	83	82	76	60	59	58	57	56	46	45	43	30
	%...	6,7	5,5	80	8	6	7	40	5	4	6	6	5,5	5	100	7	8,5	61	9	24
IX	M...	131	130	129	113	112	111	87	86	85	84	83	76	60	59	58	57	52	45	33
	%...	4	5,4	83	2,6	36	1,8	6	3,7	100	42	7,5	15	4	9,7	41	46	[illegible]7,5	19	4

Dans le cas de VIII et IX l'existence d'un pic métastable explique la perte de OR (R = H, Et); le fragment obtenu perd CO pour donner le fragment de masse 84.

TABLEAU III.

Mesure de masses exactes.

	Fragment.	Masse calculée.	Masse mesurée.
I *a*	SC_2H	56,97989	56,97957
	SC_2H_2	57,98772	57,98742
	SNCH	58,98297	58,98295
I *d*	SC_2D	57,98617	57,98573
	SCNH 66 %	58,9829	58,98318
	SC_2DH 34 %	58,9939	58,99317
	SC_2D_2	60,000278	60,000313

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — Les spectres ont été enregistrés sur spectromètre « A. E. I. » M. S. 9. Les échantillons liquides bénéficient de l'introduction chaude et les solides de l'introduction directe.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) T. NAITO, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 6237.
(2) G. M. CLARKE, R. GRIGG et D. H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, (B), 1966, p. 339.

(*Laboratoire de Structure et Réactivité en Série hétérocyclique, associé au C. N. R. S., Département de Chimie organique, Faculté des Sciences, traverse de la Barasse,* 13-*Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône* et *C. S. U.*, 33, *rue Louis-Pasteur,* 84-*Avignon, Vaucluse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude théorique des variations de la susceptibilité des substances ferromagnétiques finement divisées au cours de l'adsorption chimique des gaz.* Note (*) de M. **Guy-Antonin Martin**, présentée par M. Marcel Prettre.

Lorsqu'une substance ferromagnétique est finement divisée, elle peut être superparamagnétique [1]. C'est le cas par exemple de certains catalyseurs de nickel dispersés sur un support [2]. Il est alors possible de relier les variations d'aimantation à faible champ, à la quantité de gaz adsorbée chimiquement à la surface de cette substance. Selwood [3] a proposé une telle relation théorique :

$$\frac{\Delta M}{M} = -\frac{2n'\varepsilon\beta}{I v},$$

où $\Delta M/M$ est la variation relative d'aimantation à faible champ, I l'aimantation spontanée, et v le volume du grain ferromagnétique, constituant un monodomaine de Weiss. ε exprime (en magnétons de Bohr, β) les variations de moment après fixation d'un atome de gaz. n' est le nombre d'atomes adsorbés.

Cette relation reste valable tant que $\Delta M/M$ ne dépasse pas 20 %. Or, dans le cas de la chimisorption de l'hydrogène sur certains catalyseurs nickel sur silice, des variations de l'ordre de 50 % ont été observées [4], d'où la nécessité d'établir une relation plus générale.

Les grains d'une substance superparamagnétique constituent des monodomaines au sens de Weiss, sans interaction entre eux et magnétiquement isotropes. L'aimantation σ est alors liée à la température T et au champ H par la relation de Langevin, $\sigma/\sigma_s = \coth \mu H/kT - kT/\mu H$, où k est la constante de Boltzmann, μ le moment du monodomaine et σ_s l'aimantation à saturation. Aux faibles champs, cette équation peut s'écrire :

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} \simeq \frac{\mu H}{3kT}.$$

Si l'on introduit la susceptibilité spécifique $\chi = (\partial\sigma/\partial H)_{T=C^{te}}$, on a

$$\chi = \frac{\mu\sigma_s}{3kT}.$$

Soit n le nombre de monodomaines, supposés de même taille, contenu dans un gramme de métal, et N le nombre d'atomes dans l'un de ces grains, on a alors, $\sigma_s = n\mu$, et la susceptibilité peut s'écrire

$$\chi = \frac{n}{3kT}\mu^2.$$

Si l'on adsorbe q ml TPN par gramme de métal, et si l'on suppose que leur répartition sur les n grains est homogène, le moment devient

$$\mu' = \mu - \frac{q}{n}\frac{\mathcal{N}}{V}\alpha\beta,$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro, V le volume molaire de gaz (ml TPN), et α le nombre de magnétons de Bohr dont μ varie par fixation d'une molécule de gaz. Appelons χ' la susceptibilité après adsorption, on a alors

$$\sqrt{\frac{\chi'}{\chi}} = \frac{\mu'}{\mu} = 1 - \frac{q}{n}\frac{\mathcal{N}}{V}\frac{\alpha\beta}{\mu}.$$

On peut écrire que $\mu = N\mu_0 = N\nu\beta$, où μ_0 est le moment de l'atome métallique et ν le nombre d'électrons non appariés de la sous-couche d du métal. Par ailleurs, on a $nN = \mathcal{N}/M$, où M est la masse atomique de la substance ferromagnétique; l'expression précédente peut donc s'écrire sous la forme finale suivante :

$$\sqrt{\frac{\chi'}{\chi}} = 1 + aq, \tag{1}$$

$$a = -\frac{M\alpha}{\nu V} = \text{Cte}. \tag{2}$$

La relation (1) montre que pour un état d'adsorption déterminé, la racine carrée de la susceptibilité doit varier linéairement avec la quantité de gaz adsorbée. S'il est possible d'éliminer une partie du gaz chimisorbé, l'isotherme magnétique de désorption doit être confondue avec celle d'adsorption. Lorsque les variations de susceptibilité sont faibles, on peut écrire que $\Delta\chi/\chi = 2aq$. Cette approximation est semblable à la relation de Selwood; toutefois n' a été remplacé par la grandeur macroscopique q, et l'aimantation M par la susceptibilité χ, définie quel que soit le champ.

Un certain nombre de remarques peuvent être faites au sujet de la relation (2); comme on peut le voir dans le tableau, le paramètre a dépend de la nature du métal, et en tenant compte de α, du type de la liaison de chimisorption.

TABLEAU.

Métal.	a (ml^{-1}).
Fe	—0,00 113 α
Co	—0,00 152 α
Ni	—0,00 432 α

Par ailleurs, pour un métal donné et pour une liaison chimique déterminée, a doit être indépendant de la nature du gaz chimisorbé, de la température d'adsorption, et de la surface spécifique du métal.

Il résulte de la relation (1) et des remarques précédentes, que si l'on porte $\sqrt{\chi'/\chi}$ en fonction de q, deux éventualités peuvent se présenter.

L'isotherme magnétique n'est pas une droite. On peut alors affirmer qu'il existe au moins deux états de chimisorption.

La courbe observée est une droite. Pour être certain qu'il lui correspond un seul type d'hydrogène adsorbé, il est utile de montrer que l'isotherme magnétique de désorption est confondue avec celle d'adsorption, et que la pente de la droite, a, est indépendante de la température. Une preuve supplémentaire peut également être obtenue en étudiant l'adsorption sur des échantillons de surfaces spécifiques différentes et en vérifiant que a est invariable. Dans ces conditions, on peut calculer α et en déduire des renseignements intéressants concernant la nature des liaisons formées au cours de la chimisorption.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) E. C. Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), A, 234, 1936, p. 165.
(2) G. A. Martin, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 138.
(3) P. W. Selwood, *Adsorption and collective paramagnetism*, Academic Press, 1962, p. 96.
(4) G. A. Martin, *Thèse*, Lyon, 1966, p. 103.

(*C. N. R. S., Institut de Recherches sur la Catalyse,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

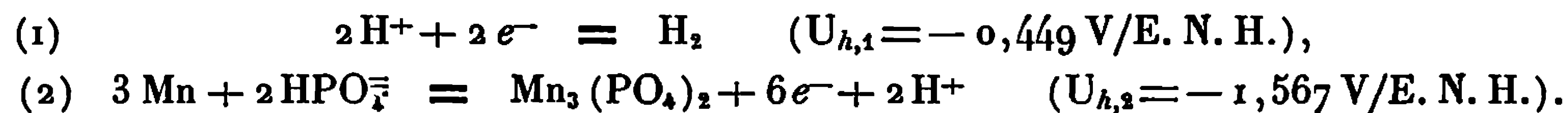
ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du mécanisme de la corrosion idiomorphique du manganèse en milieu phosphorique.* Note (*) de MM. **Arturo Melendez** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La courbe de polarisation sur l'électrode de manganèse plongée dans une solution de phosphate de sodium dégazée, nous a permis de mettre en évidence deux domaines de passivation dus à $Mn_3(PO_4)_2.nH_2O$ et γ-MnO_2.

Cette étude a été réalisée par le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique à vitesse constante, dans une solution de H_3PO_4 (0,5 M) et NaOH à 25°C et à pH 7,6; cette solution a été soigneusement purifiée de toute trace d'oxygène.

Nous avons utilisé un montage classique, mais en imposant une fréquence de vibration à l'électrode de mesure de 50 p/s. La vitesse de programme du potentiostat est réglée à 30 mV/mn, pour éviter la formation dé produits de corrosion en grande quantité. Les courbes ainsi obtenues présentent l'allure donnée sur la figure.

Le potentiel mixte d'équilibre ou potentiel de corrosion, a été établi après une pré-électrolyse cathodique à 50 μA/cm² pendant 24 h. Il a une valeur de —0,975 V/E. N. H. Il correspond à la somme de deux réactions électrochimiques antagonistes qui sont les suivantes :



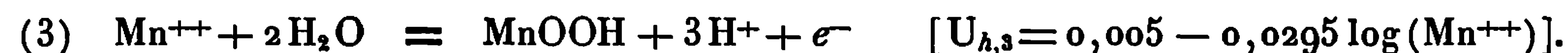
(1) $$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad (U_{h,1} = -0,449 \text{ V/E. N. H.}),$$

(2) $$3Mn + 2HPO_4^{=} = Mn_3(PO_4)_2 + 6e^- + 2H^+ \qquad (U_{h,2} = -1,567 \text{ V/E. N. H.}).$$

Quand ce potentiel mixte d'équilibre s'établit, l'électrode de manganèse se couvre d'un film et on est en droit de penser qu'il est du phosphate de Mn (II) conformément à la réaction (2).

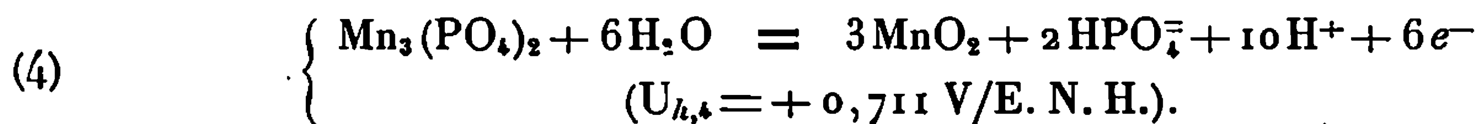
D'autre part, comme le potentiel de corrosion augmente quand l'agitation cesse, et qu'il y a courant limite dans la zone anodique de la courbe de polarisation (*fig.* 1), on est très certainement en présence d'une polarisation de concentration qui agit sur la réaction anodique. Le courant limite de diffusion observé est déterminé par le processus de diffusion des ions Mn^{++} dans les pores du film.

A partir de + 0,125 V/E.N. H., quand on trace la courbe de polarisation dans le sens des potentiels négatifs vers les potentiels positifs, le courant i augmente et la courbe prend une allure logarithmique, due probablement à la réaction (3) qui peut avoir lieu à travers la couche de phosphate de Mn (II) :



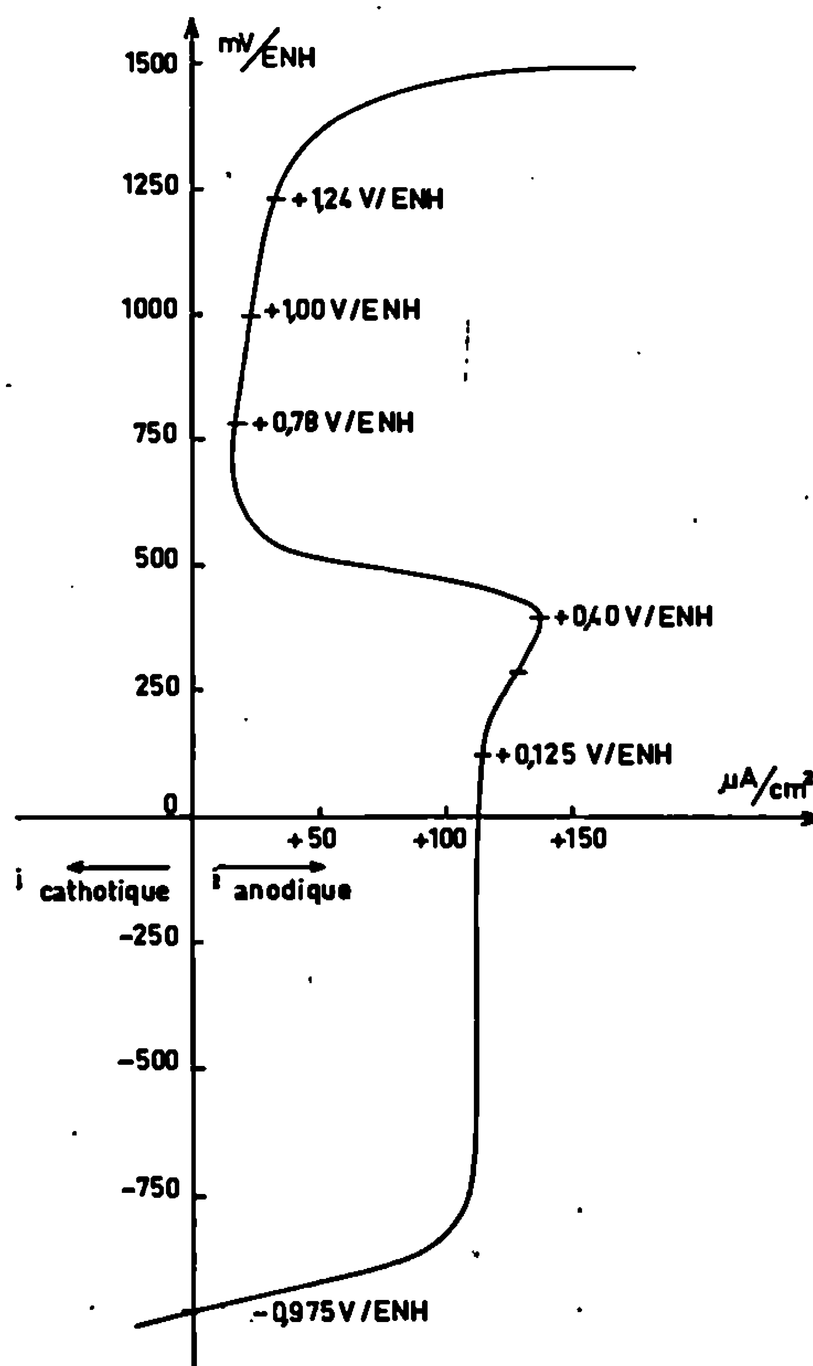
(3) $$Mn^{++} + 2H_2O = MnOOH + 3H^+ + e^- \qquad [U_{h,3} = 0,005 - 0,0295 \log(Mn^{++})].$$

A partir de + 0,290 V/E. N. H. la courbe n'est plus logarithmique et ceci est dû à la réaction de la formation d'une couche protectrice d'oxyde selon la réaction (4) :



$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} Mn_3(PO_4)_2 + 6H_2O = 3MnO_2 + 2HPO_4^{=} + 10H^+ + 6e^- \\ \qquad (U_{h,4} = +0,711 \text{ V/E. N. H.}). \end{array} \right.$$

La valeur du potentiel d'équilibre de cette réaction thermodynamique est assez élevée par rapport à la valeur expérimentale de + 0,290 V/E. N. H.



Courbe de polarisation du manganèse
en milieu H_3PO_4.0,5 M + NaOH à pH 7,6.
Vitesse de balayage : 30 mV/mn.

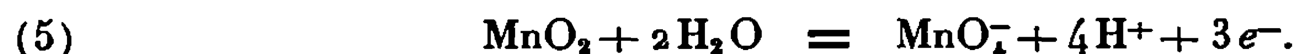
Nous pensons que ceci est dû au fait que d'autres composés Mn-P sont susceptibles de se former, mais nous n'avons pas trouvé de données thermodynamiques relatives à ces composés. Nous avons donc considéré seulement le phosphate de Mn (II) anhydre, formé par voie sèche, c'est-à-dire par déshydratation, à température convenable, des sels hydratés et non par voie humide. Nous trouvons plus normal cependant de considérer que l'évolution du métal dans un milieu aqueux ne pouvait conduire qu'à des composés hydratés. Or, à notre connaissance, ces phosphates hydratés

sont, soit $Mn_3(PO_4)_2.7H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2.5H_2O$ ou $Mn_3(PO_4)_2.3H_2O$ ([1]) pour lesquels il n'existe pas de données thermodynamiques.

A partir de + 0,400 V/E. N. H. la courbe atteint le potentiel de passivation. Quand le potentiel varie jusqu'à des valeurs plus positives que + 0,400 V/E. N. H. on note un courant résiduel réactionnel i_r de 18 μA/cm².

Vers + 0,780 V/E. N. H. le courant augmente par suite du dégagement d'oxygène sur l'électrode. Au commencement, ce dégagement est plus lent que celui auquel on peut s'attendre; on est donc conduit à admettre la possibilité d'absorption d'oxygène sur le manganèse ([2]). Le mécanisme d'adsorption reste encore incertain, mais il nous semble possible d'envisager, soit une adsorption par le métal, soit l'adsorption par une variété non stœchiométrique d'un oxyde de manganèse.

A partir de + 1,000 V/E. N. H., la pente de la courbe augmente par la formation des ions MnO_4^- d'après (5) :



$$(5) \qquad MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-.$$

A partir de + 1,240 V/E. N. H., la courbe $U_h = f(i)$ croît rapidement, ce qui indique que la désorption anodique d'oxygène se produit ([3]), accompagnée d'une corrosion anodique avec formation des ions MnO_4^-.

Ainsi nous avons mis en évidence le phénomène de passivation de manganèse à partir de la formation de phosphates et le phénomène de production d'oxygène sur ce même métal. Ces deux résultats nous paraissent intéressants pour la protection du métal, ou éventuellement pour former des oxydes susceptibles de réduction et oxydation, ce qui pourrait être applicable à certains types d'électrodes dans des cellules électrochimiques de type particulier.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

([1]) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1960.

([2]) S. Raviv, E. Rabinovitz et S. Malkiely, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 63, n° 1, 1966, p. 90.

([3]) S. Raviv et I. Gabriel, *Métaux, Corrosion-Industrie*, 41, 1966, p. 488.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps Solide, Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude potentiostatique de l'impédance de l'anode de magnésium en milieu perchlorate.* Note (*) de M. **Georges-Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

On a mesuré l'impédance de l'anode de magnésium dans des solutions de perchlorate de magnésium entre + 0,65 et — 1,35 V par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène. Les résultats obtenus permettent de fournir une explication qualitative à la forme des courbes de réponse aux impulsions électriques.

En solution aqueuse l'électrode de magnésium prend spontanément un potentiel de repos E_R plus anodique que le potentiel thermodynamique du couple Mg/Mg^{+2} auquel on pourrait s'attendre. A des potentiels E encore plus anodiques, l'électrode présente un courant total anodique, avec dégagement d'hydrogène. Dans certains cas le passage d'un potentiel E_i à un potentiel plus anodique E_f s'accompagne d'un phénomène transitoire de longue durée pendant lequel le courant présente un minimum (1).

La densité du courant étant élevée, et s'accompagnant d'un dégagement important d'hydrogène et d'une corrosion très rapide, les mesures sont relativement peu précises, et l'on observe une grande dispersion des résultats. Pour obtenir les valeurs de l'impédance de l'électrode nous avons utilisé la réponse à des impulsions anodiques de faible amplitude, superposées au potentiel continu.

Les mesures ont été effectuées sur des électrodes de magnésium pur, dans des solutions 2 N de perchlorate de magnésium. La commande du potentiostat rapide était réalisée à l'aide du système de référence à deux électrodes (2).

La réponse en courant à l'impulsion potentiostatique peut être analysée à l'aide d'un circuit représentatif de l'électrode constitué d'une résistance R_E (résistance d'électrolyte) en série avec une impédance composée d'une capacité C_Z et d'une résistance R_Z en parallèle. Ici R_E vaut 0,8 Ω pour une électrode de 1 cm² et E_R est égal à — 1,32 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Sur la figure 1, les valeurs moyennes obtenues pour R_Z et C_Z sont présentées en fonction du potentiel imposé. Pour des potentiels moins anodiques que — 0,80 V, les mesures directes de C_Z et R_Z sont rendues impossibles par la présence du phénomène transitoire de longue durée signalé précédemment et la forme des courbes ne peut s'expliquer qu'en supposant les éléments du circuit représentatif variables dans le temps. Toutefois, pour les valeurs de E proche de E_R la mesure est de nouveau possible.

On constate que pour des potentiels supérieurs à — 0,10 V, Z est pratiquement constant et très faible. Pour des potentiels inférieurs à — 0,10 V, Z augmente très rapidement et les mesures que l'on peut faire pour des valeurs de E proche de E_R montrent que R_Z tend vers l'infini alors que C_Z tend vers une valeur de l'ordre de 20 $\mu F/cm^2$.

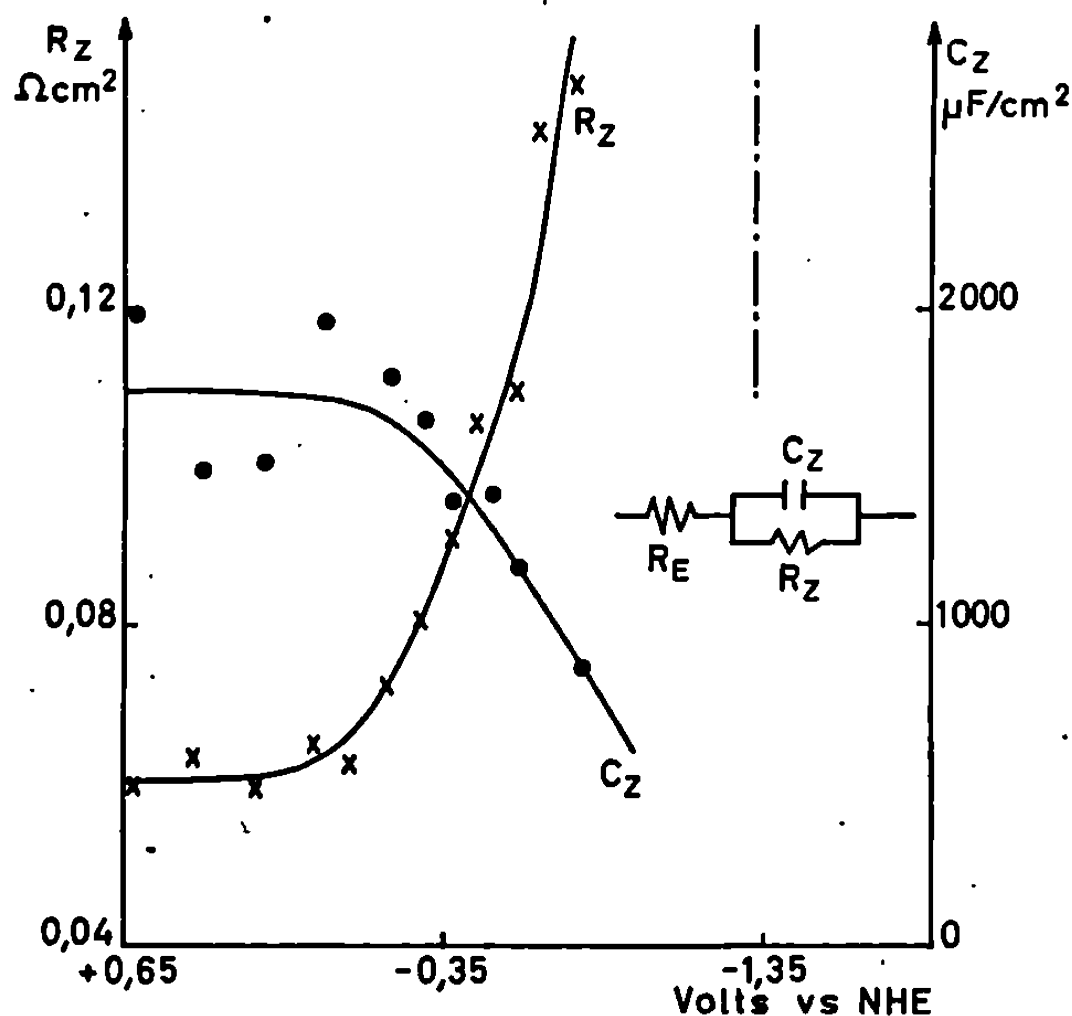


Fig. 1.

Ces constatations nous permettent de fournir une explication à la forme des régimes transitoires observés expérimentalement. En effet, si nous considérons les valeurs de R_Z et C_Z correspondant au potentiel initial de l'impulsion, la réponse en courant du circuit représentatif considéré, à l'impulsion d'amplitude ΔV, sera donnée par la courbe 2 (*fig.* 2). ΔV étant positif, les valeurs de R_Z et de $1/C_Z$, au potentiel final, seront plus faibles que les valeurs initiales. En considérant ces valeurs nous obtiendrons la courbe 1 (*fig.* 2), qui serait observée si la valeur finale de l'impédance était obtenue instantanément. Si nous supposons que l'évolution de l'électrode est lente, la courbe obtenue sera intermédiaire entre les deux courbes, ce qui est observé expérimentalement. Si l'évolution de l'électrode est extrêmement lente, les valeurs initiales des éléments se conserveront suffisamment longtemps pour obtenir la courbe 2 complète et l'analyse de cette courbe pourra fournir des valeurs R_Z et C_Z. C'est ce qui se produit lorsque E est voisin de E_R.

Les valeurs mesurées pour la partie imaginaire de l'impédance indique nettement que le mécanisme à l'électrode est complexe. Ces valeurs ne peuvent représenter une double couche mais doivent être associées à

l'existence d'une étape hétérogène qui pourrait intervenir dans la constitution de la couche superficielle, formée lors du passage d'un courant anodique. La nature chimique et la composition de cette couche, constituée par au moins une phase solide et possédant des propriétés réductrices très marquées, n'a pas encore été définitivement établie, l'étude *in situ* ayant été

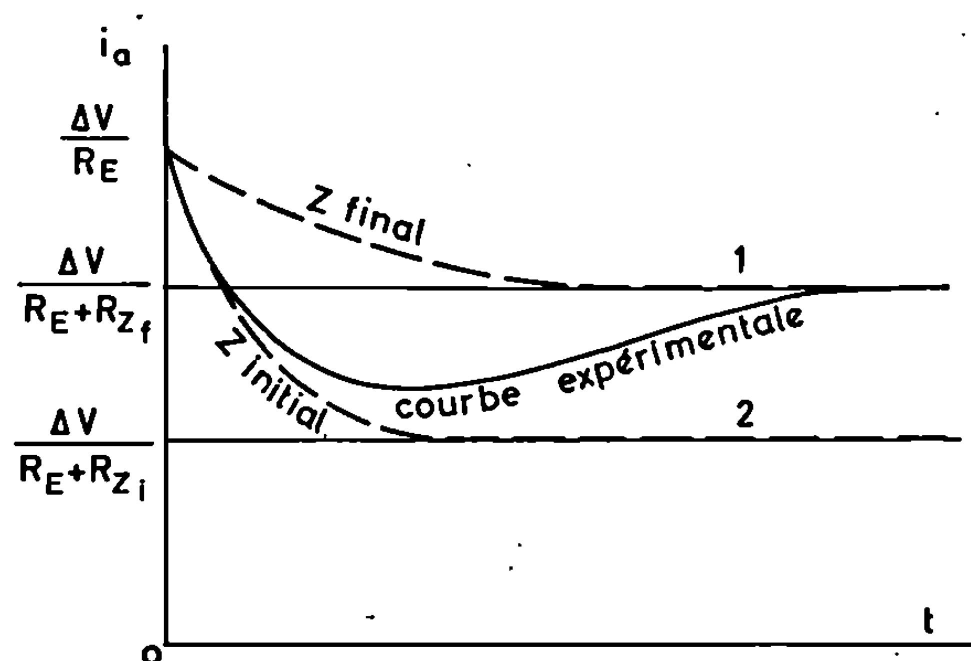


Fig. 2.

pratiquement impossible jusqu'à présent. L'examen optique de cette couche et l'étude de la cinétique de formation et de dissolution du film d'hydroxyde devrait pouvoir apporter d'autres informations sur les mécanismes à l'électrode.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) R. C. Kirk et A. B. Fry, *J. Electrochem. Soc.*, 94, 1948, p. 277.
(2) C. C. Hermann, G. G. Perrault et A. A. Pilla, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 1173.

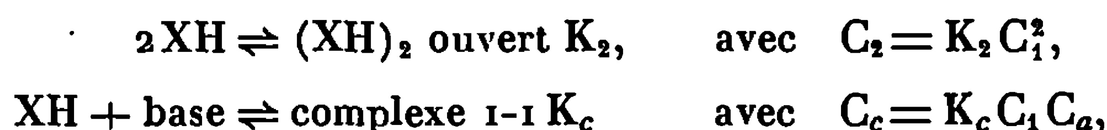
(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,* 92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Méthode de détermination par spectroscopie infrarouge de constantes d'association de complexes « donneur-accepteur » de protons.* Note (*) de M. **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette méthode est basée sur les mesures quantitatives faites par spectroscopie d'absorption infrarouge en solution diluée dans un milieu apolaire. Il est tenu compte des autoassociations des donneurs de protons quand elles interviennent.

Cette méthode est compétitive avec d'autres déjà proposées [1]; elle permet de déterminer les constantes d'équilibre avec une bonne précision.

Nous avons déjà publié une méthode de détermination des constantes d'autoassociation de donneur de protons [2] lorsque le dimère ou les polymères possèdent une structure ouverte (cas des alcynes-1). En présence d'un donneur (XH) et d'un accepteur de protons conduisant à la formation de dimères ouverts et de complexes donneur-accepteur du type 1-1 (cas des alcynes-1 en présence de bases en solutions très diluées) on a les équilibres suivants :



$$2\,XH \rightleftharpoons (XH)_2 \text{ ouvert } K_2, \qquad \text{avec} \quad C_2 = K_2 C_1^2,$$
$$XH + \text{base} \rightleftharpoons \text{complexe 1-1 } K_c \qquad \text{avec} \quad C_c = K_c C_1 C_a,$$

C_a, concentration molaire vraie en accepteur à l'équilibre;
C_c, concentration molaire en complexe à l'équilibre;
C_1, C_2, concentration molaire en monomère et dimère à l'équilibre.

Si C_T est la concentration molaire totale en accepteur on peut écrire

$$C_t = C_l + C_p + C_c, \qquad \text{avec} \quad C_l = C_1 + C_2 = C_1 + K_2 C_1^2,$$
$$C_T = C_a + C_c, \qquad \text{avec} \quad C_p = \quad C_2 = K_2 C_1^2,$$

avec :

C_l, concentration molaire en vibrateur X-H libre;
C_p, concentration molaire en vibrateur X-H perturbée (par autoassociation), d'où

$$C_t = C_1 + 2 K_2 C_1^2 + K_c C_1 C_2,$$
$$C_T = C_a (1 + K_c C_1).$$

Ces deux relations définissent implicitement C_1 et C_a en fonction de C_t et C_T. Les expressions de C_1 et C_a doivent être de la forme

$$C_1 = \alpha C_t + \beta C_t^2 + \gamma C_t^3 + \ldots,$$
$$C_a = C_T \ + a C_T + b C_t^2 + c C_t^3 + \ldots.$$

Par identification, on trouve les valeurs des coefficients α, β, ... et a, b, ... qui donnent C_l, C_p et C_c en fonction de C_t et C_T,

$$\begin{aligned} C_l &= \alpha C_t + (\beta + K_2\alpha^2) C_t^2 + (\gamma + 2K_2\alpha\beta) C_t^3 + \ldots, \\ C_p &= K_2\alpha^2 C_t^2 + 2K_2\alpha\beta C_t^3 + \ldots, \\ C_c &= (1-\alpha) C_t - (\beta - 2K_2\alpha^2) C_t^2 - (\gamma + 4K_2\alpha\beta) C_t^3 + \ldots. \end{aligned}$$

Par ailleurs, on a de façon générale, quel que soit ν

$$A_t(\nu) - A_0(\nu) = A_l(\nu) + A_p(\nu) + A_c(\nu),$$

ou encore

$$\frac{A_t(\nu) - A_0(\nu)}{d} = \varepsilon_l(\nu) C_l + \varepsilon_p(\nu) C_p + \varepsilon_c(\nu) C_c,$$

$A_t(\nu)$, absorbance totale à la fréquence ν;
$A_0(\nu)$, absorbance parasite à la fréquence ν;
$A_l(\nu)$, $A_p(\nu)$, $A_c(\nu)$, absorbance due au vibrateur libre, perturbé ou associé à la fréquence ν;
$\varepsilon_l(\nu)$, $\varepsilon_p(\nu)$, $\varepsilon_c(\nu)$, coefficient molaire d'extinction correspondant au vibrateur libre, perturbé ou associé.

Tenant compte des expressions obtenues ci-dessus pour C_l, C_p et C_c en fonction de C_T et C_t, on a finalement

$$(1)\quad \frac{A_l(\nu)}{d.C_t} = \varepsilon_l(\nu)\left[\frac{1}{1+K_cC_T} + \frac{K_cC_T(K_2+K_c) - K_2}{(1+K_cC_T)^3} C_t - \frac{K_c^3C_T(1-K_cC_T) - 2K_2(2K_2 - 2K_2K_cC_T - 3K_c^2C_T + K_c^3C_T^2)}{(1+K_cC_T)^5} C_t^2 + \ldots\right];$$

$$(2)\quad \frac{A_p(\nu)}{dC_t} = \varepsilon_p(\nu)\left[\frac{K_2(1+K_cC_T)}{(1+K_cC_T)^3} C_t + \frac{2K_2(1+K_cC_T)(K_c^2C_T - 2K_2)}{(1+K_cC_T)^5} C_t^2 + \ldots\right];$$

$$(3)\quad \frac{A_c(\nu)}{d.C_t} = \varepsilon_c(\nu)\left[\frac{K_cC_T}{1+K_cC_T} - \frac{K_cC_T(2K_2+K_c)}{(1+K_cC_T)^3} C_t - \frac{K_cC_T}{(1+K_cC_T)^5}[K_c^2(1-K_cC_T) + 4K_2(K_c - K_c^2C_T + 2K_2)] C_t^2 + \ldots\right].$$

Ces relations sont absolument générales : On retrouve en particulier la formule de la publication précédente ([2]) pour $C_T = 0$ (c'est-à-dire en absence d'accepteur). Si l'autoassociation est faible ou nulle, il suffit d'écrire $K_2 = 0$.

Si l'on trace la courbe $A_l(\nu)/d.C_t$ en fonction de C_t pour C_T constante et $\nu = \nu_l$, et si on l'extrapole jusqu'à $C_t = 0$, l'ordonnée à l'origine est

$$a_1 = \varepsilon_l(\nu_l)\frac{1}{1+K_cC_T}.$$

La pente à l'origine :

$$P_1 = \varepsilon_l(\nu_l)\frac{K_cC_T(K_2+K_c) - K_2}{(1+K_cC_T)^3}.$$

En pratique, pour avoir une précision suffisante on appliquera la relation (1) pour ν_l égal à la fréquence du maximum d'absorption du vibrateur libre.

De même, si l'on trace la courbe $A_c(\nu)/d.C_l$ en fonction de C_l pour C_T constante et $\nu = \nu_c$ et si on l'extrapole jusqu'à $C_l = 0$, l'ordonnée à l'origine est

$$a_3 = \varepsilon_c(\nu_c)\frac{K_c C_T}{1 + K_c C_T},$$

la pente à l'origine :

$$p_3 = -\varepsilon_c(\nu_c)\frac{K_c C_T(2K_2 + K_c)}{(1 + K_c C_T)^3}.$$

Ici encore, pour avoir une précision suffisante, on appliquera la relation (3) pour ν_c égal à la fréquence du maximum d'absorption du vibrateur engagé dans la formation du complexe d'association avec l'accepteur.

La détermination, sur les courbes extrapolées, de a_1, p_1, a_3 et p_3 permet théoriquement de calculer les quatre quantités :

$$\varepsilon_l(\nu_l),\quad \varepsilon_c(\nu_c),\quad K_2 \quad \text{et} \quad K_c.$$

En général, on fera au préalable l'étude de l'autoassociation seule, d'où les valeurs de $\varepsilon_l(\nu_l)$ et K_2. Si l'on admet que K_2 varie peu par l'introduction d'une faible quantité d'accepteur de protons la connaissance de a_1 et p_1 permet de calculer K_c à partir de P_1/a_1.

CONCLUSION. — Cette méthode maintes fois utilisée au laboratoire, a donné d'excellents résultats en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs (3).

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) H. A. BENESI et J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2703. — J. A. A. KETELAAR, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1952, p. 1104. — R. LORD, B. NOLIN et H. STIDHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1365. — G. HUGGINS et G. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 896. — J. M. CORKILL, R. FOSTER et D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1202. — R. L. SCOTT, *Rec. Trav. Chim.*, 75, 1956, p. 789. — R. E. MERRIFIELD et W. D. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1958, p. 2778. — P. PINEAU, N. FUSON et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 456 et 464. — N. J. ROSE et R. S. DRAGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6138. — E. D. BECKER, *Spect. Acta*, 17, 1961, p. 436. P. PINEAU, *Thèse*, Bordeaux, 1961. — T. GRAMSTAD, *Spect. Acta*, 19, 1963, p. 1363. — PHAM VAN HUONG et J. LASCOMBE, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 892. — F. et H. ROSSOTTI, *The determination of stability constants*, 1961.

(2) B. WOJTKOWIAK, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5383.

(3) B. WOJTKOWIAK, *Thèse*, Caen, 1961. — PHAM VAN HUONG, *Thèse*, Bordeaux, 1963.

(*Laboratoire de Spectrochimie, Faculté des Sciences de Nantes, 38, boulevard Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Comportement de l'acier doux sous contrainte en présence d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Jacques Galland**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Le comportement d'un acier doux soumis simultanément à une contrainte uniaxiale de traction et une hydrogénation cathodique permet de mettre en évidence un passage du domaine élastique au domaine plastique sous l'effet de l'hydrogène récemment introduit dans le métal. Dans le domaine élastique la quantité d'hydrogène introduite dans ce dernier diminue lorsque la contrainte augmente; cette variation est en sens contraire dans le domaine plastique.

La présence simultanée d'une contrainte mécanique et d'hydrogène est d'une importance très grande vis-à-vis de la susceptibilité des aciers à la fragilisation et à la rupture différée. Nous avons étudié l'influence de la variation du taux de contrainte en fonction d'une hydrogénation croissante, effectuée par électrolyse, du métal.

Pour cette étude, nous avons utilisé un acier doux de composition suivante :

C.........	0,12 %	Si.......	0,19 %	S........	0,024 %
Mn.......	0,40 »	P.......	0,025 »	Ni.......	0,11 »

Cet acier est initialement recuit sous vide à 900°. Il présente alors une limite élastique supérieure de 43 kg/mm² et une limite élastique inférieure égale à 27 kg/mm², soit un intervalle de niveaux de contrainte suffisant pour envisager une étude de rupture différée, en observant la transition du domaine élastique au domaine plastique au cours de l'expérience.

Étude de la transition élastique-plastique. — Les essais sont effectués sur une machine de traction (charge maximale : 5 t), permettant de programmer la charge et de la maintenir entre deux limites imposées ($\Delta\sigma = 1$ kg/mm²), en laissant la contrainte exercée sur le métal évoluer librement après chaque mouvement de la traverse mobile. La vitesse de déformation imposée pour obtenir la compensation de contrainte est très lente ($2.10^{-5}\,s^{-1}$). Nous avons également effectué des essais, soit en programmant systématiquement la charge entre les deux valeurs imposées, soit en effectuant un essai statique à déformation donnée. Les résultats observés relatifs au passage du domaine élastique au domaine plastique ont été identiques pour les différents processus expérimentaux (*fig.* 1).

Le chargement en hydrogène débute en même temps que commence la mise sous contrainte. Les électrolyses ont lieu en milieu acide, en présence d'acide chlorhydrique et d'hydrazine, avec une densité de cou-

rant de 10 mA/cm² et à la température de 23° [1]. Nous appliquons dans tous les cas à l'acier une contrainte inférieure à la limite élastique supérieure de façon à rester initialement dans le domaine d'élasticité du métal.

Il apparaît initialement une augmentation spontanée de la contrainte en fonction d'une introduction croissante d'hydrogène. Si l'on admet qu'au début de l'expérience le métal est sous contrainte uniaxiale σ_1, en l'absence d'hydrogène, en appliquant les théories de l'élasticité on peut écrire la déformation sous la forme

(1) $$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E}$$ (E, module d'élasticité).

L'introduction d'hydrogène dans le métal crée des contraintes supplémentaires que l'on peut considérer, en première approximation, comme triaxiales égales.

Pour une même déformation, on peut écrire :

(2) $$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma'_2 + \sigma'_3)$$ (ν, coefficient de Poisson),

avec $\sigma'_2 = \sigma'_3 > 0$ contraintes principales de la section droite de l'éprouvette.

La nouvelle contrainte axiale prend la forme

$$\sigma'_1 = \sigma_n + \sigma'_2,$$

σ'_2 représentant la contrainte axiale due à l'hydrogène et σ_n la nouvelle contrainte axiale imposée par la machine de traction.

En comparant les équations (1) et (2) on obtient $\sigma'_1 = \sigma_1 + 2\nu\sigma'_2$.

Il apparaît donc une augmentation de la contrainte dans la direction de l'effort imposé sous l'effet de l'hydrogène, tant que le métal reste dans le domaine élastique.

Par ailleurs, on a $\sigma_n = \sigma_1 - (1 - 2\nu)\sigma'_2$.

La contrainte σ_n imposée par la machine diminue donc au fur et à mesure de l'hydrogénation. Étant donné que la valeur de la contrainte axiale doit rester imposée au voisinage de σ_1 ($\Delta\sigma = 1$ kg/mm²), cela se traduit par une variation de l'allongement ε_1, c'est-à-dire une remontée de la traverse mobile (*cf.* décrochements, *fig.* 1).

Après un certain temps d'électrolyse, fonction de la charge appliquée, le niveau de contrainte exercé sur l'éprouvette s'effondre brutalement et atteint la valeur de la limite élastique inférieure. La régulation de contrainte n'a pas le temps de compenser instantanément cette variation par suite de la très faible vitesse de déformation utilisée. Néanmoins la régulation permet, après un certain temps fonction de la charge imposée (5 à 30 mn) de rétablir les conditions initiales de contrainte de l'essai de rupture

différée. Pendant un certain temps, on observe encore des cycles de charge par suite de la déformation plastique de l'éprouvette. Ensuite se manifeste une bonne stabilisation de la charge due à la consolidation du métal, puis ultérieurement il se produit de nouveaux cycles traduisant une nouvelle déformation de l'éprouvette, peu de temps avant la rupture.

Si là contrainte réalisée est inférieure à la limite élastique inférieure, le premier phénomène ne peut évidemment pas être mis en évidence,

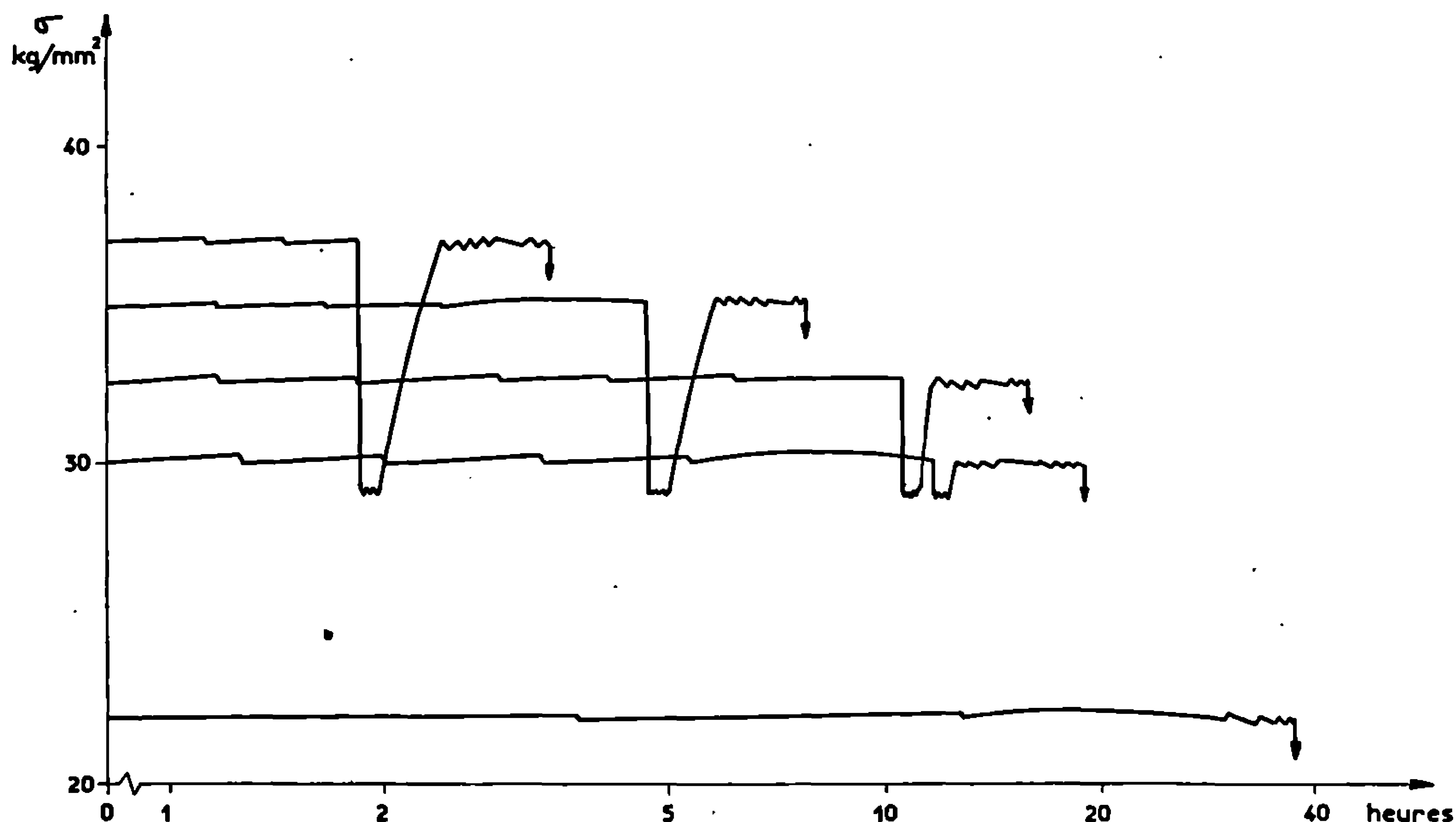


Fig. 1. — Passage du domaine élastique au domaine plastique au cours d'essais de rupture différée.

pH = 1; i_d = 10 mA/cm².

mais on peut cependant obtenir la déformation finale de l'éprouvette avant la rupture différée, bien que tout l'essai se soit déroulé dans le domaine élastique, à condition que cette contrainte soit supérieure à la limite de fatigue statique du matériau.

Par ailleurs, lorsque cette contrainte se rapproche trop de la limite élastique supérieure, il intervient une certaine dispersion dans les résultats expérimentaux. En effet, la valeur du pic d'élasticité n'est pas toujours parfaitement constante, et la contrainte, exprimée en pourcentage de la limite élastique supérieure, est d'autant plus reproductible que l'on s'éloigne de la valeur théorique de la limite élastique supérieure.

Le passage observé du domaine élastique au domaine plastique de l'éprouvette mise sous contrainte est effectivement dû à l'hydrogène et non pas à un phénomène de vieillissement sous contrainte, car nous ne l'avons jamais observé en l'absence de chargement cathodique, quelle que

soit la contrainte effective. Par ailleurs, si l'on relève la variation du potentiel au cours de l'électrolyse en fonction du temps, on ne note pas de variation sensible de potentiel lors de la transition élastique-plastique, ce phénomène étant de nature volumique et non superficielle.

Il semble généralement admis que l'introduction d'hydrogène dans un acier doux diminue la limite élastique supérieure. C'est pourquoi nous observons le passage du domaine élastique au domaine plastique au cours de l'essai de mise sous contrainte lorsque la limite élastique supérieure,

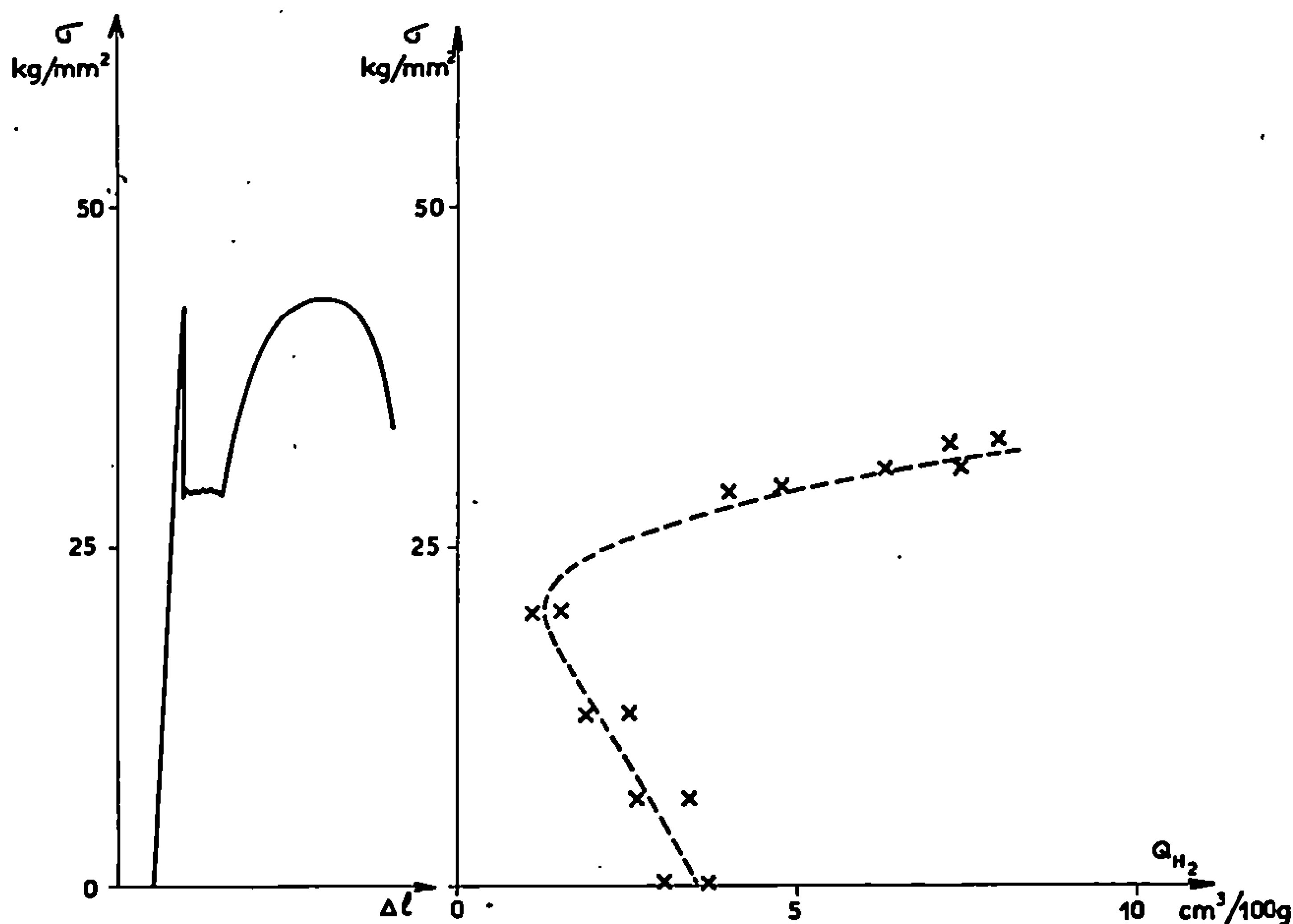


Fig. 2. — Variation de Q_{H_2} en fonction de la contrainte appliquée.
pH = 1; i_d = 10 mA/cm²; $t_{él}$ = 24 h.

diminuant constamment par suite de l'introduction croissante de l'hydrogène dans le métal, atteint la valeur de la contrainte imposée.

Différentes explications de ce phénomène ont été proposées, toujours fondées sur le désancrage et le déplacement des dislocations sous l'effet de la contrainte imposée. On pense généralement ([2]) que l'introduction de l'hydrogène conduit à partir d'une certaine concentration locale, fonction de la contrainte imposée, à la formation de zones déformées plastiquement, ce qui crée un grand nombre de dislocations libres, indépendantes des dislocations initialement présentes dans le métal et ancrées par des atomes interstitiels. Ce sont les dislocations libres qui sont responsables de la déformation plastique et elles ne nécessitent ici aucune énergie de désancrage, par conséquent il n'y a plus apparition de la limite élastique supérieure, correspondant à l'énergie de désancrage des dislocations.

DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ D'HYDROGÈNE ABSORBÉ. — Différents chercheurs [3] ont montré que la mise sous contrainte ne modifiait pas le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer ou l'acier doux, mais favorisait une augmentation de la teneur à saturation en hydrogène. Par contre, ils n'ont pas étudié l'influence éventuelle d'un passage du domaine élastique au domaine plastique au cours de l'essai d'hydrogénation.

Pour notre part nous avons effectué le dosage de l'hydrogène absorbé par électrolyse au cours de la mise sous contrainte pour des durées de chargement identiques (24 h) par dégazage sous vide à 600°. Nous observons une diminution de la teneur en hydrogène quand le taux de contrainte augmente, tant qu'elle reste inférieure à la limite élastique inférieure. Pour des valeurs supérieures, il y a par contre augmentation de la teneur en hydrogène (*fig.* 2).

Dans le premier cas, on peut penser que la contrainte appliquée diminue le taux de recouvrement θ de la surface en hydrogène. En effet, en se plaçant dans les conditions de l'isotherme de Langmuir, on peut écrire

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k \exp\left[\frac{W}{RT}\right].$$

Quand on place le métal sous contrainte, on communique à sa surface une certaine énergie ΔW_s qui vient en diminution de l'énergie d'activation de l'adsorption correspondante W'.

D'où

$$W' = W - \Delta W_s.$$

Soit, θ' étant le nouveau taux de recouvrement :

$$\frac{\theta'}{1-\theta'} = k \exp\left[\frac{W'}{RT}\right].$$

Le coefficient k est identique dans les deux expressions, car il est indépendant du métal et caractérise la concentration en hydrogène dans l'électrolyte au voisinage de la surface.

Formons le rapport

$$\frac{\theta}{1-\theta} : \frac{\theta'}{1-\theta'} = \exp\left[\frac{W-W'}{RT}\right] \Rightarrow W - W' = \Delta W_s > 0.$$

D'où

$$\frac{\theta}{1-\theta} > \frac{\theta'}{1-\theta'} \Rightarrow \theta > \theta'.$$

Si l'on utilise l'isotherme de Temkin les conclusions sont identiques.

Le taux de recouvrement est plus important en l'absence de contrainte que sous contrainte, donc la concentration superficielle diminue quand la contrainte augmente, ce qui explique la baisse de teneur en hydrogène.

Par contre, s'il y a passage dans le domaine plastique au cours de l'essai, cela se traduit par un écrouissage. Les dislocations en mouvement balayent de l'hydrogène dans le réseau (4) et augmentent des possibilités de localisation de celui-ci au sein du métal.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) J. Galland, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 571.

(2) J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 63, 1966, p. 909.

(3) W. Beck, J. O. M. Bockris, J. Mc Brun et L. Nanis, *Proc. Roy. Soc.*, A, 290, 1966, p. 220.

(4) P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1845.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, 75-Paris, 3e et Institut de Recherches de la Sidérurgie, 78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Croissance des cristaux et recristallisation induite par déformation.* Note (*) de MM. **Jean Calvet**, **Henry Martinod** et Mme **Christiane Renon**, présentée par M. Robert Legendre.

On montre que la croissance moyenne des cristaux est toujours ralentie en fonction de la déformation préalable. Le mouvement plus réduit des interfaces effaçant moins les différences d'écrouissage qui subsistent de part et d'autre des limites après polygonisation, la recristallisation induite apparaît ensuite d'autant plus tôt et se développe d'autant plus vite que la déformation était plus importante.

Dans l'aluminium pur polycristallin faiblement déformé Beck et Sperry ([1]) ont les premiers clairement défini le mécanisme de la recristallisation induite par déformation. Le phénomène a été ensuite beaucoup étudié surtout dans les alliages Fe-Si, par exemple par Aust et Dunn ([2]).

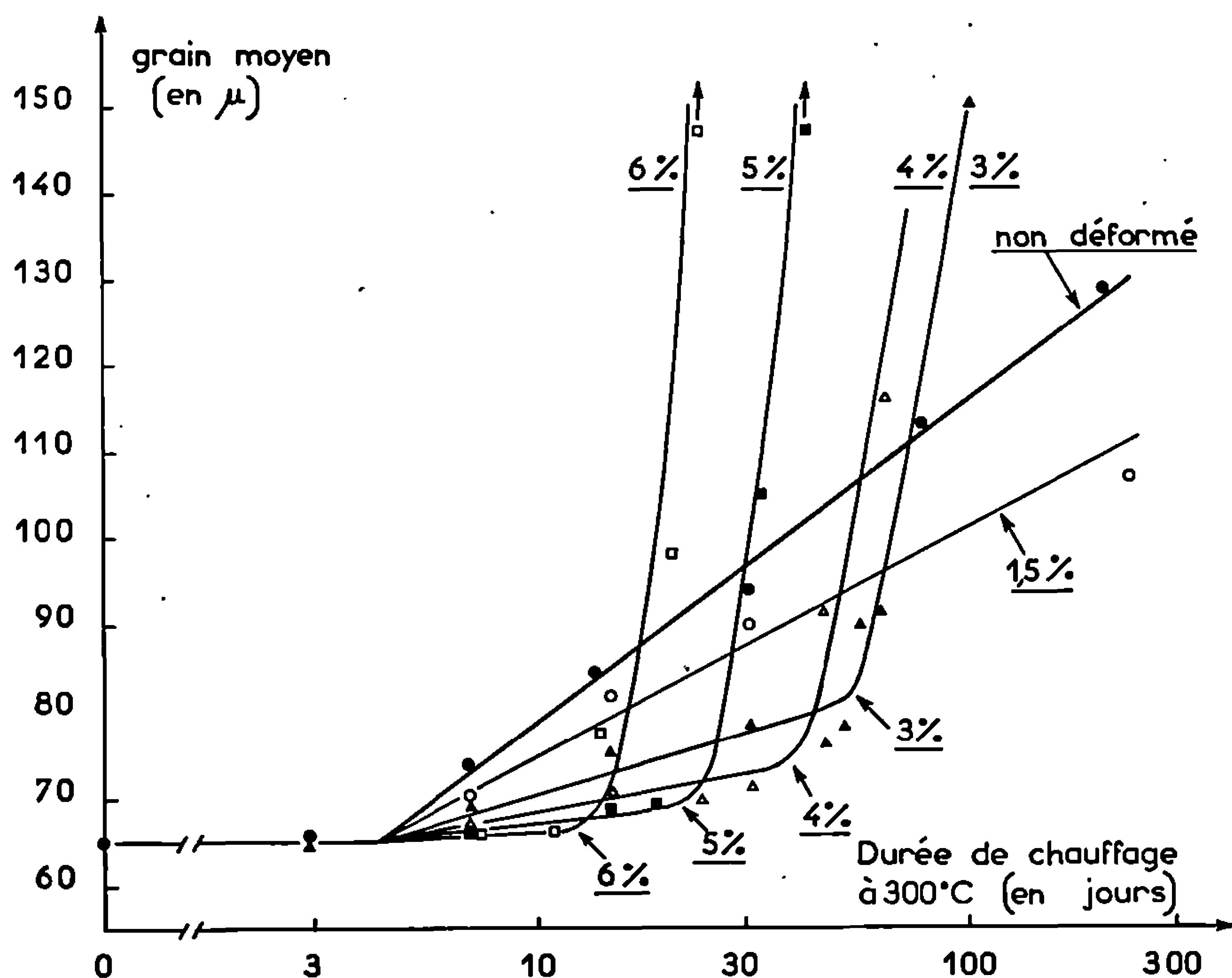


Fig. 1. — Influence de la déformation préalable sur la croissance du grain de l'aluminium raffiné.

Toujours dans l'aluminium pur, Urie et Wain ([3]) ont bien mis en évidence, par des mesures directes, la grande inégalité de déformation locale qui existe, à leur voisinage immédiat, de part et d'autre de certaines limites. La différence pouvant être de même sens tout au long d'une limite, on comprend pourquoi une interface privilégiée se déplace toute entière dans la même direction.

Notre attention s'est portée sur ce qui se passe avant le début, souvent tardif, de la recristallisation induite. Dans la métallurgie de l'aluminium et de ses alliages nous avons observé d'une façon constante que le grossissement des grains conserve d'abord le caractère d'une croissance statistiquement régulière qu'il a dans le métal non déformé, mais que la vitesse de croissance est diminuée d'autant plus que la déformation préalable a été plus grande.

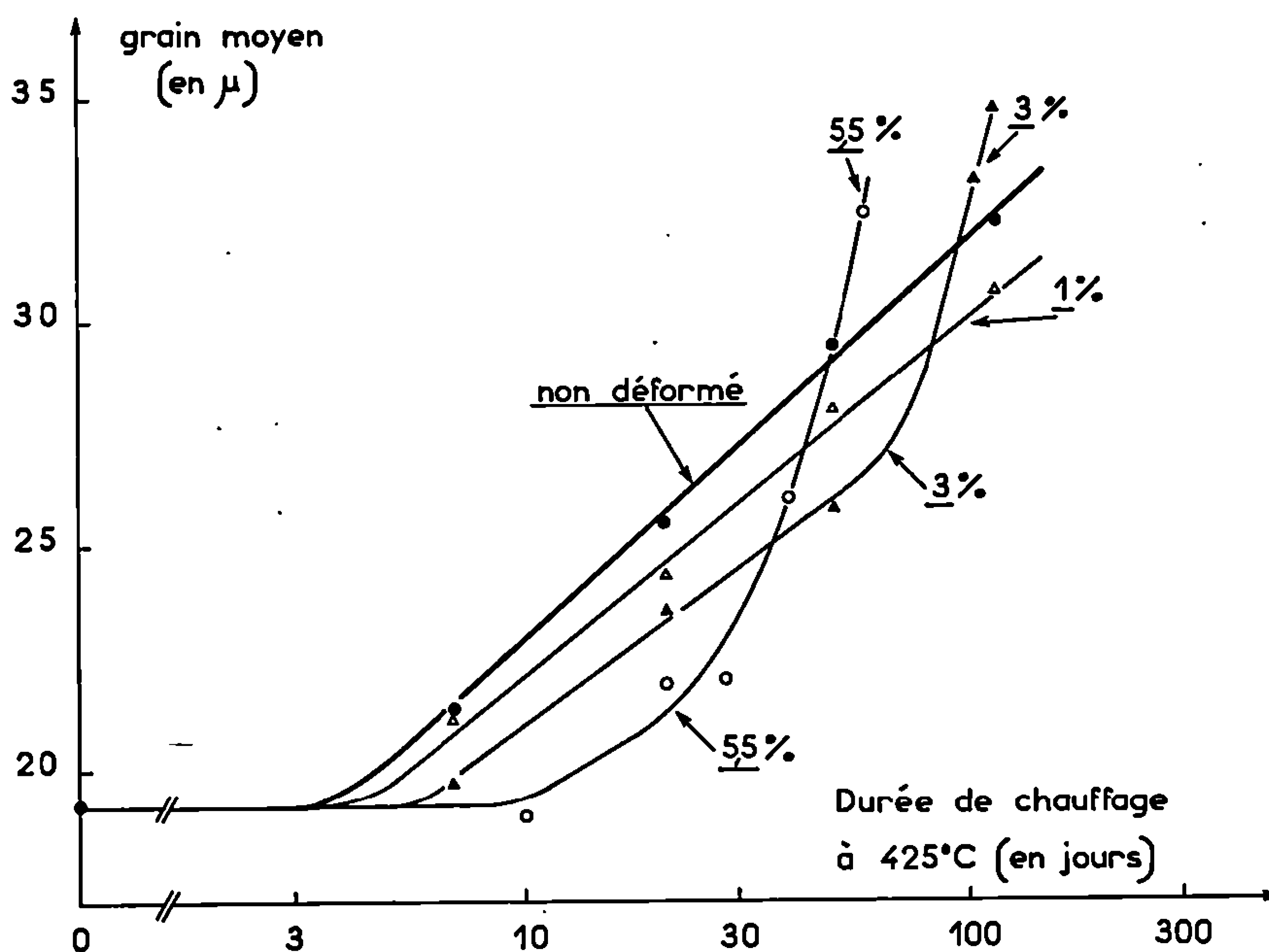


Fig. 2. — Cas de l'aluminium de titre 99,4.

La figure 1 illustre ce que l'on observe dans un aluminium raffiné de titre 99,99 d'abord cristallisé à 300° puis chauffé à nouveau à 300° à l'état, soit non déformé, soit étiré, à température ambiante, des différentes valeurs indiquées sur les courbes. La taille du grain est mesurée par la méthode d'interception dans le sens long du laminage qui est aussi le sens de l'étirage. On doit noter que pour un allongement de 1,5 %, inférieur à la déformation critique le ralentissement est encore très net alors que la taille du grain a sensiblement doublé, ce qui implique un mouvement considérable des limites. Les courbes montrent que pendant l'évolution de la structure polygonisée le freinage du déplacement des interfaces est d'autant plus important que la déformation plus grande a engendré une sous-structure plus serrée, à sous-joints plus nombreux. Ce déplacement des interfaces contribuant très fortement à l'effacement des restes d'écrouissage dans le réseau on comprend que son ralentissement agisse à son tour dans le sens

d'une apparition plus précoce et d'un déroulement plus rapide de la recristallisation induite.

La figure 2 concerne un aluminium de titre 99,4 d'abord cristallisé à 400°C puis homogénéisé à 300°C et ensuite chauffé à 425°C après avoir ou non été étiré. L'aspect d'ensemble du phénomène est le même. En particulier l'étirage de 1 % provoque ici encore un ralentissement très net et très prolongé de la croissance.

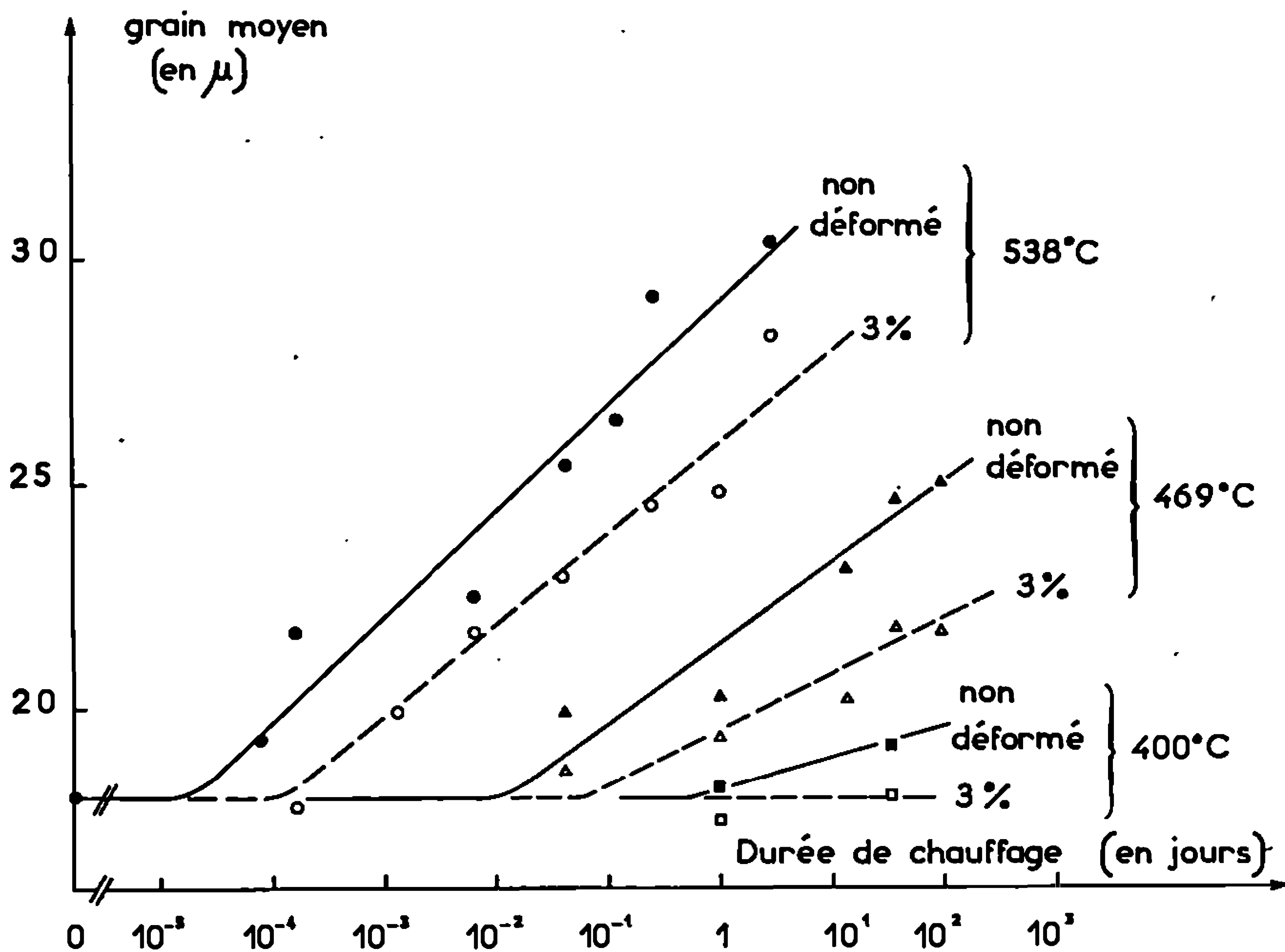


Fig. 3. — Alliage industriel AU 2 GN ou RR 58.

Enfin dans la figure 3 il s'agit d'un alliage d'aluminium industriel cristallisé et homogénéisé à 300° et très chargé en constituants. Pour une déformation de 3 %, inférieure à la déformation critique, le ralentissement s'observe même pour un chauffage prolongé à une température aussi élevée que la température de trempe (536°C). Ce traitement implique, en plus d'une forte croissance moyenne du grain, une importante mise en solution des phases contenant les atomes qui participent au durcissement structural.

En conclusion, alors que Burke et Shiau (4) ont trouvé un effet faiblement accélérateur de la déformation sur la croissance régulière du grain du laiton α, c'est en réalité l'effet contraire qui s'observe dans l'aluminium et ses alliages. Dans le déroulement d'ensemble du grossissement du grain du métal faiblement écroui, la croissance induite est ainsi un processus d'accélération d'une évolution vers l'équilibre d'abord ralentie par la

déformation. Le phénomène global présente donc une certaine analogie avec la croissance discontinue des cristaux.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) P. A. BECK et P. R. SPERRY, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 150.
(2) K. T. AUST et C. G. DUNN, *Trans. A. I. M. E. Journ. Metals*, 209, 1957, p. 472.
(3) V. M. URIE et H. L. WAIN, *J. Inst. Metals*, 81, 1952, p. 153.
(4) J. E. BURKE et Y. G. SHIAU, *Trans. A. I. M. E.*, 175, 1948, p. 141.

*(Direction des Matériaux,
Office National d'Études et Recherches Aérospatiales, O.N.E.R.A.,
29, avenue de la Division-Leclerc,
92-Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variation du frottement intérieur d'un alliage fer-carbone avec l'ordre d'application de la contrainte de cisaillement et du champ magnétique.* Note (*) de MM. **Gaston Collette** et **Jacques Degauque**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié, sous divers champs magnétiques constants, la variation du frottement intérieur résiduel d'un alliage fer-carbone pur polycristallin selon que les premiers déplacements des parois de domaines magnétiques sont provoqués, soit par l'action d'une contrainte de cisaillement, soit par l'action du champ magnétique.

On sait que l'application d'un champ magnétique constant à une éprouvette d'alliage fer-carbone a pour effet de diminuer le frottement intérieur résiduel et que celui-ci est d'autant plus faible que le champ magnétique est plus élevé. Ces phénomènes sont attribués au blocage progressif des parois de domaines et à la rotation des directions d'aimantation [(1), (2)]. Au cours de ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier la variation éventuelle de ce frottement intérieur résiduel avec l'ordre d'application du champ magnétique constant et des contraintes de cisaillement alternatives.

Les mesures sont faites sur des échantillons d'alliage fer-carbone à 65.10^{-4} % en poids de carbone préparés à partir de fer ex-carbonyle refondu sous vide, dont la concentration en azote est inférieure à 10.14^{-4} % en poids. Des plaquettes de 3 mm d'épaisseur sont prélevées dans un petit lingot, rectifiées puis transformées en bandes de 0,5 mm d'épaisseur par un laminage à froid. De ces bandes, on prélève des éprouvettes de dimensions suivantes : $80 \times 10 \times 0{,}5$ mm qui sont enrobées dans une ampoule de quartz scellée sous un vide de 2.10^{-5} mm de mercure, puis subissent un recuit à 720°C pendant 24 h et une trempe dans l'eau à 0°C. Elles sont alors portées à la température de 120°C pendant une durée de 200 h afin d'effectuer la précipitation aussi complète que possible du carbone et de supprimer ainsi le frottement intérieur dû à l'effet Snoëk. Le diamètre moyen des grains est de l'ordre de 50 μ. Toutes les mesures de frottement intérieur sont faites à l'aide d'un pendule de torsion pour éprouvettes rigides mis au point par l'un d'entre nous (3). La fréquence des oscillations est de l'ordre du hertz. Le champ magnétique continu est obtenu grâce à une bobine constituée d'un support en cuivre de forme cylindrique formé à partir de deux tubes concentriques. L'espace libre entre les parois de ces deux tubes est utilisé pour le passage d'un courant

d'eau froide afin d'isoler l'intérieur de la bobine de l'effet Joule. La répartition des spires est spécialement étudiée pour obtenir un champ très sensiblement uniforme sur une longueur au moins égale à la partie utile de l'éprouvette. Toutes les mesures sont effectuées à la température de 20 ± 0,5°C obtenue à partir d'un four amagnétique situé à l'intérieur de la bobine. Au début de chaque expérience, l'échantillon est démagnétisé à l'aide d'un champ magnétique alternatif décroissant longitudinal, sous

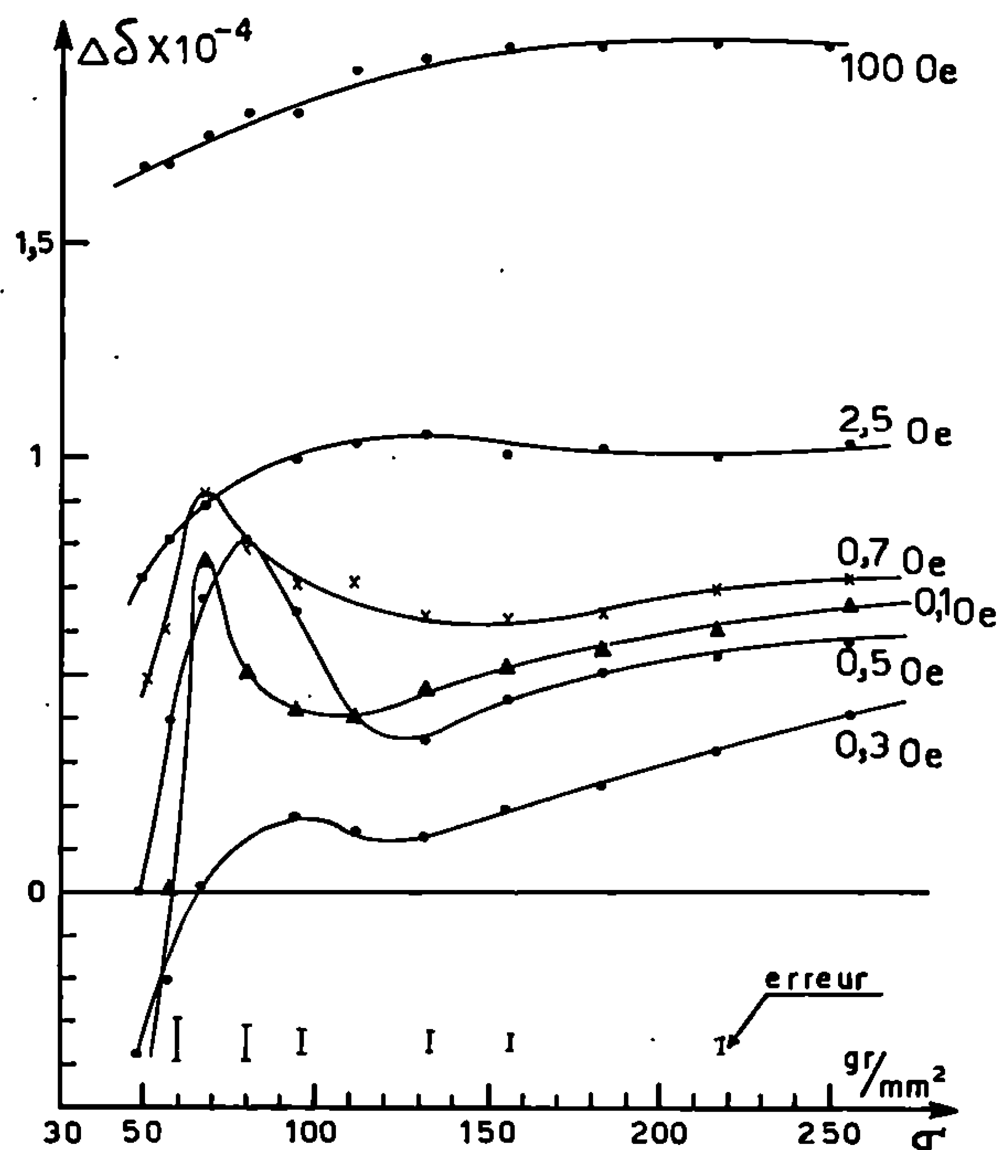


Fig. 1. — Courbes des différences de frottement intérieur Δδ (PH-HP) en fonction de la contrainte σ pour différents champs magnétiques.

contrainte nulle et à la température de 20°C. Le volant du pendule est ensuite lancé jusqu'à ce que la contrainte alternative maximale de torsion soit égale à 290 g/mm². Cette contrainte sera appelée contrainte de départ. L'amortissement des oscillations libres du pendule s'effectue alors sous champ magnétique constant. Dans une première série de mesures, l'application de ce champ est effectuée sitôt la contrainte maximale de torsion atteinte : on désignera un tel processus par le sigle PH. Dans une deuxième série de mesures, l'application du champ magnétique précède celle de la contrainte donnant ainsi ce qu'on appelle le processus HP. On constate alors que les amortissements des oscillations relatifs aux deux processus sont différents. En particulier, pour un champ magnétique et une contrainte donnés, on observe un frottement intérieur plus faible pour le processus HP que pour le processus PH.

Lorsque le champ magnétique correspond au domaine de Rayleigh, et pour des contraintes inférieures à 80 g/mm², la pente de la courbe « frottement intérieur-contrainte » relative au processus PH est supérieure à celle du processus HP; ces deux courbes se rencontrent pour des contraintes voisines de 50 g/mm². Sur la figure 1 sont portées les courbes représentant la différence de frottement intérieur $\Delta\delta$ (PH-HP) en fonction de la contrainte. Chacune de ces courbes présente un maximum. Bien au-delà du domaine de Rayleigh, c'est-à-dire pour des champs magnétiques respectivement égaux à 2,5 et 100 Oe, les courbes $\Delta\delta$ (PH-HP) ne présentent plus de maximums. La différence entre les frottements intérieurs est alors d'autant plus importante que le champ magnétique

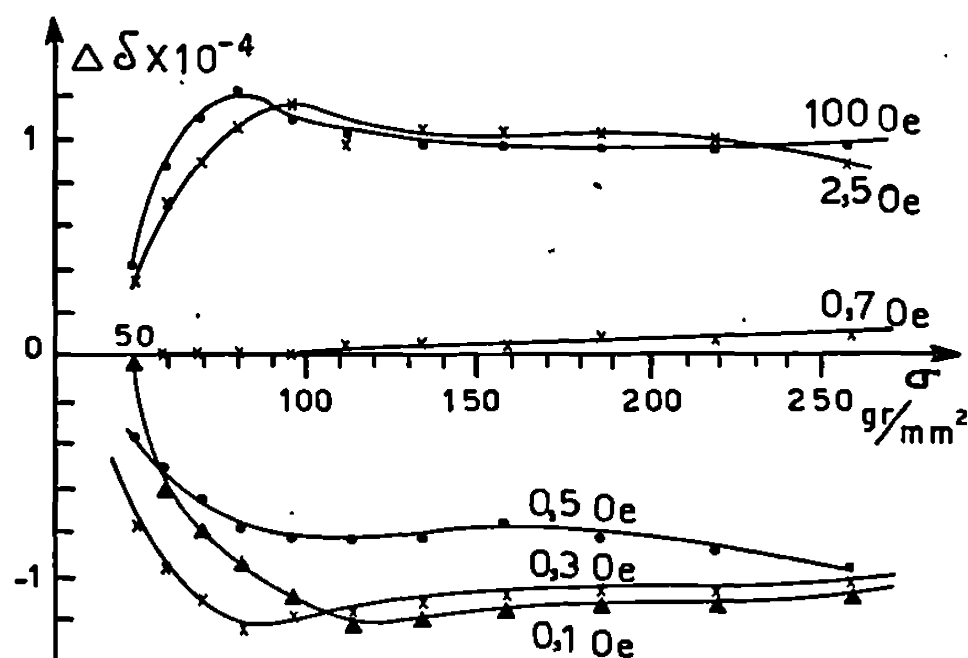


Fig. 2. — Courbes des différences de frottement intérieur $\Delta\delta$ (PHH-HPH) en fonction de la contrainte σ pour différents champs magnétiques.

est plus élevé. Sur les mêmes éprouvettes à nouveau désaimantées sous contrainte nulle, on applique les processus PH et HP, la contrainte de départ étant égale à 290 g/mm². Le champ magnétique est supprimé 1 mn 30 s après avoir atteint cette contrainte, ce temps d'application étant suffisant pour rendre négligeables les phénomènes transitoires éventuels. Cette suppression est effectuée au moment où l'amplitude de la contrainte sinusoïdale passe par un maximum : on réalise ainsi ce qu'on appelle les processus PHH et HPH. Pour un champ magnétique donné, le frottement intérieur obtenu par chacun de ces deux processus est différent. Cette différence, relativement importante pour les contraintes comprises entre 260 et 100 g/mm², diminue ensuite rapidement pour s'annuler lorsque les contraintes deviennent inférieures à 80 g/mm² environ. C'est ce que montre la figure 2 sur laquelle sont tracées les courbes $\Delta\delta$ (PHH-HPH). Dans le domaine de Rayleigh, la différence entre les décréments $\Delta\delta$ (PHH-HPH) est négative. A la limite, c'est-à-dire pour un champ magnétique égal à 0,7 Oe, les deux processus semblent être pratiquement équivalents. Enfin, chacun d'eux est différent des processus PH

et HP comme l'indique la figure 3 où sont tracées les courbes « frottement intérieur-contrainte » relatives aux quatre processus PH, HP, PHH et HPH pour un champ magnétique égal à 100 Oe.

Ainsi, le coefficient de frottement intérieur d'une éprouvette polycristalline d'un alliage fer-carbone varie dans des proportions relativement importantes avec l'ordre d'application du champ magnétique et de la contrainte. En particulier, il varie selon que les premiers déplacements des parois de domaines sont provoqués, soit par l'action de la contrainte maximale de cisaillement, soit par l'action du champ magnétique. Cependant, pour les processus PH et HP, un champ magnétique de 0,3 Oe semble avoir la même action que la contrainte maximale de cisaillement de 290 g/mm², chacun de ces deux processus donnant alors sensiblement le même frottement intérieur. De même, un champ magnétique de 0,7 Oe semble être équivalent à cette contrainte maximale de cisaillement dans le cas des processus PHH et HPH. Une première interprétation partielle de ces comportements irréversibles des phénomènes magnétoélastiques observés, peut être donnée à partir de modèles d'hystérésis faisant état du champ magnétique et d'un champ magnétique fictif assimilé aux tensions [(4), (5)].

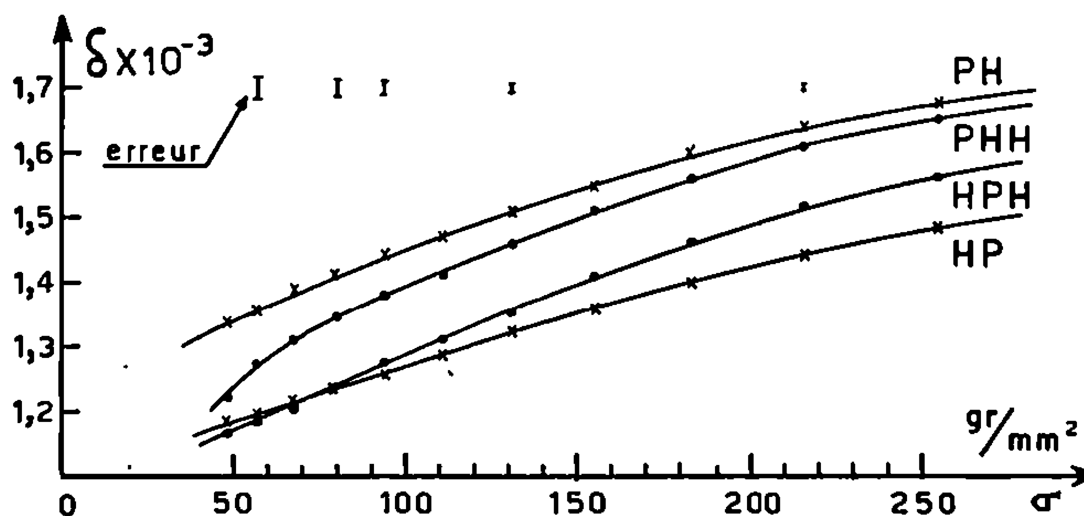


Fig. 3. — Courbes « frottement intérieur-contrainte » relatives aux quatre processus PH, HP, PHH et HPH pour un champ magnétique égal à 100 Oe.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) J. D. FAST, *Colloque de frottement intérieur des métaux*, 1960.
(2) F. DABOSI, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 59, 1962, p. 794.
(3) G. COLLETTE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.
(4) L. NÉEL, *Conf. 3e cycle*, Grenoble, 1959.
(5) J. DEGAUQUE, *Thèse 3e cycle*, Toulouse, 1967.

(Laboratoire de Physique des Solides, associé au C. N. R. S., I. N. S. A., avenue de Rangueil, 31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Essais de polymérisation du phényl-*1 *indène et du diphényl-*1.3 *indène.* Note de MM. **Ernest Maréchal** et **Bernard Hamy**, présentée par M. Georges Champetier.

Le phényl-1 indène a été polymérisé. Des dimères des phényl-1 et diphényl-1.3 indènes ont été préparés.

1. Préparation du phényl-1 indène (A). — Ce monomère est signalé par Kaspar Bott [1] sous le nom de phényl-3 indène. Nous avons repris avec une technique différente la préparation de Kaspar Bott qui consiste à déshydrater le phényl-3 indanol-1. La méthode indiquée dans la littérature (déshydratation sur hydrogénosulfate de potassium) ne nous a donné que de faibles quantités de phényl-1 indène car la quasi-totalité du produit se résinifie. Nous avons opéré par distillation sur sulfate de magnésium anhydre et obtenu le phényl-1 indène avec un rendement de 95 % (aucun rendement n'est donné dans la littérature).

Solide : F 35-36°C.

Analyse : $C_{15}H_{12}$, calculé %, C 93,71 ; H 6,29; trouvé %, C 93,5; H 6,3.

Le spectre d'absorption infrarouge montre que la bande de vibration du CH_2 indénique est disparue. Les phényl-3 indanone-1 (B) et phényl-3 indanol-1 (C) ont été préparés suivant la méthode de Koelsh [2]. Les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés A, B, C ne semblent pas avoir été décrits précédemment. Nous les avons enregistrés sur appareil « Varian » A 60, le deutériochloroforme étant pris comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million.

	Protons aromatiques.	CH_2.	CH.	Protons éthyléniques.
(A).......	6,9-7,4	–	4,5	6,5 et 8
(B).......	6,9-7,9	2,35-3,45	4,4-4,65	–
(C).......	6,7-7,7	1,75-3,20	5,1-5,3 ([a]) 3,9-4,2 ([b])	–

([a]) Proton en 1.
([b]) Proton en 3.

Kaspar Bott [1] signale l'isomérisation du phényl-1 indène en phényl-3 indène en milieu basique. Ceci correspond à ce qui a été observé [[3], [4], [5]] avec les méthyl indènes. En plus, nous avons constaté une isomérisation thermique partielle du phényl-1 en phényl-3 indène.

2. Action des acides de Lewis sur les phényl-1 et diphényl-1.3 indènes. — 1° *Phényl-*1 *indène.* — Tous les essais ont été faits dans le chlorure de méthylène à des températures variant entre 0 et — 72°C. Les concentrations en monomère et amorceur sont respectivement de 0,5

et 0,01 M. Le temps de contact entre l'amorceur et la solution de monomère est de 5 mn.

Les éthérates de trifluorure de bore ne donnent que des résultats médiocres. Avec le chlorure d'aluminium à 15°C et le tétrachlorure de titane ou le trifluorure de bore (à — 72°C) le rendement varie entre 90 et 95 %. Dans les conditions décrites précédemment les acides vrais laissent le monomère inchangé.

Tous les polymères obtenus sont insolubles et infusibles, ils possèdent une remarquable stabilité thermique. L'étude comparative des spectres d'absorption infrarouge du phényl-1 indène, du phényl-1 indane, du diphényl-1.3 indène, du polyindène et du poly (phényl-1 indène) laissent penser que l'insolubilisation du polymère est due au fait que les carbocations attaquent à la fois la double liaison (polymérisation normale) et la position 4 du cycle phényle substituant.

2° *Diphényl-1.3 indène.* — Le diphényl-1.3 indène a été préparé suivant la méthode de Dufraisse et Enderlin [6], F 68-69°C.

Son spectre de résonance magnétique nucléaire montre entre 7,05 et $7{,}85.10^{-6}$ l'ensemble des protons aromatiques, à $6{,}65.10^{-6}$ un doublet dû au proton en 2 et à $4{,}7.10^{-6}$ le proton porté par le carbone 1.

La déshydratation du diphényl-1.3 indanol-1 a été faite sur chlorure de zinc. La distillation de cet indanol sur sulfate de magnésium a amené, en partie, la formation de bis-(diphényl-1.3 indanyl-1) oxyde (D). Sans déshydratant cette distillation donne exclusivement l'éther-oxyde D. F 172-173°C.

Analyse : $C_{42}H_{34}O$, calculé %, C 90,44; H 6,18; trouvé %, C 90,50; H 6,2.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de D montre le massif des protons aromatiques entre 7 et 8.10^{-6}, les deux protons portés par le carbone 2 apparaissent entre 2,5 et $3{,}5.10^{-6}$ et le proton porté par le carbone 1 entre 4,5 et $4{,}75.10^{-6}$.

Tous les essais de polymérisation faits sur le diphényl-1.3 indène ont laissé le monomère inchangé.

3. Dimérisation des phényl-1 et diphényl-1.3 indène. — Des dimères de l'indène ont été préparés entre autres par Weissgerber [7], Bergman [8], Dansi et Pasini [9], Stoble et Färber [10]. Par ailleurs, Marvel, et Pacevitz [11] ont dimérisé le phényl-3 indène. Nous avons appliqué certaines des techniques employées par ces auteurs aux phényl-1 et diphényl-1.3 indènes.

a. Dimérisation par l'acide sulfurique :

— 10 g de phényl-1 indène en solution dans 100 g de benzène sont traités par 20 g d'acide sulfurique concentré pendant 2 h à 0°C. On obtient un composé soluble dans le benzène dont la masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans ce solvant est égale à 370 (calculée pour un dimère, M = 384). F 172°C.

Analyse : $C_{30}H_{24}$, calculé %, C 93,71; H 6,29; trouvé %, C 93,6; H 6,3.

— La même opération reprise avec le diphényl-1.3 indène a laissé le monomère intact.

b. Dimérisation par le tétrachlorure d'étain. — Marvel et Pacevitz ([11]) ont dimérisé le phényl-3 indène par cette méthode. Nous l'avons appliquée aux phényl-1 et diphényl-1.3 indènes. On agite pendant 6 h à température ambiante un mélange de 0,015 mole de monomère et 30 g de tétrachlorure d'étain.

Dans les deux cas, on obtient un dimère :

— avec le phényl-1 indène : Rdt 90 %; F 172°C. Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène, M = 374).

Analyse $C_{30}H_{24}$: calculé %, C 93,71; H 6,29; trouvé %, C 93,6; H 6,3.

Les spectres d'absorption infrarouge des dimères obtenus par les méthodes *a* et *b* sont totalement superposables;

— avec le diphényl-1.3 indène : Rdt 80 %; F 226°C. Masse moléculaire (ébulioscopie dans le chloroforme, M = 480; calculée, 536).

Analyse : $C_{42}H_{32}$, calculé %, C 93,99; H 6,01; trouvé %, C 93,8; H 6,1.

Ce dimère recristallisable dans l'éther de pétrole est un produit de couleur jaune vif. Il est très fluorescent en lumière de Wood.

c. Marvel et Pacevitz obtiennent une dimérisation du phényl-3 indène par action d'une solution d'acide iodhydrique sur ce corps. L'application de cette méthode aux phényl-1 et diphényl-1.3 indènes a laissé ces monomères inchangés.

(1) K. Bott, *Tetrahedron Letters*, 50, 1965, p. 4569.
(2) C. F. Koelsh, H. Hochmann et C. D. Le Claire, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 59.
(3) E. Maréchal, J. J. Basselier et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1740.
(4) G. Bergson et A. M. Weidler, *Act. Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 8264.
(5) A. M. Weidler, *Act. Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 2724.
(6) C. Dufraisse et L. Enderlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1934, p. 267.
(7) R. Weissgerber, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 1436.
(8) E. Bergmann et H. Tarbadel, *Ber.*, 65 B, 1932, p. 463.
(9) A. Dansi et C. Pasini, *Gazz. Chim. Ital.*, 81, 1951, p. 507.
(10) H. Stobbe et E. Färber, *Chem. Ber.*, 57 B, 1924, p. 1838.
(11) C. S. Marvel et H. A. Pacevitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2816.

(*I. N. S. de Chimie industrielle,*
76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réactions du tétrachlorure de germanium en solution dans l'oxytrichlorure de phosphore.* Note (*) de M. **Jean Martin**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude par conductimétrie dans $POCl_3$ de divers couples « accepteur-donneur » d'ions Cl^-, avec pour accepteur $GeCl_4$ et pour donneur PCl_5, $TeCl_4$, $SeCl_4$ et $GaCl_3$, a permis de détecter des associations qui, pour chaque couple, comportent l'anion $[GeCl_6]^{2-}$.

En s'appuyant sur la théorie de Gutmann et Lindquist (1) sur les solvants halogénés, $GeCl_4$ devrait réagir comme « acide » avec des donneurs d'ions Cl^- qui sont alors des « bases » dans $POCl_3$.

Les donneurs d'ions Cl^- choisis ici sont PCl_5, $TeCl_4$, $SeCl_4$, $GaCl_3$ et l'accepteur est $GeCl_4$ en solution dans $POCl_3$. Les réactions sont suivies par conductimétrie.

On admet pour $POCl_3$ l'équilibre d'autodissociation suivant, accompagné d'une solvatation des ions (2) :

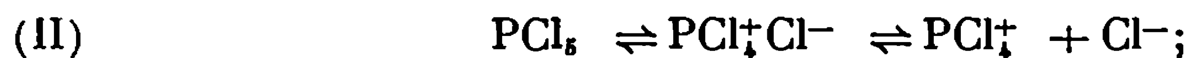

$$\text{(I)} \qquad POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+Cl^- \rightleftharpoons POCl_2^+ + Cl^-.$$

La constante d'équilibre K_D est 10^{-13}. D'autre part, $POCl_3$ a une constante diélectrique relativement grande (13,9 à 22°), des interactions solvant-soluté sont donc possibles.

Conductibilité de $GeCl_4$ dans $POCl_3$. — La variation $\Delta\chi$ de conductivité spécifique de $GeCl_4$ dans $POCl_3$ est faible : $0{,}2.10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ pour des solutions dont les concentrations C varient de $4{,}7.10^{-5}$ à $1{,}16.10^{-2}$ moles $GeCl_4/l.POCl_3$. La courbe, représentant la conductivité molaire Λ en fonction de $\sqrt{C}$, est caractéristique d'un électrolyte faible (*fig.* 1).

D'autre part, la courbe $\log\Lambda = f(\log C)$ est une droite de pente -1 (*fig.* 2). D'après Kraus et Fuoss (3) une telle pente est probablement l'indice d'un équilibre de dissociation complexe.

Conductibilité respective de PCl_5, $TeCl_4$, $SeCl_4$ dans $POCl_3$. — Pour PCl_5 et $TeCl_4$, les courbes $\Lambda = f(\sqrt{C})$ sont du même type que celle obtenue pour $GeCl_4$ (*fig.* 1). Les équilibres de dissociation envisagés dans $POCl_3$ sont (4) :


$$\text{(II)} \qquad PCl_5 \rightleftharpoons PCl_4^+Cl^- \rightleftharpoons PCl_4^+ + Cl^-;$$


$$\text{(III)} \qquad TeCl_4 \rightleftharpoons TeCl_3^+Cl^- \rightleftharpoons TeCl_3^+ + Cl^- \quad (5).$$

La faible conductibilité enregistrée (environ $2.10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) oblige à considérer la solvatation de ces ions par $POCl_3$.

La réaction de dissociation probable pour $SeCl_4$ est



(IV) $$SeCl_4 \rightleftharpoons SeCl_3^+Cl^- \rightleftharpoons SeCl_3^+ + Cl^-.$$

La courbe $\log \Lambda = f(\log C)$ (*fig.* 2) présente un minimum vers $C = 3.10^{-3}$ moles $SeCl_4$/l.$POCl_3$ et un maximum vers $C = 6{,}6.10^{-3}$ moles $SeCl_4$/l.$POCl_3$. Le minimum d'après Kraus et Fuoss ([3]) marque un équilibre entre la dissociation en ions libres et la formation de paires d'ions,

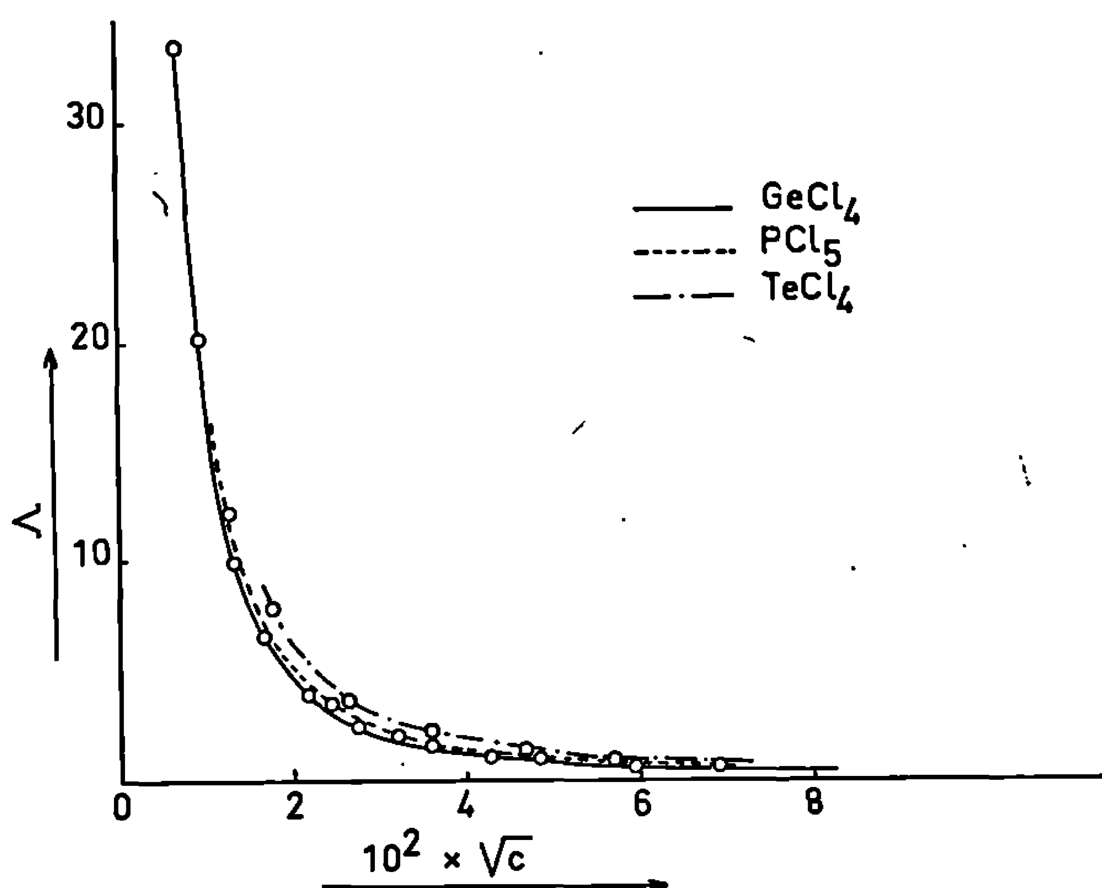


Fig. 1. — Variation de la conductivité molaire par addition respectivement de $GeCl_4$, PCl_5 et $TeCl_4$ dans $POCl_3$: $\Lambda = f(\sqrt{c})$.

ou d'agrégats plus complexes à mesure que la concentration augmente. Le maximum se situe à la limite de saturation de la solution.

Quant à $GaCl_3$, une étude en cours montre qu'il est beaucoup plus dissocié que les précédents chlorures dans $POCl_3$.

Réactions de $GeCl_4$ avec PCl_5, $TeCl_4$, $SeCl_4$ et $GaCl_3$ dans $POCl_3$, controlées par conductimétrie. — Chaque soluté est ajouté à une solution titrée de $GeCl_4$ dans $POCl_3$. On trace les courbes de variation de χ en fonction du rapport des concentrations C_{MCl_n}/C_{GeCl_4}. On observe dans tous les cas, un accroissement de conductibilité (*fig.* 3). La courbe de $GaCl_3$ est en deux tronçons (I) et (II), l'écart entre les deux parties de la courbe représente l'évolution de la conductibilité au cours du temps (2 jours). Les courbes présentent des cassures pour des rapports C_{MCl_n}/C_{GeCl_4} entiers (tableau).

Tableau.

Solutés.	PCl_5.	$TeCl_4$.	$SeCl_4$.	$GaCl_3$.
$\frac{C_{MCl_n}}{C_{GeCl_4}}$	1/1	1/1 et 2/1	1/1	1/1 et 2/1

INTERPRÉTATION. — L'hypothèse formulée sur $GeCl_4$, accepteur de Cl^-, et les équilibres de dissociations (I), (II), (III) et (IV) permettent d'interpréter les cassures comme des fins de réaction « acide-base » au sens de Gutmann et Lindquist. Il y a donc formation d'un « sel » soluble, c'est-à-dire d'une association dans $POCl_3$, formée par un accepteur $—GeCl_4—$ et un donneur d'ion Cl^-. On est ainsi conduit à envisager la formation de l'ion

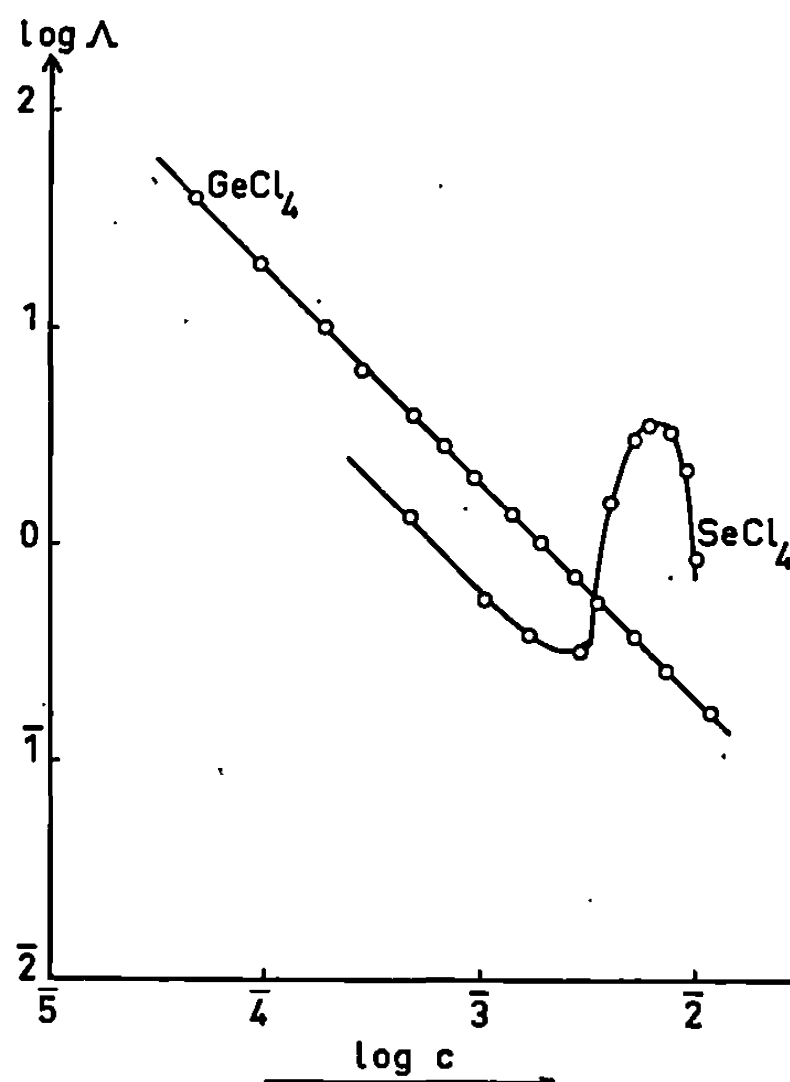


Fig. 2. — Variation de la conductivité molaire de $GeCl_4$ et de $SeCl_4$ dans $POCl_3$: $\log \Lambda = f(\log c)$.

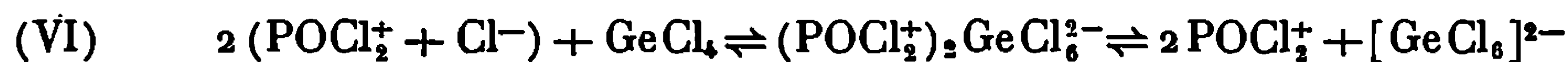
hexachloré $[GeCl_6]^{2-}$ suivant l'équilibre :



(V) $$GeCl_4 + 2\,Cl^- \rightleftharpoons [GeCl_6]^{2-}.$$

Cela rend compte :

— d'une part, de la conductibilité de $GeCl_4$ dans $POCl_3$:



(VI) $$2\,(POCl_2^+ + Cl^-) + GeCl_4 \rightleftharpoons (POCl_2^+)_2GeCl_6^{2-} \rightleftharpoons 2\,POCl_2^+ + [GeCl_6]^{2-}$$

(ces ions peuvent être solvatés);

— d'autre part, des cassures alors dues à des réactions entre accepteur et donneur de Cl^- :

— Pour la cassure 2/1 de $TeCl_4$, deux cations $TeCl_3^+$ sont présents pour un anion $[GeCl_6]^{2-}$. La possibilité réactionnelle la plus simple dans $POCl_3$ est alors



(VII) $$GeCl_4 + 2\,TeCl_4 \rightleftharpoons [GeCl_6]^{2-}(TeCl_3^+)_2;$$

— L'hypothèse la plus raisonnable pour $GeCl_4$ étant d'accepter deux ions Cl^-, et non un seul, implique pour l'interprétation des cassures 1/1 un équilibre du type



(VIII) $(POCl_2^+ + Cl^-) + GeCl_4 + (PCl_4^+ + Cl^-) \rightleftharpoons (GeCl_6^{2-})(POCl_2^+)(PCl_4^+)$.

De tels équilibres sont signalés par Gutmann ([6]), notamment avec $TiCl_4$.

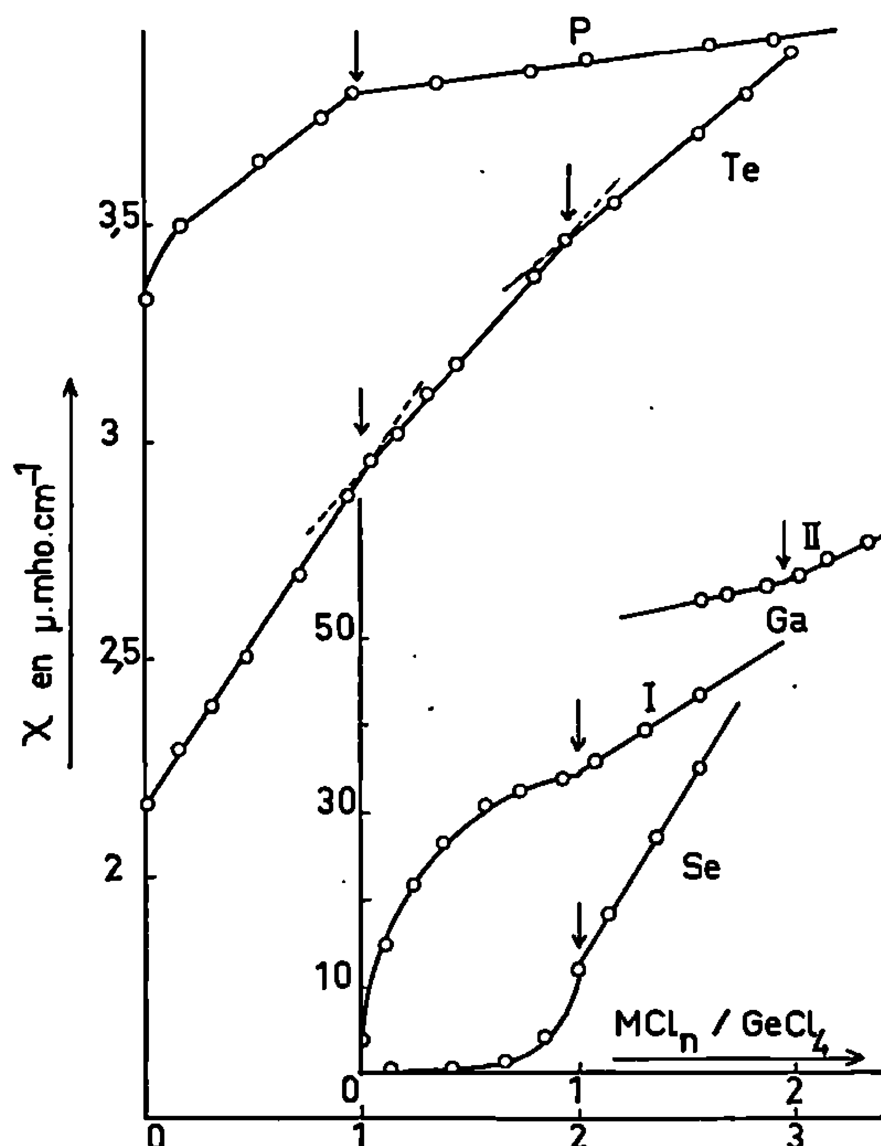


Fig. 3. — Variation de la conductibilité de $GeCl_4$ dans $POCl_3$ en fonction de l'addition respectivement de PCl_5, $TeCl_4$, $SeCl_4$ et $GaCl_3$: $\chi = f\left(\frac{C_{MCl_n}}{C_{GeCl_4}}\right)$.

On peut écrire de même :



(IX) $(POCl_2^+ + Cl^-) + GeCl_4 + (TeCl_3^+ + Cl^-) \rightleftharpoons (GeCl_6^{2-})(POCl_2^+)(TeCl_3^+)$;



(X) $(POCl_2^+ + Cl^-) + GeCl_4 + (SeCl_3^+ + Cl^-) \rightleftharpoons (GeCl_6^{2-})(POCl_2^+)(SeCl_3^+)$;

— Pour $GaCl_3$, l'interprétation est réservée. En effet, $[GeCl_6]^{2-}$ impliquerait la présence de $GaCl_2^+$ dont l'existence effective n'est pas démontrée.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

([1]) V. GUTMANN et LINDQUIST, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 203, 1954, p. 250.
([2]) V. GUTMANN, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 378. — M. BAAZ et V. GUTMANN, *Mh. Chem. Soc.*, 90, 1959, p. 256.
([3]) R. FUOSS et C. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 476, 2387 et 3614.
([4]) W. L. GROENEVELD et A. P. ZUUR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 617.
([5]) V. GUTMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 289, 1957, p. 279.
([6]) V. GUTMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 270, 1952, p. 179.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la variété α des sulfures de terres rares.* Note (*) de MM. **Pierre Besançon** et **Pierre Laruelle**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de la variété cristalline α des sulfures de terre rare L_2S_3 (L = La à Gd) a été étudiée sur un monocristal de sulfure de lanthane. Cette structure, affinée à R = 0,11, montre deux atomes de terre rare de coordinence 7 et 8.

Les sulfures des éléments légers des terres rares dont la formule est voisine de L_2S_3 présentent trois variétés cristallines que Flahaut et coll. [1] ont désignées par les lettres α, β et γ. Dans une Note précédente [2], nous avions indiqué que seule la variété α est exactement stœchiométrique, selon la formule L_2S_3 et nous annoncions une étude de la structure de cette forme, qui est l'objet de cette Note.

Rappelons que la variété α existe pour les sulfures de terres rares allant du lanthane au gadolinium. Dans une Note précédente [2] nous avions décrit la maille de ces composés, pour lesquels deux groupes spatiaux rendent compte des extinctions systématiques : $Pna2_1$ et P*nma*. Cependant, les intensités des réflexions des strates d'indice k pair étant toutes semblables entre elles, ainsi que, d'autre part, les intensités des strates d'indice k impair, il est certain que les atomes sont dans les miroirs normaux à l'axe Oy du groupe P*nma*, dans la position $4c$ de ce groupe, c'est-à-dire dans les plans $y = 1/4$ et $y = 3/4$. L'unité asymétrique comprend 1/4 de maille et contient une formule L_2S_3. L'examen de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$ a confirmé cette hypothèse : tous les pics sont situés dans les sections $v = 0$ et $v = 1/2$. Le groupe spatial de la variété α est donc P*nma*.

Nous avons effectué l'étude de la structure sur un monocristal de sulfure de lanthane, aiguille d'environ 0,5 × 0,08 mm. Les paramètres de la maille de ce sulfure sont :

$$a = 7{,}66\ \text{Å}; \quad b = 4{,}22\ \text{Å}; \quad c = 15{,}88\ \text{Å}.$$

Les intensités des faisceaux diffractés des strates $h0l$ et $h1l$, enregistrées sur film, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis placées en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. Les facteurs de structure observés, affectés par l'absorption dans le cristal, n'ont pas permis de définir les coefficients d'agitation thermique propres des atomes : les calculs ont été effectués avec un coefficient d'agitation thermique moyen, B = 0,5.

Sur les sections de la fonction de Patterson, on observe des pics satellites, tous sur l'axe $u = 1/2$ dans la section $v = 0$, et tous sur l'axe $w = 1/2$ dans la section $v = 1/2$, conformément au groupe de symétrie P*nma*.

Nous avons pu identifier, grâce à ces satellites, un pic de rotation sur la section $v = 1/2$, d'une intensité en bon accord avec l'intensité calculée d'un pic lanthane-lanthane.

En superposant convenablement les sections $v = 0$ et $v = 1/2$ à partir de ce pic, nous avons obtenu une fonction minimale qui a déterminé sans ambiguïté l'emplacement des deux atomes lourds de l'unité asymétrique.

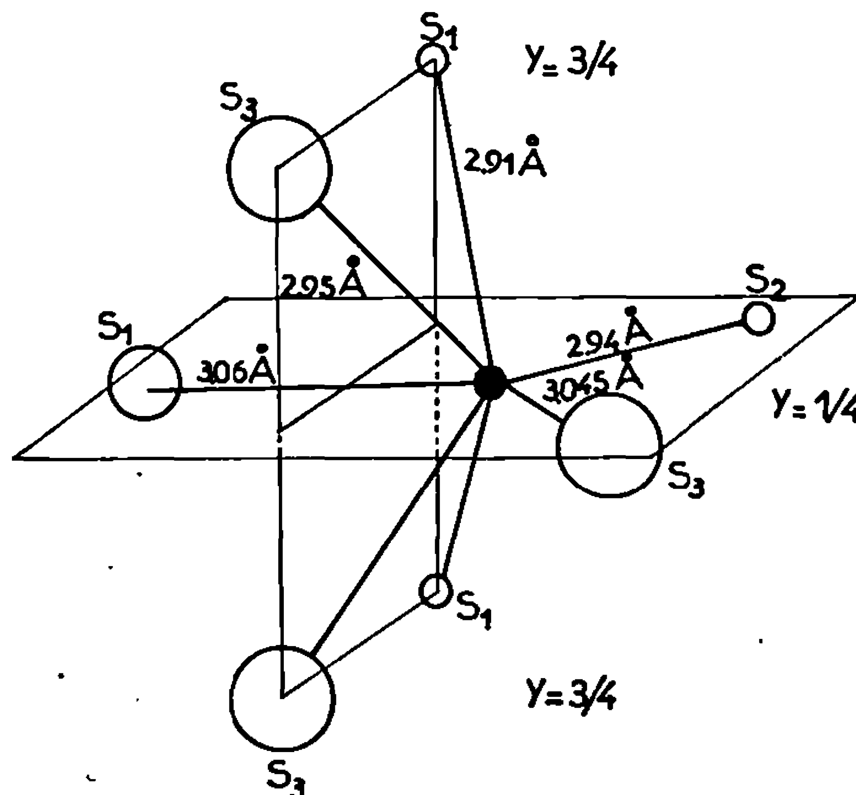


Fig. 1. — Coordinences du lanthane 1.

Leurs positions ont alors été ajustées au moyen d'un premier cycle d'affinement par la méthode des moindres carrés, travail effectué sur ordinateur selon le programme de Busing et Lévy [3]. Le facteur

$$R = \frac{\sum \left| F_0 - |F_c| \right|}{\sum |F_0|}$$

atteignit alors la valeur R = 0,22.

Des sections de densité électronique, obtenues à partir des facteurs de structure observés et des phases fournies par le précédent calcul, ont montré dans la maille 12 pics sensiblement égaux qui représentaient les atomes de soufre. Tous les atomes étant ainsi placés, deux cycles d'affinement basés sur 268 réflexions non nulles ont abaissé le facteur R à la valeur : R = 0,11.

Voici les positions des atomes d'une unité asymétrique, exprimées en fonction des paramètres de la maille :

	x.	*y.*	*z.*
Lanthane 1	0,765	0,25	0,545
» 2	0,146	0,25	0,204
Soufre 1	0,009	0,25	0,391
» 2	0,144	0,25	0,779
» 3	0,371	0,25	0,566

Les deux cations ne sont pas équivalents : le lanthane 1 possède la coordinence 7; les liaisons La_1-S, comprises entre 2,91 et 3,06 Å, ont une longueur moyenne de 2,96 Å. L'atome de lanthane 1, situé sur le plan $y = 1/4$, est lié à trois atomes de soufre dans le même plan et à deux autres dans chacun des plans qui l'encadrent (*fig.* 1). Le lanthane 2

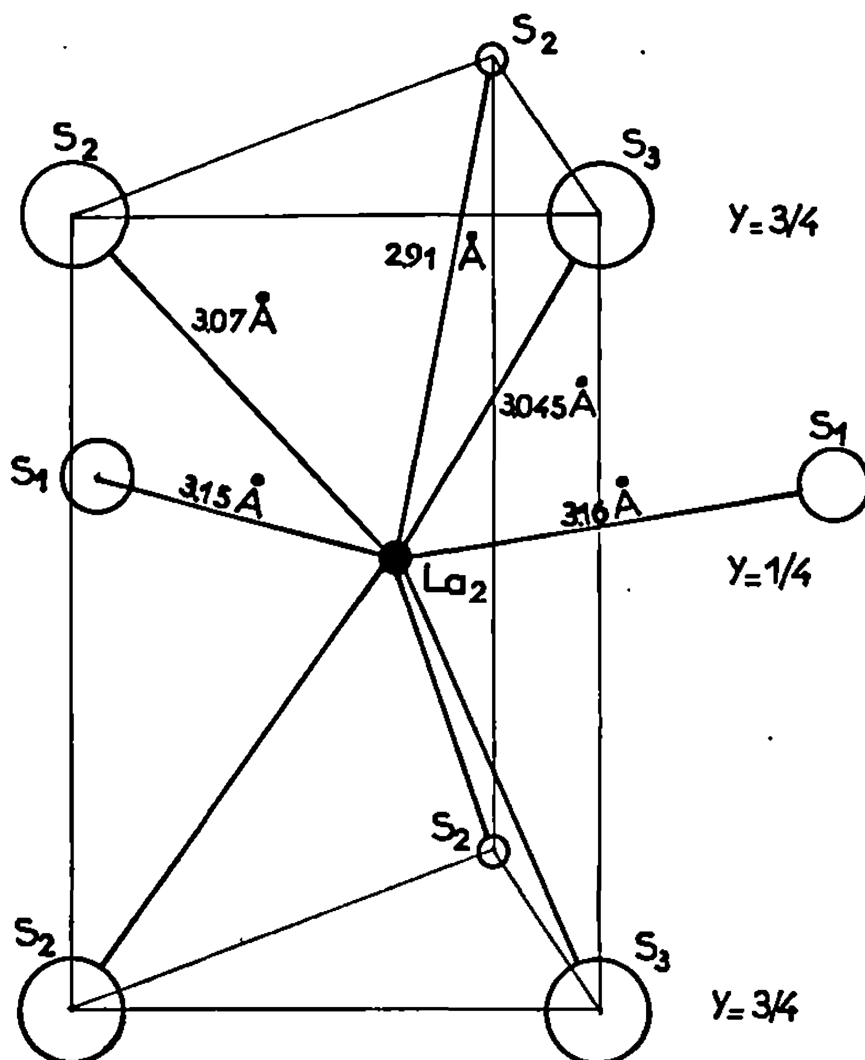


Fig. 2. — Coordinences du lanthane 2.

possède la coordinence 8; les liaisons La_2-S, comprises entre 2,91 et 3,16 Å, ont une longueur moyenne de 3,04 Å. L'atome de lanthane 2 situé dans le plan $y = 1/4$ est lié à deux atomes de soufre dans le même plan et à trois autres dans chacun des plans $y = 3/4$ qui l'encadrent (*fig.* 2).

Nous poursuivons la mesure des intensités des réflexions des strates $k = 2$ et $k = 3$, et nous avons l'intention de corriger les erreurs d'absorption pour pouvoir évaluer les facteurs d'agitation thermique propres à chaque atome.

Nous espérons pouvoir publier prochainement une étude semblable sur la structure cristalline de la variété β.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 221.

(2) P. Besançon, C. Adolphe et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 111.

(3) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Lévy, Oak Ridge National Laboratory, T. P., 1962, p. 305.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., et Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6*e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des phases de l'acide ferricyanhydrique.* Note (*) de MM. **Richard Haser**, **Marcel Pierrot** et **Charles-Édouard de Broin**, présentée par M. Jean Wyart.

Six phases de l'acide $H_3Fe(CN)_6$ ont été identifiées par microanalyse et diffraction X. Elles présentent entre elles des transformations topotactiques et des relations de polytypisme d'un type nouveau.

Dans le cadre d'une étude de l'agencement des anions minéraux par liaison H [(1), (2), (3)], notre attention s'est portée sur l'acide ferricyanhydrique, $H_3Fe(CN)_6$, encore mal connu à l'état cristallisé. Ford-Smith (4) rappelle les difficultés de sa préparation. Beck et Smedal (5) publient un spectre infrarouge.

1. La méthode d'échange ionique permet de préparer des solutions aqueuses de l'acide, à partir de $K_3Fe(CN)_6$, dont on obtient aisément des monocristaux de composition $H_3Fe(CN)_6$, xH_2O.

Six phases sont obtenues jusqu'à présent par évaporation de la solution sous atmosphère inerte :

— à température ordinaire se forme d'abord l'hydrate I qui se décompose spontanément au sein de la solution en phases II et IV et plus rarement en III;

— dans les mêmes conditions, mais sous pression réduite en présence d'un desséchant, en plus de II et IV, s'obtiennent quelques cristaux de V;

— au-dessus de 20°C, on ne retrouve que les phases II et IV et vers 35°C apparaît la phase VI;

— au-dessus de 40°C, précipite un composé amorphe, non identifié.

Le tableau I donne les caractères des six phases isolées étudiées par microanalyse des éléments et diffraction X selon les méthodes du rétigraphe et de la précession.

TABLEAU I.

Phases.	Maille (Å).	Groupe.	D_m.	Z.	xH_2O.
I. Orthorh...	$a = 9,0$; $b = 16,0$; $c = 8,7 \pm 0,1$	P*nnn*	$1,48 \pm 0,03$	4	3–4
II. Hex......	$a = 6,51$; $c = 5,78 \pm 0,01$	P 31 *m*	$1,66 \pm 0,01$	1	$0<x<0,5$
III. Hex......	$a = 6,5$; $c \simeq 2 \times 5,78$	?	?	?	?
IV. Rhomb...	$a^{H} = 11,50 \pm 0,02$	R 32	$1,55 \pm 0,01$	15	$1<x<1,5$
	$c^{H} = 34,35 \pm 0,08$	ou			
	$a^{R} = 13,24$; $\alpha = 51°23$	R 3 *m*	–	5	–
V. Monocl...	$a = 29,0 \pm 0,2$	P $2_1/a$	$1,55 \pm 0,02$	8	$\simeq 1$
	$b = 11,20 \pm 0,05$				
	$c = 6,11 \pm 0,03$				
	$\beta = 92°15' \pm 15'$				
VI. Monocl...	$a = 13,84 \pm 0,02$	I 2/*m*	$1,51 \pm 0,02$	8	0–0,5
	$b = 22,36 \pm 0,08$				
	$c = 6,13 \pm 0,01$				
	$\beta = 103°30' \pm 20'$				

2. Les cristaux de la phase I sont des plaquettes allongées suivant [001], de couleur brun rouge. Leur instabilité à l'air ne permet pas d'effectuer une analyse précise. Parmi les groupes centrosymétriques, on aboutit à P*nnn*. Ces cristaux sont voisins de ceux du pentahydrate de l'acide cobalticyanhydrique [6].

La phase II présente les formes $\{10\bar{1}0\}$, 1/2 $\{11\bar{2}1\}$, 1/2 $\{0001\}$, indiquant la classe 3 *m*. Des cristaux ne présentant que 1/2 $\{11\bar{2}1\}$, 1/2 $\{1\bar{2}\bar{1}1\}$, 1/2 $\{0001\}$ ont été également observés. Un effet piézoélectrique intense a été mis en évidence suivant [00.1] et [11.0], confirmant la classe 3 *m*. Le composé « isotype » du cobalt a été étudié ($a = 6{,}46$; $c = 5{,}66 \pm 0{,}05$ Å, $D_m = 1{,}68$, $Z = 1$). L'absence d'effet piézoélectrique, contrairement au composé du fer, suggère que le groupe le plus probable est $P\bar{3}1m$, comme cela a été admis par ailleurs [(7), (8)].

La phase IV appartient à la classe de Laue $\bar{3}m$; l'étude des formes conduit à $\bar{3}m$, 32 ou 3 *m*. La détection d'un effet piézoélectrique exclut $\bar{3}m$.

La phase V apparaît sous forme de fines aiguilles brun foncé. Vu sa rareté, seule la perte en eau a pu être dosée. Les rayons X conduisent d'une manière univoque au groupe $P2_1/a$.

La phase VI donne des prismes pseudo-hexagonaux de couleur bleu noir. Compte tenu de l'absence d'un effet piézoélectrique, le groupe $I2/m$ est le plus probable.

3. Le tableau I montre que les phases identifiées, sauf la phase I, présentent entre elles des relations étroites. Elles ont un réseau hexagonal ou pseudo-hexagonal. Le tableau II donne ces relations par rapport à la métrique de la phase II.

TABLEAU II.

II.	III.	IV.	V.	VI.
[10.0]	[10.0]	1/2 [12.0]	1/5 [100]	1/2 [100]
	≃ 0 %	— 2 %	+ 10 %	— 6 %
[12.0]	[12.0]	[10.0]	[010]	1/2 [010]
	≃ 0 %	— 2 %	+ 0,6 %	+ 0,8 %
[00.1]	1/2 [00.1]	1/6 [00.1]	[00.1]	[00.1]
	≃ 0 %	+ 1 %	+ 4 %	+ 6 %

Malgré les différences de densités et de teneur en eau, ces relations suggèrent un polytypisme. Confirme cette hypothèse le fait que les phases II et IV existent souvent en syntaxie. Ce polytypisme se distinguerait de celui, usuel, d'empilements de sphères, par la possibilité d'agencements très variés des octaèdres $Fe(CN)_6$ du fait des ponts hydrogène.

4. Les transformations des phases les unes dans les autres se font topotactiquement.

Ainsi à la température ordinaire, un cristal de la phase V se transforme en un monocristal II, puis en un monocristal IV et au stade ultime en un

monocristal VI. Il en est de même pour III en IV et à 90°C, pour IV en II. Les relations données dans le tableau II sont satisfaites.

Notons aussi que si un cristal d'hydrate I perd son eau, il se forme des cristaux IV ayant leurs axes c_{IV}^{H} parallèles à c_I; on a : $c_I = 1/4\, c_{IV}$ (+ 1 %).

Remarquons aussi que la phase VI présente des analogies métriques avec l'acide ferrocyanhydrique de paramètres $a = 6{,}94$; $b = 11{,}34$; $c = 6{,}13$ Å; $\beta = 105°15'$. On a : $a_{VI} \simeq 2\,a$; $b_{VI} \simeq 2\,b$; $c_{VI} \simeq c$; $\beta_{VI} \simeq \beta$, ce qui suggère une parenté de structure entre $H_4Fe(CN)_6$ et l'acide $[H_3Fe(CN)_6]_{VI}$.

5. Nous avons commencé une étude en vue de préciser la nature de l'eau dans ces différentes phases.

— Ainsi, le chauffage jusqu'à 90°C d'un monocristal IV donne un monocristal II avec perte d'eau. L'eau dans la phase IV est, au moins pour une part, une eau de constitution.

— Par contre, dans la phase II, l'eau est une eau zéolithique comme le montrent son départ réversible vers 65°C, ainsi que l'invariance des équidistances d_{hkl} avant et après chauffage d'un échantillon polycristallin.

6. La détermination des structures cristallines de ces différentes phases est assez avancée. La connaissance des empilements des anions $Fe(CN)_6^{3-}$ et la localisation des protons doivent permettre de comprendre les relations de polytypisme et les transformations topotactiques des diverses phases. Le rôle de l'eau dans ces différentes structures sera également éclairci.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) M. Pierrot, R. Kern et R. Weiss, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 425.

(2) M. Pierrot, *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Marseille, 1968, Cent. Doc. C. N. R. S. n° 2504.

(3) M. Pierrot, R. Haser, C. E. de Broin et R. Kern, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.* (à paraître, 1969).

(4) M. H. Ford-Smith, *The Chemistry of Complex Cyanides*, London, Her Majesty's Stationery Office, 1964.

(5) W. Beck et H. S. Smedal, *Z. Naturf.*, 20 *b*, 1965, p. 109.

(6) O. K. Dobrolyubsky, *J. Appl. Chem.*, 26, 1953, p. 1185.

(7) A. Ludi, H. U. Güdel et V. Dvorak, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 2035.

(8) H. J. Güdel, A. Ludi et H. Bürki, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, p. 1383.

(Laboratoire des Mécanismes de la Croissance cristalline, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur l'existence et l'obtention du bihydrate d'alumine* $Al_2O_3 . 2H_2O$; *structure et vieillissement* [1]. Note [*] de M. **Nicolas P. Péntcheff** et Mme **Antonia Z. Zaprianova**, présentée par M. Henri Moureu.

Nos recherches précédentes [[2], [3]] sur les hydroxydes d'aluminium, qui se forment au cours d'une lente hydrolyse en solution d'aluminates, nous ont permis d'établir que le premier produit stœchiométrique, précipité dans ces conditions, est le bihydrate $Al_2O_3 . 2H_2O$ (26,1 % H_2O). On peut obtenir la même composition en utilisant des précipitants différents (acides, sels d'ammonium, eau de brome, CO_2, etc.) dans un intervalle de températures assez large (60-96°C). La précipitation est effectuée complètement en milieu alcalin (pH 9,2). Les précipités ayant la composition de bihydrate montrent sous le microscope électronique un microhabitus spécifique, qui varie dans un certain degré avec les conditions de précipitation; leurs diagrammes cristallographiques, obtenus à l'aide de rayons X, correspondent à celui de la boehmite AlO.OH.

On sait que le réseau cristallin de la boehmite n'est pas compact et que la moitié des atomes d'oxygène ne sont pas liés au moyen de ponts d'hydrogène [4]. Une inclusion de l'eau est alors possible, ce qui n'est pas connu chez l'autre monohydrate d'alumine, le diaspore dont le réseau cristallin est plus compact.

Les précipités ayant la composition du bihydrate d'alumine, ainsi que tous les produits de leur vieillissement, ont été étudiés non seulement sous le microscope électronique et au moyen de l'analyse structurale aux rayons X, mais aussi par l'analyse thermogravimétrique et infrarouge. Les données obtenues montrent que le processus de vieillissement s'effectue très vite (il commence dès la précipitation) et dépend du précipitant. Par exemple, les précipités obtenus par le nitrate d'ammonium dans les conditions d'analyse chimique (à l'égard de la détermination gravimétrique de l'aluminium) sont formés de petits cristaux, sur la surface desquels on observe des formations aiguillées. Quand on précipite à l'aide de CO_2, ces formations sont absentes et les cristaux sont plus gros et bien définis; on ne voit plus la structure mosaïque. Malgré la différence dans le microhabitus observé sous le microscope électronique, les bihydrates mentionnés possèdent les mêmes diagrammes structuraux, celui de la boehmite, et un spectre infrarouge dans lequel on distingue les domaines suivants d'absorption : à 3 090 cm^{-1} se trouve la vibration de valence du groupe OH, à 1075 cm^{-1} la vibration de déformation du même groupe. A la différence du spectre de la boehmite, on trouve aussi des bandes qui montrent la présence de l'eau à 3 400 cm^{-1} pour la vibration de déformation de HOH.

Étant donnée leur hauteur, nous admettons qu'ils correspondent à l'eau, adsorbée à la surface. L'absorption dans le domaine des grandes longueurs d'onde, qui caractérise la liaison Al—O, est différente; cela est dû à la déformation, qui arrive avec l'entrée de la deuxième molécule de l'eau.

Comme produit ultérieur de vieillissement, on peut considérer la bayerite, qui prend naissance dans les mêmes solutions, mais dans le cas où la précipitation est très lente (environ deux mois). Dans ce cas, le micro-habitus des particules change radicalement; elles deviennent prismatiques, bien formées, sans aucune formation aiguillée. L'analyse structurale par rayons X montre qu'il s'agit d'une vraie bayerite sans aucun mélange de boehmite. La bayerite obtenue a un spectre infrarouge caractéristique, dans lequel la vibration de valence de OH est à 3 440 cm^{-1} et la vibration de déformation à 1000 cm^{-1}. On peut obtenir de même la bayerite à l'état très pur en effectuant la précipitation plus vite (4-5 h). Mais, dans ce cas, les cristaux sont très petits. Cela est visible par les observations au microscope électronique; dans les diagrammes concernant l'étude par rayons X on ne voit pas les lignes très faibles; l'intensité de l'absorption dans les spectres infrarouges est aussi fort diminuée ([5]).

Au moyen des précipitations fractionnées, effectuées suivant les conditions respectives que nous avons décrites ci-dessus, on peut isoler successivement tout d'abord le bihydrate d'alumine, puis un produit mixte contenant aussi de la bayerite et enfin la bayerite pure, ce qu'on peut démontrer en utilisant les méthodes d'analyse déjà mentionnées. Donc, la modification de l'alumine bihydratée n'est pas stable : sous la solution mère, ou exposée à l'air atmosphérique d'une humidité ordinaire, elle se transforme progressivement en bayerite. On peut la conserver quand même dans un espace fermé (dessiccateur) desséché à l'aide de chlorure de calcium jusqu'à une tension de vapeur d'eau déterminée.

En interprétant les résultats de nos recherches, on peut déduire, en résumé, les conclusions suivantes :

1. La première modification définie de l'hydroxyde d'aluminium, qu'on obtient dans les conditions de la méthode pour le dosage gravimétrique de l'aluminium d'après N. P. Péntcheff ([6]), est le bihydrate d'alumine caractérisé par son habitus sous le microscope électronique et par son spectre infrarouge.

2. Le bihydrate ne possède pas un réseau cristallin spécifique; étudié à l'aide de rayons X, il montre le diagramme structural de l'alumine monohydratée, la boehmite. En présence de l'eau, le bihydrate n'est pas stable et l'on peut le conserver uniquement à une tension de vapeur d'eau assez faible.

3. Le vieillissement du bihydrate s'effectue relativement vite et conduit dans tous les cas à la formation de bayerite.

4. L'obtention de la bayerite n'est pas compliquée. Son ultramicro-habitus est spécifique et peut servir à son identification.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) *Voir* aussi N. P. PÉNTCHEFF et A. Z. ZAPRIANOVA, *Absiracis of scientific papers presented at the XXth International Congress of Pure and Applied Chemistry* (I.U.P.A.C.), Moscou, 1965, D 22, p. 64-65.

(2) N. P. PÉNTCHEFF, *Annuaire de l'Univ. de Sofia*, Fac. phys-mathém., XXXIX, 2, 1942-1943, p. 29-47.

(3) N. P. PÉNTCHEFF, *Bull. de l'Institut chim. de l'Acad. bulgare des Sciences*, IV, 1956, p. 369-375.

(4) N. P. PÉNTCHEFF, A. ZAPRIANOVA et R. NATCHÉVA, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 16, n° 7, 1963, p. 725.

(5) H. GINSBERG, W. HÜTTIG et H. STIEHL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 318, H. 5-6, 1962, p. 238.

(6) N. P. PÉNTCHEFF, *Annuaire de l'Univ. de Sofia*, Fac. phys.-mathém., XXXIX, 2, 1942-1943, p. 1-28.

(Faculté de Chimie, Université de Sofia, Bulgarie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation du chromite de mercure.* Note (*) de MM. **Jules Lamure** et **Jean-Louis Colas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé $Hg_{0,25}CrO_{2,42}$ se forme au cours de la décomposition thermique des différents chromates mercuriques. Le chromite de mercure a été obtenu par réaction entre l'oxyde mercurique et le composé oxygéné du chrome résultant de la thermolyse du chrome-trioxalate d'ammonium à température peu élevée.

Au cours d'une étude antérieure sur la décomposition thermique du chromate mercurique un chauffage bref à 460° nous avait permis d'iscler, à la surface des cristaux, de très petites quantités d'un produit que l'analyse et les diagrammes de diffraction des rayons X permettaient de considérer comme le chromite $HgCr_2O_4$. Cet oxyde double ne paraissant pas être connu nous avons essayé de l'obtenir en quantités plus importantes en utilisant les méthodes habituellement employées pour la préparation des chromites.

1° La décomposition du bichromate mercurique qui est observable dès 225° donne naissance à un mélange de chromate neutre et d'un composé noir foncé que nous appelons A dont la composition constante correspond à une formule très voisine de $Hg_{0,25}CrO_{2,42}$. Son diagramme de rayons X, caractéristique, très net, mais très complexe, indique un réseau de basse symétrie qui n'a pu être interprété.

Insoluble dans les acides et dans les bases il ne peut être mis en solution que par attaque avec des réactifs oxydants (H_2SO_4 concentré et chaud, solutions de persulfates, bromates et periodates alcalins). Il n'a donc pas été possible de connaître sous quels degrés d'oxydation le chrome y est présent. Signalons toutefois que nous avons pu le reproduire par chauffage de mélanges de HgO avec le bichromate de chrome $Cr_2(Cr_6O_{21})$ obtenu par thermolyse de CrO_3 à 320° selon les indications de Lorthioir et Michel ([1]), ce qui peut être considéré comme un signe de la présence de chrome VI.

Cette phase est stable jusqu'à 360°. Au-dessus elle se décompose directement en Cr_2O_3 avec perte de mercure et d'oxygène. Ceci explique que la décomposition des chromates $HgCrO_4$ et Hg_3CrO_6 qui commencent toutes deux à peu près à cette température fournissent toujours un mélange de A et de Cr_2O_3 et que seule celle du bichromate permette de l'obtenir pure.

Ces résultats nous obligeront à reconsidérer l'explication que précédemment nous avons donnée de la décomposition du chromate basique Hg_3CrO_6 ([2]).

2° La thermolyse des chrome-trioxalates permettant d'obtenir à température peu élevée les chromites de nombreux métaux [([3]), ([4])] nous avons essayé de préparer le sel mercurique en dissolvant HgO récemment précipité

TABLEAU.

Diagramme de poudre de $HgCr_2O_4$.

h k l.	d_{obs}.	d_{ac}.	I.
1 1 1	4,98	4,991	f
2 2 0	3,053	3,058	TF
3 1 1	2,604	2,608	TF
2 2 2	2,494	2,496	tf
3 3 1	1,982	1,984	M
4 2 2	1,763	1,765	F
5 1 1	1,663	1,665	F
4 4 0	1,526	1,528	F
5 3 1	1,460	1,461	f
6 2 0	1,366	1,367	M
5 3 3	1,318	1,319	M
6 2 2	1,303	1,303	tf
7 1 1	1,210	1,211	f
6 4 2	1,154	1,155	F
5 5 3	1,126	1,125	F
8 0 0	1,0808	1,0811	f
7 3 3	1,0571	1,0569	tf
8 2 2	1,0196	1,0194	M
6 6 2	0,9921	0,9922	M
6 6 4	0,9221	0,9220	f
9 3 1	0,9068	0,9067	M
8 4 4	0,8831	0,8830	M
9 3 3	0,8692	0,8693	tf
10 2 0	0,8483	0,8481	M
9 5 1	0,8363	0,8362	M

dans une solution d'acide chrome (III) trioxalique. Nous n'avons pu l'obtenir; le sel, s'il se forme, étant très peu stable la solution au cours de son évaporation laisse déposer lentement des oxalates de mercure.

3° La combinaison directe des oxydes n'a pas davantage été possible aussi bien avec le mélange des oxydes secs qu'avec les oxydes coprécipités. La faible réactivité de Cr_2O_3 aux températures peu élevées exigées par l'instabilité de HgO et du chromite s'y oppose. De plus, au cours du chauffage le caractère oxydant de HgO se manifeste et entraîne la formation de chromates dont la décomposition conduit invariablement à la phase A décrite ci-dessus.

Il paraissait cependant possible d'obtenir le chromite si l'oxyde de chrome prenait naissance à une température convenable pour que sa combinaison avec HgO puisse se faire. En chauffant à 420° pendant quelques minutes HgO avec les produits résultant de la thermolyse incomplète du bichromate ou de préférence du chrome-trioxalate d'ammonium nous avons pu obtenir régulièrement la formation du chromite. La combinaison se fait rapidement, mais le rendement en chromite est assez faible par suite de l'oxydation inévitable de Cr_2O_3 par HgO. De plus, il est très difficile d'empêcher la présence d'un peu de Cr_2O_3, n'ayant pas réagi ou provenant

d'une décomposition partielle du chromite, qu'il n'est pas possible de séparer par la suite. Nous nous proposons de fixer les conditions précises à réaliser.

Cependant un grand nombre de préparations a fourni après élimination du chromate un produit pratiquement pur correspondant exactement à la formule $HgCr_2O_4$.

4° Le chromite de mercure est de couleur vert très sombre. Il commence à se dissocier vers 360°, température voisine de la température de décomposition commençante des composés rencontrés dans ce travail. Il n'est attaqué que par les réactifs qui dissolvent Cr_2O_3 et le produit A.

Bien qu'obtenu à une température relativement basse c'est un composé bien cristallisé dans le système cubique à faces centrées. Son diagramme de poudre obtenu avec la raie K_α du cuivre a permis le calcul du paramètre cristallin : $a = 8{,}65$ Å. La densité mesurée sur plusieurs échantillons a donné la valeur $d = 7{,}54$ à 20°; la valeur calculée sur la base du paramètre indiqué est égale à 7,56.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) G. Lorthioir et A. Michel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4560.
(2) J. Lamure et J.-L. Colas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3696.
(3) J. Pâris, *Thèse*, Lyon, 1963.
(4) J. Pâris et R. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1965, p. 1138.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Institut Catholique,*
12, *rue Cassette, 75-Paris,* 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Existence et domaine de stabilité de deux oxydes de vanadium de composition voisine de* VO_2. Note (*) de MM. **François Théobald** et **Jean Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de V_2O_5 par H_2 à 315°C permet d'isoler un oxyde de vanadium B à très faible teneur en eau. Cette phase peut être pratiquement déshydratée sans que sa structure soit modifiée. Son traitement hydrothermal conduit à une nouvelle phase A dont les auteurs étudient le comportement thermique et le domaine de stabilité. Ces deux phases ont pu être retrouvées par traitement hydrothermal de l'hydrate de Gain.

Dans une Note précédente (1) consacrée à l'étude de la décomposition thermique de l'hexavanadate d'ammonium, nous avions mis en évidence deux phases C et D dont les compositions étaient très voisines de celle de la phase d'Aebi $V_{12}O_{26}$. Nous avions signalé à cette occasion l'existence d'une phase B dont le spectre de diffraction X ressemblait beaucoup à celui de C, mais dont la composition chimique était bien différente : le degré d'oxydation moyen du vanadium y était voisin de 4 alors qu'il était de 4,33 environ dans la phase C.

Ainsi que nous l'indiquions, B avait été obtenu antérieurement par divers auteurs sans que ceux-ci aient fait le rapprochement entre des résultats presque identiques. Les principales techniques ayant conduit à l'observation du spectre de B sont les suivantes : traitement thermique (2) ou hydrothermal (3) de l'hydrate rose de Gain (4); décomposition de NH_4VO_3 sous vide (5) ou en atmosphère réductrice (6); réduction de V_2O_5 par H_2 (5) entre 410 et 520°C; réduction de V_2O_5 par NH_3 : phase V de Tarama et coll. (7). Récemment, Branly (8) a obtenu la phase B en réduisant $V_{12}O_{27}H_2$ par H_2 à 330-410°C.

Les formules suivantes ont été attribuées jusqu'ici à B : VO_2, H_2O (2); $VO_{2,33}$ [(3), (6)]; VO_2, $yH_2O(y < 0{,}04)$ (4); VO_x (5); $V_{12}O_{24}$, H_2O (7). Le désaccord entre ces divers résultats nous a conduits à déterminer des conditions de préparation permettant d'obtenir B cristallographiquement pur de façon simple, à définir sa composition et son domaine d'existence. La voie d'accès la plus commode consiste à réduire V_2O_5 par H_2.

Préparation de B par réduction de V_2O_5 par H_2. — Guidés par les travaux de Kato et coll., nous nous sommes contentés d'explorer le domaine 300-420°C. Nous avons opéré avec H_2 ayant barboté dans H_2O. Le degré d'oxydation moyen z du vanadium dans les solides a été mesuré par la méthode potentiométrique au cérium et par la méthode de Reuter et coll. (9).

A 500°, il se forme rapidement V_2O_3; vers 420-450°, on observe transitoirement les phases B et C (1) mélangées de V_2O_5. Au-dessous de 400°, la réduction se manifeste aux rayons X d'abord par l'apparition d'un

ensemble de raies nouvelles (E), à savoir 4,13 Å (F); 3,22 Å (F); 3,19 Å (m); 2,54 Å (m). E, dont la teneur est maximale pour $4,5 < z < 4,8$, apparaît toujours mélangé de V_2O_5 ou B et n'a pas pu être isolé à l'état pur. V_2O_3 constitue le stade final de la réaction.

A 315°, après quelques heures, on obtient un mélange de V_2O_5 et de (E). Le produit est alors broyé puis réduit à nouveau. Après plusieurs opérations semblables, les raies de B apparaissent. Ensuite B subsiste seul ($z \leq 4,10$) et pendant une durée de temps suffisamment grande pour qu'on puisse l'isoler à l'état pur. La réduction se poursuit pour aboutir à V_2O_3.

Domaine d'existence de la phase B et composition. — La phase B apparaît cristallographiquement pure pour des valeurs de z comprises entre 3,89 et 4,09. Au-dessus de 4,20 (E) subsiste indiscutablement. Au-dessous de 3,80, V_2O_3 apparaît. Chauffés sous vide, les échantillons pour lesquels $z = 4,0$ conduisent à V_2O_4 dès 350°, mais la transformation n'est rapide qu'au-dessus de 400°. Ce comportement distingue nettement B de C qui donne à 450° une phase D très voisine de $V_{12}O_{26}$ [1].

Des échantillons dégazés sous vide à 20°C en thermobalance ont été chauffés pendant un temps de l'ordre de 15 mn à 300° sous vide secondaire. Cette calcination s'accompagne du départ d'une quantité d'eau correspondant à un rapport H_2O : V de l'ordre de 1/20 (dans tous les cas $< 1/10$). Ces résultats sont comparables à ceux de Deschanvres et coll. [6] et Branly [8]. Aucun changement n'est alors décelable aux rayons X. Poursuivant l'essai en chauffant jusqu'à 550°, on observe une variation de masse de l'ordre de l'incertitude expérimentale correspondant à un rapport $H_2O : V \simeq 1/100$. Le spectre est alors celui de V_2O_4. La structure de B se maintient donc jusqu'à une composition extrêmement voisine de V_2O_4. On peut se demander légitimement si B n'est pas simplement un oxyde.

Les échantillons pour lesquels z s'écarte de 4 conduisent par chauffage à des mélanges. Ainsi un échantillon pour lequel $z = 4,09$ conduit vers 450-500° à un mélange de V_2O_4 (80 %) et de la phase C (20 %); pour $z = 4,05$: V_2O_4 (90 %) et C (10 %). Par contre, pour $z = 3,89$ on observe V_2O_4 seul. On retrouve le fait que le domaine d'homogénéité de V_2O_4 est étroit au-dessus de 4, plus large au-dessous [10].

Traitement hydrothermal de B; obtention d'une phase A. — Dans des tubes de silice de 10 cm³ environ, nous avons placé B et de l'eau, puis scellé ces tubes en pompant sous vide. Placés dans un autoclave, ces tubes ont pu être chauffés jusqu'à 400° et plus pendant plusieurs heures. Après un refroidissement nécessairement lent et rendant les trempes impossibles, les échantillons ont été examinés aux rayons X.

Jusqu'à 200°C, on observe B seul. A partir de 220° apparaît une phase noire pulvérulente (A) dont le spectre est donné dans le tableau. (A) est pure entre 250 et 300°. Au-delà V_2O_4 apparaît en quantités croissantes

(20 % à 315°, 80 % à 370°). Des échantillons de B pour lesquels $z = 4{,}10$ laissent apparaître une faible proportion de C. A est observé mélangé à V_2O_4 jusqu'à $z = 3{,}74$. Le domaine de stabilité de A encadre donc largement la valeur $z = 4$, mais l'impossibilité d'effectuer des trempes empêche de le préciser pour l'instant.

Par calcination sous vide, A se transforme en V_2O_4 à partir de 450-500°, mais la température, comme pour B, est mal définie. En thermobalance, la montée rapide de température s'accompagne d'une perte en eau correspondant à une teneur en eau $H_2O : V \simeq 1/10$ à $1/40$, mais jusqu'à 450° aucun changement n'est décelable aux rayons X. Si l'on poursuit l'essai au-delà de 450° en chauffant jusqu'à 550°, la transformation en V_2O_4 ne s'accompagne que d'une variation de masse de l'ordre de l'erreur expérimentale. Les résultats sont donc tout à fait comparables à ceux obtenus pour B et la structure de A se maintient jusqu'à une composition extrêmement voisine de V_2O_4.

TABLEAU.

Phase B.		Phase A.		Phase F.	
d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
6,2	2	5,95	6	8,5	10
5,8	3	3,49	10	8,2	3
3,52	10	3,38	1	4,82	3
3,11	1	2,98	5	4,67	3
3,08	3	2,68	6	3,60	2
2,96	4	2,52	1	3,39	10
2,94	1	2,27	1	3,34	4
2,88	1	2,11	1	3,14	3
2,66	2	$1{,}98_5$	6	2,92	3
2,64	3	$1{,}91_5$	10	2,90	2
2,05	2	1,82	3	2,83	1
2,01	6	$1{,}65_5$	2	2,73	3
$1{,}84_5$	8	$1{,}64_5$	0,5	2,71	1
1,70	1	1,61	4	$1{,}81_5$	10
1,66	1	$1{,}54_3$	2	1,77	1
1,58	1	1,45	2	1,69	1
$1{,}56_7$	1	1,42	1	1,62	0,5
$1{,}55_8$	3	$1{,}40_7$	1	1,51	2

TRAITEMENT HYDROTHERMAL DE L'HYDRATE ROSE DE GAIN (HRG). — Les résultats précédents nous ont conduits à reprendre de façon détaillée le traitement hydrothermal de l'hydrate rose de Gain ([4]), soit seul, soit en présence de faibles quantités d'oxydant ou de réducteur. Nous avons préparé l'hydrate, auquel Gain attribue la formule VO_2, H_2O, selon la méthode de Glemser et coll. ([11]). Signalons que nous avons toujours trouvé une teneur en eau telle que $H_2O : V = 1{,}17$.

Par traitement hydrothermal de HRG frais et non oxydé, nous n'avons pas pu obtenir B ou A seuls. En effet, dès 200° *certaines* raies de V_2O_4 apparaissent déjà (2,43, 2,14 et 1,66 Å) bien que les raies de l'hydrate

subsistent encore. Les résultats suivants illustrent les difficultés rencontrées : 200°C : HRG + certaines raies de V_2O_4; 243°C : B + certaines raies de V_2O_4; 252°C : A (50 %) + V_2O_4 (50 %); 283°C : V_2O_4 (90 %) + A (10 %). On n'observe pas avec HRG oxydé ($z \simeq 4,06$) de raies de V_2O_4 entre 200 et 300° mais B ou A. Inversement avec des mélanges de HRG + V_2O_3 (10%) on obtient à 230° B et à 242° B + A + V_2O_4. Ces résultats confirment dans l'ensemble ceux qui ont été obtenus lors du traitement hydrothermal de B.

Nous avons réalisé aussi quelques essais en soumettant au traitement hydrothermal HRG plus ou moins oxydé par de l'*eau oxygénée*. En plus des phases V_2O_4, A, B et C nous avons pu séparer une phase verte F, dont le spectre est donné dans le tableau et dont le degré d'oxydation est compris entre 4,60 et 4,84. Une étude systématique des relations entre ces diverses phases est actuellement en cours.

Signalons que les phases A et B ont pu être obtenues cristallographiquement pures respectivement par action de HRG sur l'hexavanadate d'ammonium et par calcination de ce dernier. Toutes les réactions citées ne permettent plus de douter de l'individualité de A, de B et de C.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) F. Théobald, R. Cabala et J. Bernard, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1534.
(2) A. Cartillier, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Besançon, 1961, p. 68.
(3) D. Pouvaret, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Besançon, 1963.
(4) G. Gain, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 823 et 146, 1907, p. 403.
(5) A. Deschanvres, G. Nouet et B. Raveau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3144.
(6) M. Kato, M. Taniguchi et T. Kubo, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 69, 1966, p. 2102.
(7) K. Tarama, S. Teranishi et T. Miyazaki, *Ibid.*, 55, 1952, p. 68.
(8) D. Branly, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Lille, 1968, p. 62.
(9) B. Reuter, J. Jaskowsky et W. Laqua, *Z. anal. Chem.*, 214, 1965, p. 185.
(10) E. Hoschek et W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 63.
(11) O. Glemser et E. Schwarzmann, *Ibid.*, 278, 1955, p. 249.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,
32, rue Mégevand, 25-Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Relations structurales dans la série des sulfates doubles isotypes de formule* $Na_2M^{II}(SO_4)_2.4H_2O$ *avec* M^{II} = Fe, Co, Ni *ou* Zn. Note (*) de MM. **Louis Cot** et **Serge Peytavin**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des diagrammes de poudre Debye-Scherrer, nous avons déterminé avec précision les paramètres cristallographiques des quatre sels tétrahydratés. Une discussion des résultats fournit un argument complémentaire pour le classement des forces de liaison cation M^{II}-oxygène des molécules d'eau.

Les sels doubles $Na_2M^{II}(SO_4)_2.4H_2O$ ont tous une solubilité congruente dans le système ternaire $M^{II}SO_4$-Na_2SO_4-H_2O correspondant à 25°C. Isolés de leur solution mère et lavés à l'alcool, ils ne subissent aucune altération à l'atmosphère et à la température du laboratoire.

Suite à un travail déjà développé par ailleurs sur cette série de sels doubles ([1]), nous nous sommes proposés la détermination précise des paramètres cristallographiques de chacun d'eux, par une méthode de calcul itérative ([2]) pratiquée sur calculateur numérique I. B. M. 360.

La mesure des angles de diffraction θ est faite avec le maximum de précision permis par le matériel employé (diffractomètre Siemens Kristalloflex IV à goniomètre muni d'un monochromateur avant). La reproductibilité des valeurs observées est voisine de 1/100ᵉ de degré θ d'un échantillon à l'autre; celle des paramètres déduits d'enregistrements différents est de l'ordre de quelques millièmes d'angströms. La concordance entre θ observés et calculés est dans l'ordre de précision des valeurs enregistrées. Étant donnée l'étroite ressemblance des diagrammes Debye-Scherrer (indice très net d'une isotypie que l'ensemble de nos résultats confirme), la différenciation des paramètres de maille de chacun des composés n'a pu être obtenue que grâce à la technique diffractométrique très précise et à la méthode de calcul employée ici.

La masse volumique des cristaux à 20,0 ± 0,1°C est mesurée sur poudre tamisée à 40 μ, avec le benzène comme liquide pyenométrique.

Nos résultats confirment, pour ces quatre composés tétrahydratés, le groupe d'espace $P\,2_{1/c}$ (ou C^5_{2h}) du système monoclinique et imposent deux motifs par maille.

Le tableau schématise les paramètres de maille (a, b, c, β), les masses volumiques calculées (Δx) et observées (Δ_{obs}) et le volume calculé (Vx).

De ces résultats se dégagent les considérations suivantes :

— Les paramètres a, b et c (donc le volume Vx) diminuent quand M^{II} va de Fe à Ni, et augmentent de Ni à Zn.

— L'angle β $\left(\beta = \vec{O}x, \vec{O}z\right)$ varie en sens inverse des paramètres a, b et c.

— Les constantes cristallographiques sont très voisines pour $M^{II} = Co$ ou Zn.

— Comme il est normal, Δx augmente de $M^{II} = Fe$ à $M^{II} = Zn$.

TABLEAU.

	Fe^{2+}.	Co^{2+}.	Ni^{2+}.	Zn^{2+}.
$a \pm 0{,}002$ Å..........	5,557	5,534	5,533	5,538
$b \pm 0{,}001$ Å..........	8,256	8,246	8,191	8,249
$c \pm 0{,}004$ Å..........	11,156	11,083	11,044	11,078
$\beta \pm 0^o{,}07$............	100,20	100,35	100,48	100,17
$\Delta X \pm 0{,}003$ g/cm³......	2,411	2,462	2,483	2,503
$\Delta_{obs} \pm 0{,}008$ g/cm³......	2,406	2,452	2,483	2,505
$Vx \pm 0{,}5$ Å³...........	511,88	497,55	492,2	497,9

La structure détaillée de $Na_2Zn(SO_4)_2.4H_2O$ décrite par Giglio [3] montre que le remplissage de la maille est essentiellement assuré par groupements octaédriques constitués autour de M^{II}. Chacun d'eux est formé de 4 oxygènes de molécules d'eau et 2 oxygènes de deux tétraèdres SO_4 différents. La diminution de volume constaté pour la maille correspondrait à un raccourcissement, donc à un renforcement, de la liaison $M^{II}—O$ dans l'ordre $Ni^{2+}—O > Co^{2+}—O > Fe^{2+}—O$.

Nous aboutissons ici à la même conclusion que celle déduite des résultats de l'analyse thermogravimétrique et de la spectrographie d'absorption infrarouge [4].

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) M. Tiesi, *Thèse de 3e cycle*, Montpellier, 1968.
(2) A. Norbert, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 705.
(3) Giglio, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 789.
(4) L. Cot, M. Tiesi et M. Maurin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1407.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrométrie infrarouge du nitrate de nickel II hexammine et des solides engendrés par sa décomposition sous vide.* Note (*) de MM. **Michel Prost** et **Pierre Pichat**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'examen par spectrométrie infrarouge (4 000-250 cm^{-1}) du nitrate de nickel II hexammine et de ses produits de décomposition thermique isotherme sous vide dynamique permet de préciser les modifications structurales au cours de la pyrolyse. L'ammoniac est de plus en plus fortement coordiné au fur et à mesure que diminue sa teneur dans le solide. Corrélativement, le groupement nitrate passe de la forme ionique NO_3^- à la forme covalente $O—NO_2$. La formation de traces de nitrate d'ammonium est mise en évidence dès la température de 100°C.

Au cours d'un précédent travail, les différentes étapes de la pyrolyse sous vide dynamique du nitrate de nickel II hexammine (I) ont été déterminées [1]. Si la température t reste inférieure à 140°C, la thermogravimétrie isotherme permet de définir à partir de (I) deux solides intermédiaires de formules brutes moyennes :

(II)	$Ni(NO_3)_2, 3,65\,NH_3$	si $t \leq 80°C$,
(III)	$Ni(NO_3)_2, 2,50\,NH_3$	si $100 \leq t \leq 140°C$.

Il nous a semblé intéressant de compléter l'analyse radiocristallographique de ces solides [2] par une étude de spectrométrie d'absorption infrarouge. Les différents spectres ont été enregistrés à l'aide des spectrophotomètres « Perkin-Elmer » n° 125 (4 000-400 cm^{-1}) et n° 521 (400-250 cm^{-1}). Comme pour d'autres sels de nickel [3], les solides pastillés avec le bromure de potassium ou déposés sur des fenêtres de cet halogénure, donnent lieu à des échanges ioniques. Toutefois, ces échanges ne se produisent plus si l'on enrobe préalablement les échantillons de nujol, fluorolube ou hexachlorobutadiène. Les spectres relevés immédiatement après cette opération, avec des fenêtres de KBr, CaF_2 ou CsI sont alors concordants.

Les fréquences et les attributions des principales bandes sont rassemblées dans le tableau. Leur étude permet d'obtenir des indications sur les modifications structurales survenant au cours de la pyrolyse de (I) sous vide dynamique.

Au fur et à mesure que s'élimine l'ammoniac, sa coordination se renforce à l'intérieur du solide, comme en témoigne surtout l'augmentation de fréquence des vibrations $\nu(NiN)$ et $\delta_s(NH_3)$. Dans une moindre mesure, le déplacement vers les grandes longueurs d'onde des bandes $\nu(NH)$ traduit le même effet. En revanche, les maximums d'absorption $\delta_{as}(NH_3)$ et $\rho(NH_3)$, moins sensibles aux modifications de coordination, conservent les mêmes positions.

Les attributions des fréquences observées ont pu être vérifiées par l'examen du solvate deutérié (I'). Ce dernier s'obtient comme (I) à partir

du nitrate de nickel anhydre ([1]), mais en remplaçant NH_3 par ND_3. L'ammoniac deutérié est préparé suivant le mode opératoire de Bouclier et Portier ([4]). Les analyses chimique et radiocristallographique montrent que (I') est tout à fait analogue à (I).

L'ammoniac surstœchiométrique (0,3 à 1 mole) contenu dans le solvate (I) ([1]) ne donne pas lieu à des bandes d'absorption distinctes. Ceci confirme que, du point de vue énergétique, cet ammoniac n'est pas lié d'une façon très différente de la coordination. Nous avions en effet constaté que son départ est seulement mis en évidence au cours de la pyrolyse par micro-analyse thermique différentielle ([1]).

Les bandes du nitrate montrent que ce groupement possède dans (I) la symétrie ternaire de la forme ionique NO_3^-. Par contre, les spectres de (II) et (III) présentent des modifications indiquant un passage progressif à la symétrie binaire de la forme covalente O—NO_2. La vibration de valence symétrique de NO_3, absente pour (I), apparaît en effet à 1030 cm^{-1}, tandis que la bande de vibration de valence asymétrique de ce même groupement est dédoublée (1420 et 1315 ou 1320 cm^{-1}) ([5]).

TABLEAU.

Fréquences (en cm^{-1}*)*
et attributions des principales bandes observées en absorption infrarouge.

Vibrations.	Composés (I).	(I').	(II).	(III).
ν(NH)	3 360 Fl	2 500 F	3 360 f	3 360 f
	3 280 ép	2 380 m. fine	3 200 Fl	3 200 Fl
	3 200 ép. l	–	3 040 f	3 040 f
$\delta_{as}(NH_3)$	1 620 m	1 180 m	1 620 m	1 620 m
$\delta_s(NH_3)$	1 195 F	930 F	1 235 m	1 250 m
	–	–	1 205 m	1 230 f
	–	–	1 190 f	–
$\rho(NH_3)$	660 F	508 F	660 F	660 F
ν(NiN)	318 F	–	380 F	445 F
Nitrate	1 370 F	1 370 F	1 420 F	1 420 F
	–	–	1 320 F	1 315 F
	–	–	1 030 m	1 030 m
	832 m	832 m	832 m	832 m
	715 ép. f	715 f	715 ép. f	715 ép. f

Les intensités des bandes sont précisées par F, forte; m, moyenne; f, faible; ép, épaulement; l, large.

En conclusion, le groupement cationique $Ni(NH_3)_6^{2+}$ impose initialement sa structure au solvate (I), comme pour les halogénures correspondants [([6]), ([7]), ([8])]. Quand la teneur en ammoniac décroît, les ions nitrate se déforment pour participer à la coordinence de Ni^{2+}. Le même phénomène a d'ailleurs été observé par Gallezot et coll. ([9]) sur les nitrates de nickel tétrahydraté et dihydraté, obtenus par pyrolyse lente de l'hexahydrate.

Enfin, lors de la pyrolyse de (I) sous vide dynamique, à une température égale ou supérieure à 100°C, on observe très nettement la formation d'un voile blanc, translucide, sur les parois du tube laboratoire. Nous avons recueilli sur une fenêtre de fluorine, le dépôt formé après 10 jours lors de la décomposition à 100°C. Il est facile de réaliser, dans les mêmes conditions expérimentales la sublimation de NH_4NO_3. La comparaison des spectres infrarouges des deux dépôts prouve leur identité.

Du nitrate d'ammonium se forme donc au cours de la pyrolyse, par une réaction secondaire; toutefois, cette réaction est nécessairement très limitée, car la quantité produite, impondérable, reste indétectable par l'analyse chimique classique du solide résiduel. Au cours de la décomposition des ammines des chlorures de zinc, cadmium, manganèse et nickel, Remy [10] a observé la formation de chlorure d'ammonium, dans des conditions expérimentales similaires. Nous proposerons ultérieurement, dans le cas du nitrate de nickel II hexammine, une nouvelle explication de ce phénomène.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) M. Prost, H. Charcosset et J. Robin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 888.
(2) M. Prost et J. Robin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1820.
(3) G. E. Kalbus, *Dissertation Abstracts*, 17, 1957, p. 2413; V. W. Moloche et G. E. Kalbus, *J. inorg. nucl. Chem.*, 6, 1958, p. 104.
(4) P. Bouclier et J. Portier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1967, p. 738.
(5) K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, New York-London, 1963.
(6) R. W. G. Wyckoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1239.
(7) L. Sacconi, A. Sabatini et P. Gans, *J. inorg. Chem.*, 3 (12), 1964, p. 1772.
(8) J. M. Terrasse, H. Poulet et J.-P. Mathieu, *Spectrochim. Acta*, 20 (3), 1964, p. 305.
(9) P. Gallezot, *Thèse*, Lyon, 1966; P. Gallezot, M. V. Mathieu, D. Weigel et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1968, p. 882.
(10) F. Remy, *Thèse*, Besançon, 1967.

(*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein*, 69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.*,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de benzo-6.7 bicyclo [3.2.1] octènes substitués.* Note (*) de MM. LUCIEN BILLET et GÉRARD DESCOTES, présentée par M. Charles Dufraisse.

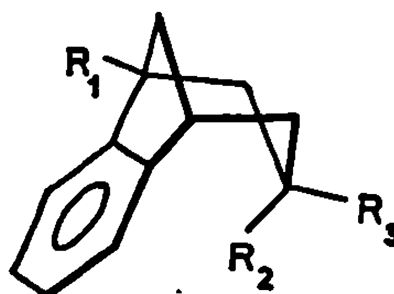
Les dérivés du benzo-6.7 bicyclo [3.2.1] octène peuvent être préparés à partir d'indènes substitués par condensation avec le dichloro-2.3 propène et réduction stéréosélective des cétones bicycliques formées.

La déshydratation d'arylcyclohexanols-3 permet d'aboutir par cyclisation intramoléculaire aux dérivés du benzo-6.7 bicyclo [3.2.1] octène 1 essentiellement identifiés par voie spectrale [1].

Ces composés peuvent être également obtenus en partant d'indènes substitués et comparés aux produits de cyclodéshydratation des phényl-3 cyclohexanols.

L'addition du bromure d'indénylmagnésium substitué ($R_1 = CH_3$) ou non ($R_1 = H$) 2 avec le dichloro-2.3 propène conduit par cyclisation de l'halogénure vinylique intermédiaire 3 aux composés 4 et 5 selon la méthode décrite par [2]. Le passage aux cétones bicycliques 5 peut être complété par un traitement à l'acide sulfurique. L'obtention de 1 *a* ($R_1 = H$) et 1 *b* ($R_1 = CH_3$) est réalisée par une réduction selon le procédé Clemmensen des composés carbonylés 5.

1
a $R_1=R_2=R_3=H$
b $R_1=CH_3$ $R_2=R_3=H$
c $R_1=R_2=CH_3$ $R_3=H$
d $R_1=R_3=CH_3$ $R_2=H$
e $R_1=R_2=R_3=CH_3$

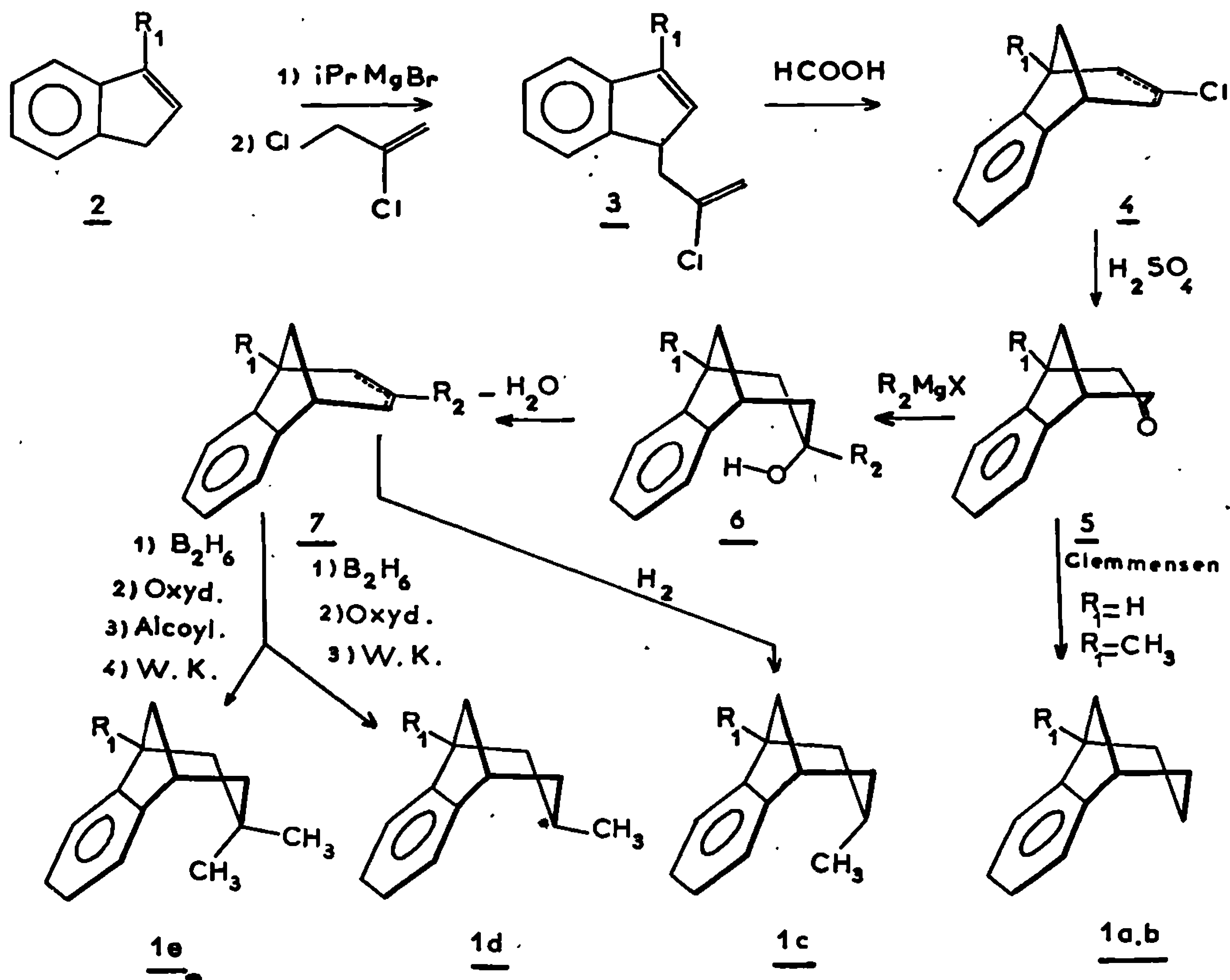


L'iodure de méthylmagnésium s'additionne sur 5 *b* pour former essentiellement l'alcool 6 ($R_1 = R_2 = CH_3$) de configuration *endo* (très faible association intermoléculaire du groupement hydroxyle décelée en infrarouge et proton hydroxylique très fortement blindé vers $0{,}30 \cdot 10^{-6}$). L'attaque nucléophile du réactif de Grignard est donc nettement orientée du côté opposé au noyau aromatique.

La déshydratation de l'alcool 6 donne un mélange d'hydrocarbures 7 qui, par hydrogénation catalytique, donne uniquement l'hydrocarbure 1 *c* de configuration *endo* (blindage du groupe méthyle vers $0{,}04 \cdot 10^{-6}$).

Enfin, les hydrocarbures 1 *d* et 1 *e* sont obtenus par hydroboration, oxydation par le mélange sulfochromique [3] et réduction selon le procédé

de Wolff-Kishner avec alcoylation préalable dans le cas de la synthèse de 1 *e*. La configuration *exo* de l'hydrocarbure 1 *d* est remarquée par le déblindage relatif du groupe méthyle par rapport à 1 *c*. Ces déplacements chimiques sont également retrouvés pour les deux groupes méthyles



de 1 *e*. Les principales caractéristiques des hydrocarbures de type 1 sont résumées dans le tableau.

TABLEAU.

	n_D^{25}.	δ_{R_1}.	δ_{R_2}.	δ_{R_3}.	δ_{H_5}.
1 *a*.......	1,5522	3,01	–	–	3,01
1 *b*.......	1,5365	1,25	–	–	3,03
1 *c*.......	1,5315	1,27	0,04	–	3,04
1 *d*.......	1,5290	1,27	–	0,78	3,04
1 *e*.......	1,5242	1,28	–0,11	0,83	3,08

Benzo-6.7 *bicyclo* [3.2.1] *octanone*-3; $C_{12}H_{12}O$. Solide; F 66° (hexane); 2.4 DNPH, F 187° (CH_3OH).

R. M. N. : 4 H aromatiques vers $7{,}04.10^{-6}$; 2 H en tête de pont vers $3{,}30.10^{-6}$ et 6 H vers $2{,}1.10^{-6}$.

Méthyl-1 *benzo*-6.7 *bicyclo*[3.2.1] *octanone*-3; $C_{13}H_{14}O$. Solide; F 80° (éther); 2.4 DNPH, F 196° (CH_3OH).

R. M. N. : 4 H aromatiques vers $7,06.10^{-6}$; 1 H en tête de pont vers $3,32.10^{-6}$; 3 H du groupe méthyle vers $1,37.10^{-6}$ et 6 H vers $2,1.10^{-6}$.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) G. Descotes, M. Fournier et R. Mugnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3346.
(2) C. T. Landsbury et E. J. Nienhouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4290.
(3) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2951.

(*Laboratoire de Chimie organique II, E.S.C.I.L.*,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alcynes siliciés : nouvelles méthodes de formation de la liaison* Si—C. Note (*) de MM. **Raymond Calas** et **Paul Bourgeois**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs étudient l'action des carbures acétyléniques vrais sur quelques trialcoylsilanes, en présence de quantités catalytiques de sodium, d'amidure ou d'hydrure de sodium, ou dans certains cas de lithium, associés à de petites quantités d'hexaméthylphosphorotriamide ou de diméthylsulfoxyde : ils synthétisent des alcynes siliciés avec de bons rendements. Dans des conditions analogues, les hexaalcoyldisilanes conduisent aussi à l'acétylénique silicié.

Les alcynes siliciés du type $RC{\equiv}CSiR'_3$ s'obtiennent, d'une manière générale, par action d'un magnésien acétylénique ou d'un dérivé métallique de l'alcyne (lithien ou sodé) sur un dérivé organosilicique du type R'_3SiX (X pouvant être un atome d'halogène, un groupement sulfate ou phosphate) [(1), (2)].

Nous avons obtenu les alcynes siliciés en faisant réagir un trialcoylsilane ou un hexaalcoyldisilane sur le carbure acétylénique vrai en présence de quantités catalytiques de sodium, amidure ou hydrure de sodium, ou encore de lithium et de solvants fortement polaires : HMPT, DMSO.

A. Action des alcynes sur les trialcoylsilanes. — La réaction a lieu à 90-95° en 12 h. Le métal ou le réactif sodé d'une part, le HMPT ou le DMSO d'autre part sont pris respectivement dans les proportions de 5 et 10 % en mole par rapport aux deux réactifs.

L'équation de la réaction est la suivante :



$$\text{(I)} \qquad RC{\equiv}CH + HSiR'_3 \rightarrow H_2 + RC{\equiv}SiR'_3.$$

Cette réaction est à rapprocher de celle utilisée pour créer la liaison Si—N dans les silylamines [(3), (4)] :



$$>NH + HSi{\leqslant} \xrightarrow[\text{HMPT}]{\text{Métal}} >NSi{\leqslant} + H_2$$

B. Action des alcynes sur les hexaalcoyldisilanes. — Les hexaalcoyldisilanes présentant certaines analogies chimiques avec les trialcoylsilanes, nous avons envisagé leur comportement en présence des alcynes vrais et observé également une réaction dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

Avec l'hexaméthyldisilane, nous obtenons du triméthylsilane ainsi que l'alcyne silicié correspondant.

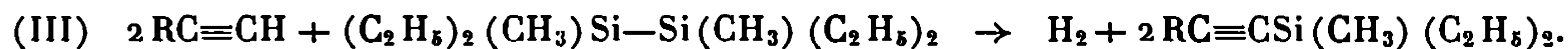
L'équation de la réaction est la suivante :



$$\text{(II)} \qquad RC{\equiv}CH + (CH_3)_3Si{-}Si(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3SiH + RC{\equiv}CSi(CH_3)_3.$$

Le triméthylsilane, gazeux à température ambiante s'élimine du milieu dès sa formation. Ceci peut expliquer que la réaction (I) ne paraisse pas avoir lieu dans une proportion importante.

Dans le cas d'un disilane à point d'ébullition plus élevé tel que le tétraméthyldiéthyldisilane, il se forme de l'hydrogène et le dérivé acétylénique silicié :



(III) $2\,RC{\equiv}CH + (C_2H_5)_2(CH_3)Si{-}Si(CH_3)(C_2H_5)_2 \rightarrow H_2 + 2\,RC{\equiv}CSi(CH_3)(C_2H_5)_2$.

Il est logique de penser qu'il y a succession des réactions (I) et (II).

Dans les réactions des types A et B, il se forme des quantités plus ou moins importantes d'hexaalcoyldisiloxane, par réduction du HMPT ou du DMSO, en particulier dans le cas des disilanes.

Les rendements en dérivés siliciés acétyléniques sont de l'ordre de 45 à 80 %. Ils varient avec la nature des réactifs et du solvant (DMSO ou HMPT).

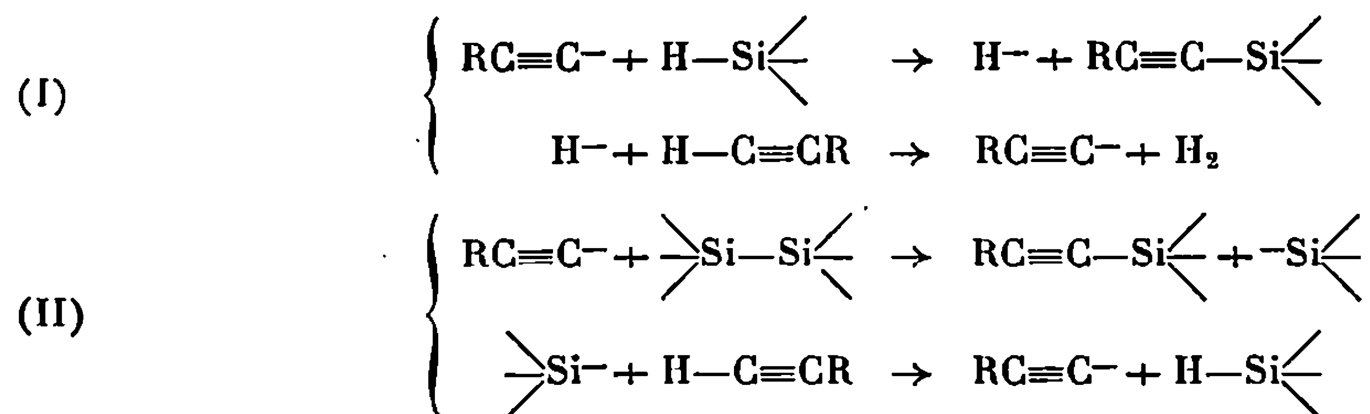
Les alcynes siliciés ainsi synthétisés sont rassemblés dans le tableau suivant. Ils ont été identifiés par leurs constantes physiques et en comparant leurs spectres infrarouge et R. M. N. avec ceux des mêmes dérivés obtenus par voie magnésienne.

TABLEAU.

Dérivé silicié.	Cat.	Solvant.	Alcyne silicié.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.
			Alcyne : $\Phi C{\equiv}CH$.				
Et_3SiH	Na	HMPT	$\Phi C{\equiv}CSiEt_3$ (1)	45	102/1	1,5288	0,898
			Alcyne : $BuC{\equiv}CH$.				
Et_3SiH	Na $NaNH_2$ NaH	HMPT ou DMSO	$BuC{\equiv}CSiEt_3$	76 66 80	110/25	1,4498	0,805
Pr_3SiH	Na	HMPT DMSO	$BuC{\equiv}CSiPr_3$	65 45	145/25	1,4528	0,802
Et_2MeSiH	Na Li	HMPT	$BuC{\equiv}CSiEt_2Me$	50 80	95-97/25	1,4438	0,797
			Alcyne : $\Phi C{\equiv}CH$.				
Et_2MeSiH	Na Li	HMPT	$\Phi C{\equiv}CSiEt_2Me$	55 60	138-140/25	1,5220	0,898
			Alcyne : $BuC{\equiv}CH$.				
Me_6Si_2	Na	HMPT DMSO	$BuC{\equiv}CSiMe_3$ (1)	50 65	155/760	1,4316	0,772
$(Et_2Me)_2Si_2$	Na	HMPT ou DMSO	$BuC{\equiv}CSiEt_2Me$	65	95-97/25	1,4438	0,797

En ce qui concerne le mécanisme de ces réactions, nous pouvons envisager la formation d'un carbanion acétylénique suivant un processus vraisemblablement identique à celui proposé par H. Normant et coll. [3].

Ce carbanion attaquerait le silane ou le disilane avec formation de l'acétylénique silicié et de l'ion hydrure ou du silanion à partir desquels la réaction peut se poursuivre :



Ces réactions constituent de nouveaux procédés de synthèse de dérivés organosiliciques.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) A. D. Petrov, B. F. Mironov, V. A. Ponomarenko et E. A. Chernyschev, *Synthesis of organosilicon monomers*, Heywood and Company, Londres, 1964, p. 199-247.

(2) W. E. Davidsohn et M. C. Henry, *Chem. Rev.*, 1967, p. 88.

(3) H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant et V. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3446.

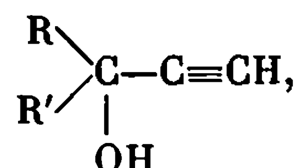
(4) N. S. Nametkin, V. N. Perchenko et L. G. Balatova, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 158 (3), 1964, p. 660-663; *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 14702 *d*.

(Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation des propargylcarbinols tertiaires par action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine.* Note (*) de MM. **Dominique Plouin** et **René Glénat**, présentée par M. Georges Champetier.

Un certain nombre de travaux antérieurs ont montré que l'action de la D. H. (dinitro-2.4 phénylhydrazine) sur des alcools non saturés pouvait conduire à la formation de D. N. P. H. (dinitro-2.4 phénylhydrazone) de composés carbonylés formés par transposition ou par oxydation.

C'est ainsi que sur les éthynylcarbinols tertiaires



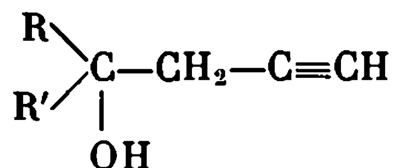
la réaction est envisagée comme une « déshydratation-hydratation » [1]; elle produit les D. N. P. H. de composés carbonylés correspondant à ceux qui sont obtenus par transposition en milieu acide — acide formique, résines échangeuses d'ions [[2], [3]].

Henbest [4] précise par ailleurs que la D. H., agissant sur les carbinols β, γ acétyléniques vrais dérivant d'aldéhydes ou de cétones aromatiques, fournit les D. N. P. H. des cétones non saturées formées par déshydratation-hydratation; alors que les propargylcarbinols aliphatiques secondaires conduisent aux D. N. P. H. des cétols correspondants [5],

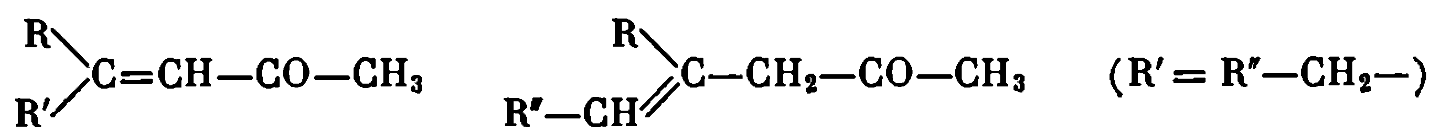


De même, des alcools primaires ou secondaires contenant en α du groupement OH, soit un radical phényle, soit une ou plusieurs doubles liaisons conjuguées réagissent avec un réactif à base de D. H. (Brady) : les composés obtenus sont les D. N. P. H. des aldéhydes ou cétones provenant d'une oxydation des alcools traités [6].

Pour notre part, traitant des propargylcarbinols tertiaires aliphatiques ou aromatiques,



soit par l'acide formique à 75 %, soit par une résine échangeuse d'ions, nous avons mis en évidence une transposition conduisant à des cétones α, β ou β, γ éthyléniques [7] :



Il paraissait donc intéressant de soumettre ces alcools à l'action du réactif à la D. H. mis au point pour l'isomérisation des alcools tertiaires α acétyléniques vrais ([1]). Les résultats obtenus font l'objet de cette Note.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 2 g de D. H. sont dissous dans 20 cm³ d'acide sulfurique, on ajoute 25 ml d'eau en refroidissant, puis 50 cm³ d'éthanol. Les propargylcarbinols (0,01 mole environ) sont traités par ce réactif à 70°C pendant un temps variable (1 à 5 h). Nous avons dans chaque cas isolé des dérivés cristallisés.

Pour les identifier, nous avons procédé par comparaison avec les D. N. P. H. des cétones produites par transposition en milieu acide, sans D. H. Nous nous sommes assurés en particulier que le point de fusion du mélange du dérivé cristallisé obtenu directement à partir de l'alcool acétylénique, et de la D. N. P. H. du composé carbonylé isolé par transposition ne subissait aucune dépression. Le tableau résume nos observations :

TABLEAU.

Alcools.		Dérivés cristallisés obtenus.	D. N. P. H. des cétones.	
(R)(R')C(OH)—CH_2—C≡CH			(R)(R')C=CH—CO—CH_3	
R.	R'.	F(°C).	D. N. P. H., F(°C).	Réf.
CH_3	CH_3	201	201	([8])
CH_3	C_2H_5 (*)	153	153	([9])
CH_3	i-C_3H_7 (*)	162	162	([10])
CH_3	i-C_4H_9 (*)	92	92	([10])
CH_3	t-C_4H_9	149	149	([10])
n-C_3H_7	n-C_3H_7 (*)	62	62	(**)
(R)(R')C=	Cyclopentylidène (*)	153	153	(***)
CH_3	C_6H_5	190	190	([9])

(*) Ces alcools fournissent par transposition en milieu acide (acide formique à 75 %, résines échangeuses d'ions) un mélange de cétones α, β et β, γ éthyléniques ([7]).

(**) N %, calculé 16,76; trouvé 17,41; λ_{max} (EtOH) = 379 mμ; ε = 23 200.

(***) N %, calculé 18,44; trouvé 18,38; λ_{max} (EtOH) = 374 mμ; ε = 23 600.

Les remarques suivantes peuvent, en outre, être faites : dans le cas des alcools qui, par transposition en milieu acide, peuvent donner, soit des cétones α, β, soit des cétones β, γ étbyléniques, nous obtenons, en présence de D. H. et sauf dans deux cas seulement, la D. N. P. H. de l'isomère α, β. Ceci peut s'expliquer par la présence du noyau aromatique de la D. H. qui favorise la position de la double liaison en α, β.

Pour les deux alcools qui font exception, après avoir filtré un premier précipité (D. N. P. H. de l'isomère β, γ), qui apparaît après quelques instants de chauffage de l'alcool dans le réactif, on double le volume du

filtrat par de l'eau et un second précipité apparaît peu après. Nous avons ainsi isolé et identifié comme précédemment les D. N. P. H. des isomères β, γ suivants :

— D. N. P. H., F 98°C de la propyl-4 heptène-4 one-2 (N %, calculé, 16,76; trouvé, 16,64; λ_{max} (EtOH) = 360 mμ; ε = 20 900) à partir du propyl-4 heptyne-1 ol-4;

— D. N. P. H., F 121°C de la cyclopentényl-1 acétone (N %, calculé, 18,44; trouvé, 18,58; λ_{max}(EtOH) = 360 mμ; ε_{max} = 22 500) à partir du propargyl-1 cyclopentanol.

Par ailleurs, nos résultats établissent que la restriction formulée par Henbest ([4]) quant à la présence nécessaire d'un noyau aromatique dans l'alcool, n'est pas générale. Le résultat dépend vraisemblablement du pH du réactif à la D. H. employé.

Il apparaît donc que ce réactif se comporte ici comme dans le cas des éthynylcarbinols. Pour ces deux classes d'alcools il fournit les dérivés des composés carbonylés identiques à ceux qui sont produits par transposition en milieu acide.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) R. Heilmann et R. Glénat, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1557.
(2) M. Apparu et R. Glénat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1106 et 1113.
(3) R. Heilmann et R. Glénat, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2317.
(4) H. B. Henbest, E. R. H. Jones et I. M. S. Walls, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2696.
(5) G. Fontaine, C. André, C. Jolivet et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1444.
(6) E. A. Braude et W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1762.
(7) D. Plouin, R. Glénat et R. Heilmann, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 191.
(8) K. Dimroth, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 248.
(9) M. Julia, *Ann. Chim.*, 5, (12), 1950, p. 595.
(10) P. Arnaud et M. Montagne, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 998.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Domaine Universitaire, 38-*Saint-Martin-d'Hères, Isère.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques* N-*benzyloximes des aldéhydes*. Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

L'effet spectral d'anticonjugaison des orthosubstitutions sur le benzylidène des benzaldoximes N-substituées est, comme pour les composés « nitroniques » aromatiques, bien plus important et, très souvent, opposé à l'effet spectral de mêmes orthosubstitutions dans le cas des autres dérivés fonctionnels azotés du benzaldéhyde.

Au cours de recherches chimiques et physiques systématiques sur les oximes O- et N-substituées (2), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques N-alkyl- et N-aryloximes du type (A)



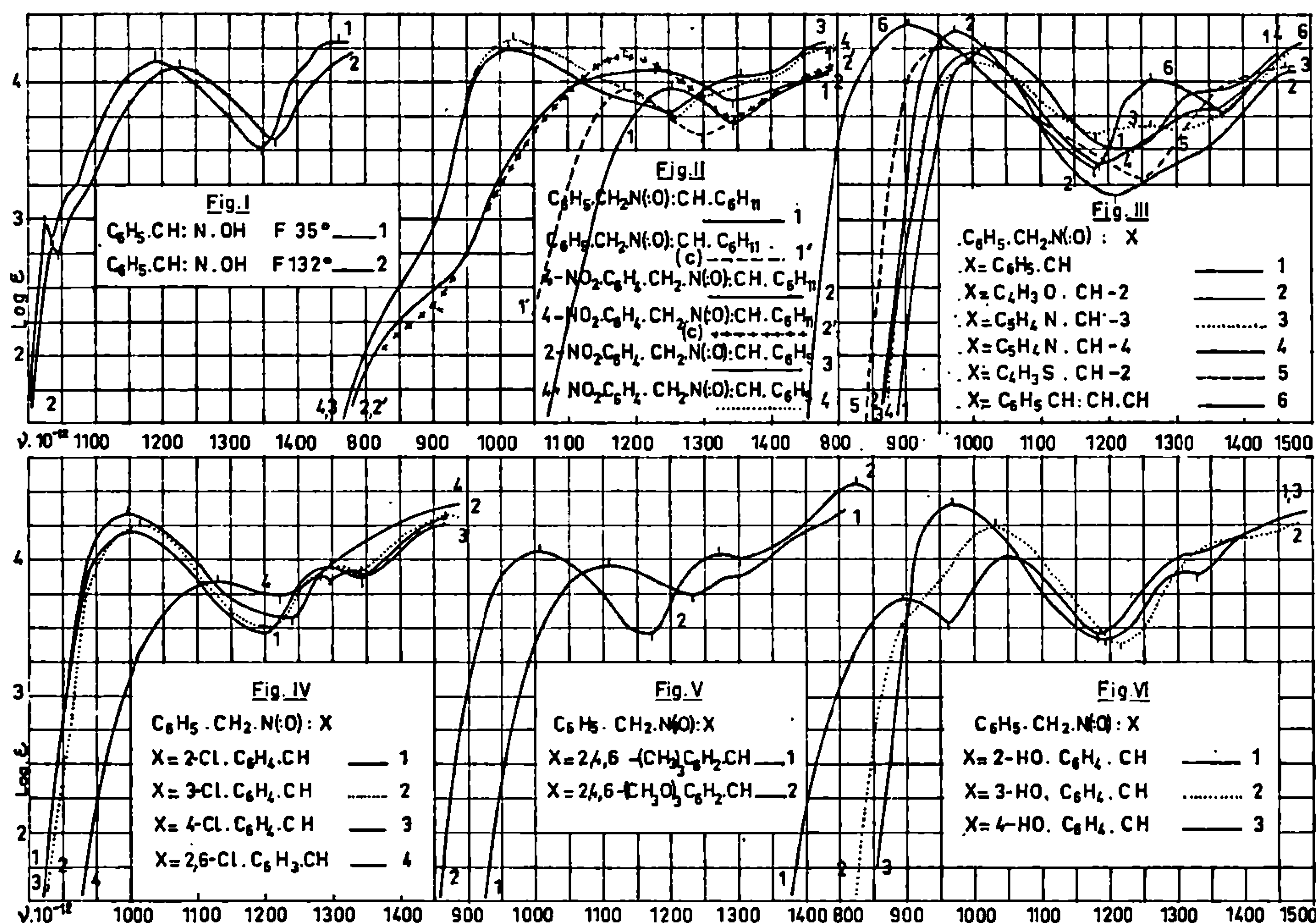
(A) R.CH : N(→O).R′

(où R, R′ = alkyle, aryle ou groupements hétérocycliques spectralement apparentés à ceux-ci).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption (2) des N-*benzyloximes* de : *hexahydrobenzaldéhyde*; (106°, 107° (3); aig. cotonneuses (4); (*e*)]; *benzaldéhyde* (83°) (6) et ses dérivés *chloro*-2- [89°; cristaux ($a + H_2O$)] (5), *chloro*-3- [66°, 67°; (*c*)], *chloro*-4- [124°; (*a*)] (5), *dichloro*-2.6- [161°; aig. cotonneuses; (*a*)], *triméthyl*-2.4.6- [156°, 157°; aig. cotonneuses; (*a*)], *triméthoxy*-2.4.6- [152°, 154°; (*a*)], *hydroxy*-2- [104°; ($b + c$)], *hydroxy*-3- [218-220°; (*a*)], *hydroxy*-4- [204°, 210°; prismes; (*a*)], *nitro*-2- [129°; aig; (*a*)], *nitro*-3- [151°; (*a*)] et *nitro*-4-*benzaldéhyde* [122°; aig. jaune verdâtres; (*a*)], *cinnamaldéhyde* [129°; (*a*)], *furfuraldéhyde*-2 [86°; ($e + cp$)], *thiophènaldéhyde*-2 [115°, 105°; resolidification et fusion à 115°; (*e*)], *pyridinaldéhyde*-3 [97°; (*e*)], *pyridinaldéhyde*-4 [103°; (*e*)], *naphtalèndéhyde*-1 [114°; petites aig.; (*e*)], *naphtalènaldéhyde*-2 [113°; (*e*)], ainsi que l'absorption de : N-*benzylhydroxylamine* [58°; ($e + ep$)] (5), (6), N-*nitro*-2 *benzyl-benzaldoxime* [103°; aig. jaunâtres; (*a*)] (5), N-*nitro*-4 *benzyl-benzaldoxime* [114°; (*a*)] (5) et N-*nitro*-4 *benzyl-hexahydrobenzaldoxime* [124°; aig. fines; (*e*)].

Les composés étudiés ont été préparés suivant la méthode classique (1) par traitement des aldéhydes (1 mol) avec les hydroxylamines N-substituées (1 mol). Certains de ces composés ont été, également, obtenus par oxydation (air, etc.) des hydroxylamines du type $Ar.CH_2.NH(OH).CH_2.Ar$ (Ar = aryle ou aryloïde). Rappelons que, tandis que les hydroxylamines O-substituées réagissent avec les cétones en donnant des cétoximes O-substituées, les hydroxylamines isomères N-substituées ne fournissent

pas, dans les mêmes conditions, les cétoximes N-substituées correspondantes. Les hydroxylamines N-substituées étudiées [(1), (7)] Ar'.CH_2.NH.OH (Ar' = *o*, *m*, *p*-X.C_6H_4 ; X = H, NO_2, Cl, CH_3, etc.), instables, en général, donnent, entre autres produits, principalement les Ar'.CH_2.(O :)N : CH.Ar'. La nature et la vitesse de l'évolution de ces hydroxylamines en présence des cétones semblent, dans certains cas, être influencées par la nature de la cétone et du groupement Ar'.

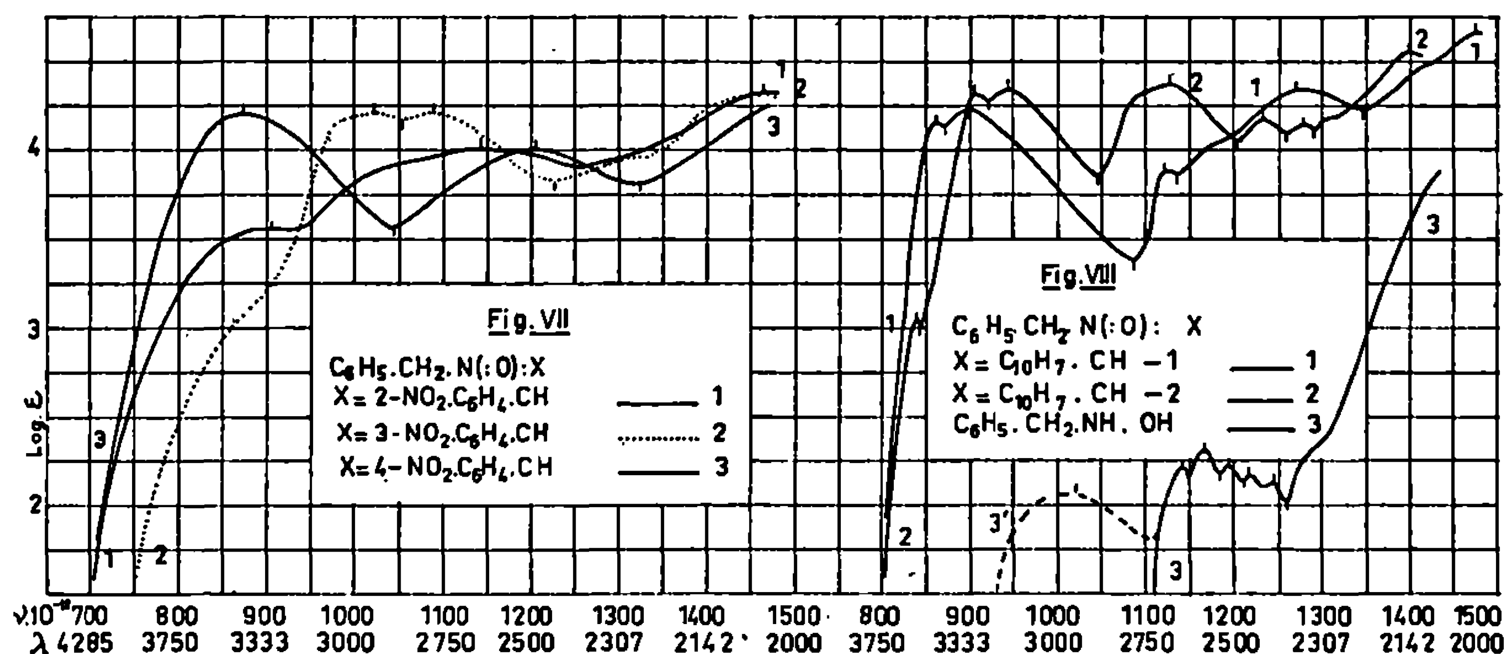


Les principales relations spectrales qualitatives entre les substances étudiées sont, *grosso modo*, analogues à celles observées pour les autres dérivés fonctionnels azotés (imines, oximes, hydrazones, etc.) des aldéhydes. En particulier, on constate que :

1° Tandis que l'absorption des oximes thermostables de quelques aryl-alkyl-cétones est inférieure (8) à celle de leurs stéréoisomères thermolabiles, l'absorption de la benzaldoxime thermostable, F 35°, est supérieure (8) à celle de son stéréoisomère thermolabile, F 132° (*fig.* I). En plus, il est à rappeler que les dérivés N-substitués de la benzaldoxime, préparés à partir de la benzaldoxime, F 132°, sont plus absorbants que ses dérivés O-substitués correspondants formés principalement à partir de la benzaldoxime, F 35°.

2° La N-benzylation des arylaldoximes se traduit, entre autres, par un important effet batho- et hyper-chrome sur la bande benzénique princi-

pale A [*changement* du *chromophore* .CH: N—*en* CH: N (: O)] (*fig.* II-VIII). La fréquence du max. A de la N-benzyl-benzaldoxime est voisine de l'inflexion vers (1025) des benzaldoximes isomères. Le remplacement du benzyle par un benzyle substitué (*o*, *m*, *p*-nitré, etc.) est, comme il était à prévoir, sans influence spectrale sensible, en tenant, évidemment, compte des relations spectrales entre le benzyle et les benzyles substitués (*fig.* II). Le (Ar'| CH_2.(: O) N : CH.R) est faible; par suite, l'influence



spectrale du groupement Ar' augmente avec la diminution de l'absorption de l'aldéhyde R.CHO. Toutefois, l'absorption de quelques aldoximes aliphatiques N-substituées (nitrobenzylées, etc.) ne semble pas être en accord avec cette règle. Ceci, dans une certaine mesure, peut être attribué à la présence des formes tautomères en équilibre :



$$X.C_6H_4.CH_2.(O:)N:CH.R \rightleftharpoons X.C_6H_4.CH:N(:O).CH_2.R.$$

3° Le passage des N-benzyloximes aux N-phényloximes ([1]) correspondantes ne modifie pas leurs principales relations spectrales qualitatives ([9]), mais, comme il était à prévoir, produit un effet bathochrome ($25 \leqq -\Delta\nu \leqq 90$) et un effet hyperchrome plus ou moins important.

Notons que l'effet spectral de l'introduction d'un ou de deux substituants transparents en position ortho sur le benzylidène des benzaldoximes N-substituées (alkylées, arylées) est, en général, plus important et, très souvent, opposé à celui constaté pour les autres dérivés fonctionnels azotés du benzaldéhyde. Ceci est en accord avec les relations spectrales entre les composés « nitroniques », aromatiques ortho substitués [azoxybenzène ([10]), nitrobenzène, etc.] et les composés aminiques correspondants (azobenzène, aniline, etc.). On constate, également, les mêmes relations entre les composés azotés hétérocycliques contenant les groupements $C_6H_5.\dot{C}:N(:X)$. (X = O, Cl, etc.) (K_1) et $C_6H_5.\dot{C}:N.$ (K_2), où, comme il était à pressentir, l'effet d'anticonjugaison des orthosubstitutions sur

le C_6H_5 est bien plus important pour les composés (K_1) que pour les composés (K_2).

Je poursuis ces recherches.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 101; 1947, p. 664; 1949, p. 412; 1950, p. 507; *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 741 et recherches inédites.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et dans le cyclohexane et aux concentrations N 1000, N 10 000 et N 20 000. Les mesures de ces solutions effectuées 3-9 jours après leur première mesure ne changent pas pratiquement à l'intensité, parfois, près. Les absorptions des solutions cyclohexaniques (*c*) étant, en général, voisines de celles des solutions alcooliques, ne sont données dans la présente Note que les absorptions de ces dernières, sauf indication du contraire.

(3) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne.

(4) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans des solvants appropriés, alcool à 95 % (*a*), éther (*e*), benzène (*b*), cyclohexane (*c*) ou éther de pétrole (*ep*) se présentent sous forme de feuillets incolores, sauf indication du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S) est en accord avec leur formule élémentaire.

(5) Produit décrit dans le *Beilstein's Hand. d. organ. Chemie.*

(6) La bande **A** en traits d'un échantillon (*fig.* VIII) est due à la présence de la N-benzyl-benzaldoxime.

(7) Bamberger et Szolayski, *Ber. chem. Ges.*, 33, 1901, p. 3193; *Behrend. Liebig's Ann.*, 323, 1909, p. 265.

(8) Du moins au point de vue de longueur d'onde du front d'absorption.

(9) Excepté, évidemment, des modifications *dissemblables* des chromophores principaux.

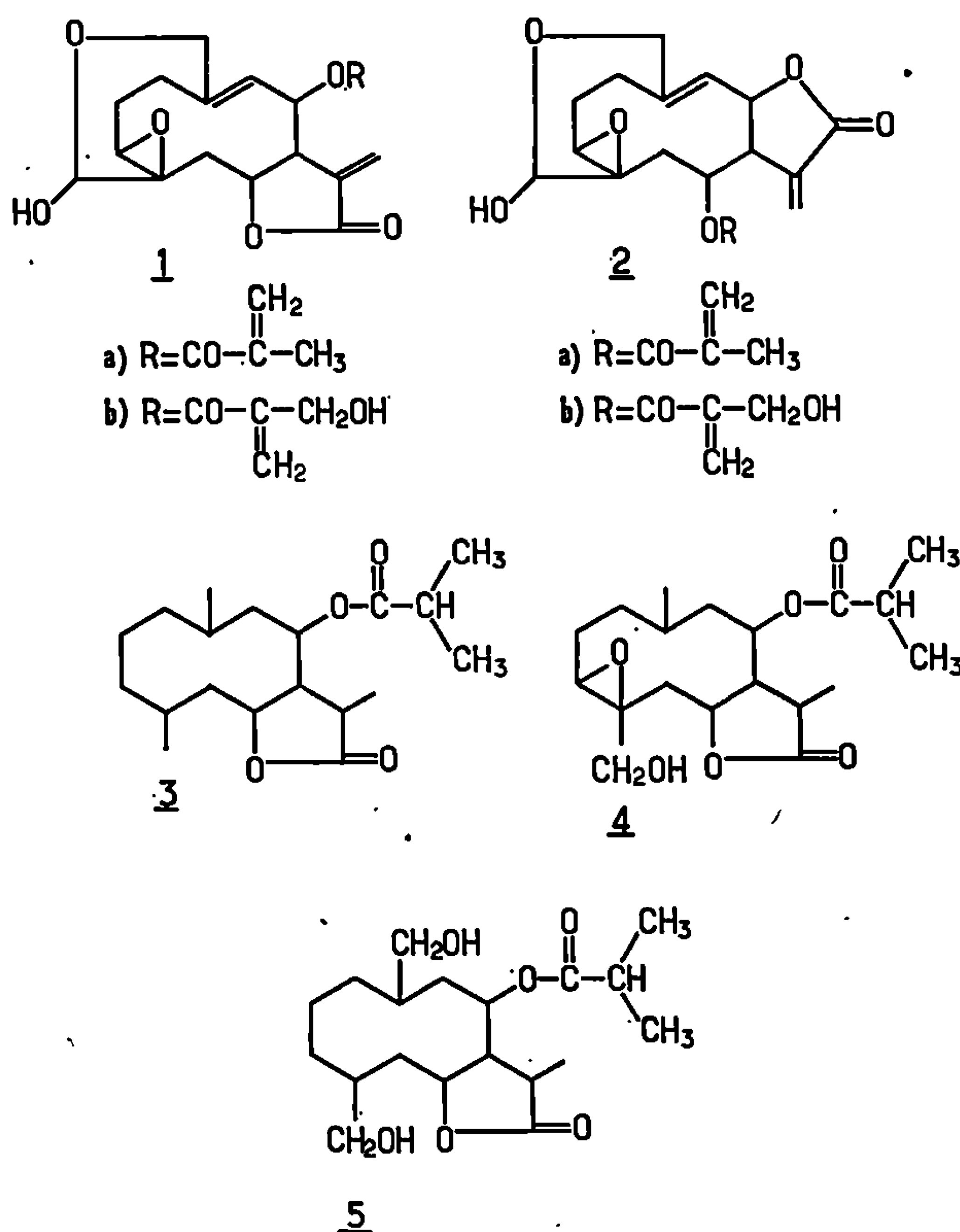
(10) Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 951 et recherches inédites.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'hydroxyvernolide, nouvel ester sesquiterpénique isolé du* Vernonia colorata Drake, *Composées*. Note (*) de M. **Raoul Toubiana**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un nouveau constituant de *Vernonia colorata* (Composées), l'hydroxyvernolide $C_{19}H_{22}O_8$ a été isolé et sa structure déterminée.

Dans le cadre de la recherche de substances à activité antitumorale nous avions isolé en 1967 à partir de *Vernonia colorata* (Composées) le vernolide [1] —$C_{19}H_{22}O_7$— pour lequel les structures 1 *a* ou 2 *a* ont été proposées [2]. Depuis lors, deux dilactones sesquiterpéniques ont été



isolées à partir de *Vernonia hymenolepsis* et leur structure déterminée [(3),(4)]. La récente publication de ces travaux nous conduit à décrire dès maintenant un autre composé cristallisé, l'hydroxyvernolide, isolé de *Vernonia colorata*, pour lequel nous proposons la formule 1 *b* ou 2 *b*, —$C_{19}H_{22}O_8$— (5), F 150° (avec décomposition) $[\alpha]_D + 135°$ (dioxanne). Son spectre ultraviolet présente un maximum à 210 nm, $\varepsilon = 26\,000$, et son spectre infrarouge (nujol) des bandes à 1760, 1720, 1660 cm^{-1} et une large bande OH à 3 440 cm^{-1}.

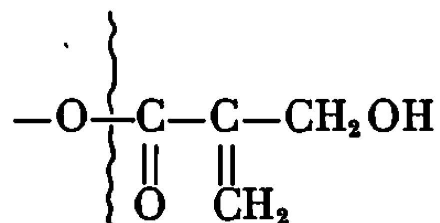
La présence de deux hydroxyles dans l'hydroxyvernolide est démontrée par obtention d'un diacétate, F 158-160°, $C_{23}H_{26}O_{10}$ dont le spectre infrarouge est dépourvu de bande OH.

Dans le spectre de R. M. N. [6] de l'hydroxyvernolide (*voir* figure) on retrouve les signaux caractéristiques qui avaient permis de confirmer la structure du vernolide, en particulier ceux des protons H_{13} et $H_{13'}$, le signal du proton H_{16} du groupement —CH—OH—, ainsi que les signaux des protons H_{15} et $H_{15'}$ présents dans le spectre du vernolide respectivement à 5,6 et $6{,}08.10^{-6}$, et observables dans celui de l'hydroxyvernolide à 6,02 et $6{,}28.10^{-6}$. De même, on constate la présence des deux doublets dédoublés (J =13,5 Hz) du groupement $—CH_2—O—$ (H_{14} et $H_{14'}$), le dédoublement de chaque raie étant dû, comme dans le vernolide, à un couplage avec le proton vinylique H_9. En revanche, le méthyle vinylique a disparu et à $4{,}34.10^{-6}$ on trouve un signal (2 H) dû aux protons du groupement $—CH_2—OH—$ qui apparaît à $4{,}82.10^{-6}$ dans le spectre du diacétate de l'hydroxyvernolide.

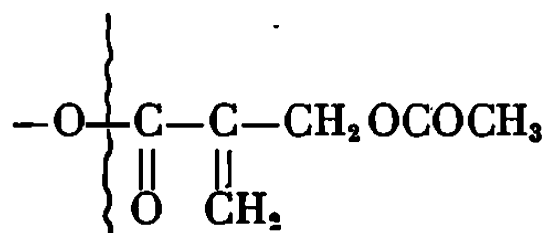
Ces données suggèrent la présence dans l'hydroxyvernolide d'un ester α-hydroxyméthylène acrylique, le squelette et les autres groupes fonctionnels étant semblables à ceux du vernolide.

Ces conclusions sont confirmées par le spectre de masse de l'hydroxyvernolide et de son diacétate ainsi que par les résultats de l'hydrogénation.

On trouve en effet dans le spectre de masse de l'hydroxyvernolide ($M^+ = 378$) un pic à *m/e* 276 : perte de l'acide α-hydroxyméthylène acrylique, et un pic à *m/e* 85 :



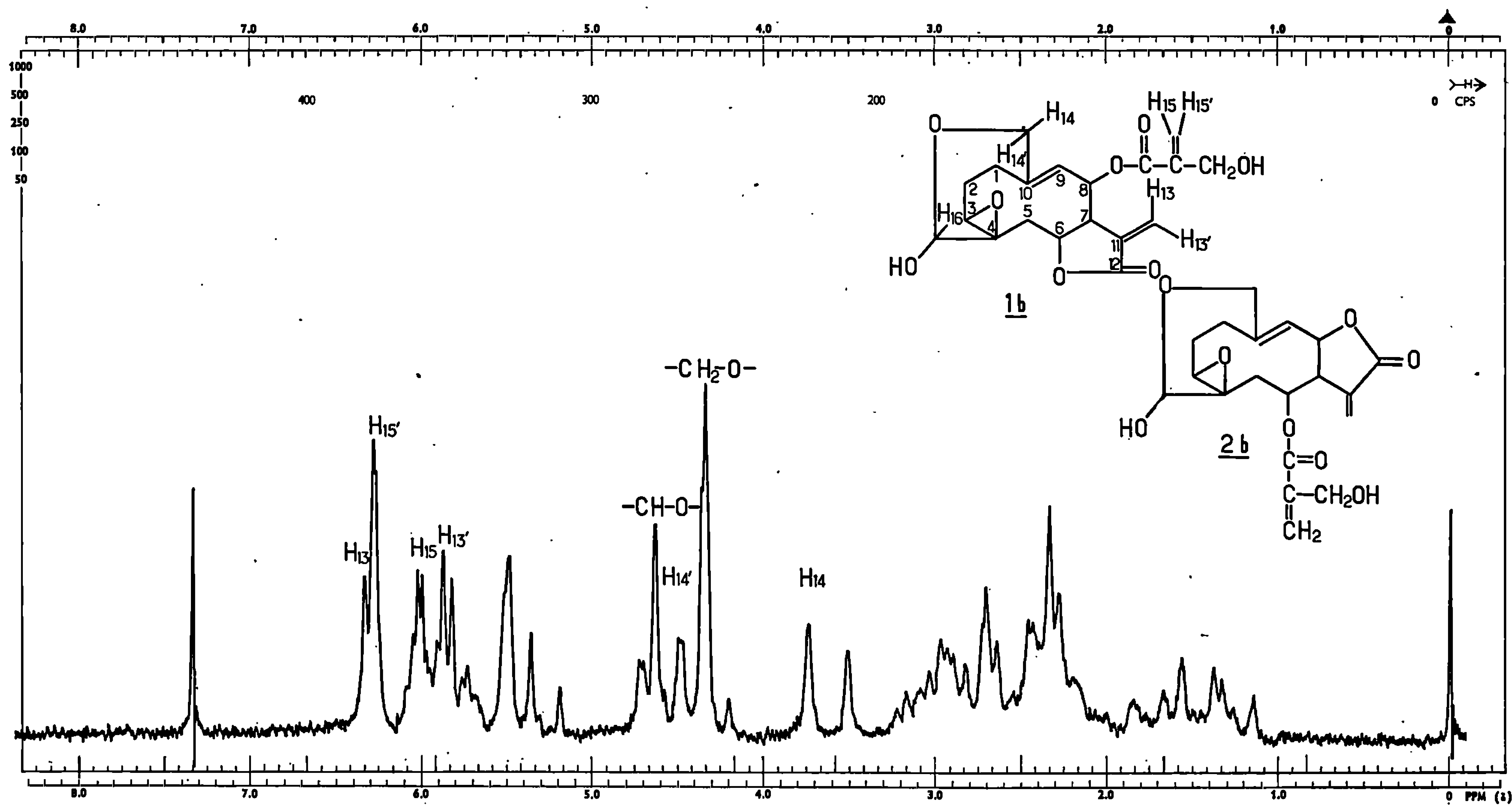
Le spectre du diacétate ($M^+ = 462$) présente les pics correspondants à *m/e* 318 : perte de l'acide précédent acétylé et un pic à *m/e* 217 :



L'hydrogénation catalytique de l'hydroxyvernolide (Pt/acide acétique) fournit après chromatographie et par ordre d'élution trois substances cristallisées, les composés [7] : 3, $C_{19}H_{32}O_4$, F 110-114°; 4, $C_{19}H_{30}O_6$, F 150-153°, et 5, $C_{19}H_{30}O_7$, F 183-186°.

Ces dérivés sont en fait les mêmes que ceux isolés lors de l'hydrogénation du vernolide dans les mêmes conditions.

Ces résultats montrent que l'hydroxyvernolide possède la structure 1 *b* ou 2 *b*.



Spectre de RMN de l'hydroxyvernolide en solution dans $CDCl_3$ et après échange avec D_2O

Afin de déterminer la position de la lactone par rapport au macrocycle un travail sur le vernolide est en cours d'achèvement, permettant, par voie de conséquence, de choisir pour l'hydroxyvernolide une des deux formules proposées.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) Ce composé présente une activité cytostatique *in vitro*.

(2) R. Toubiana et A. Gaudemer, *Tetrahedron letters*, n° 4, 1967, p. 1333.

(3) S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, D. Werner, A. Karim, A. T. Mac Phail et G. A. Sim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3596.

(4) L. Sequeira, R. J. Hemingway et S. M. Kupchan, *Science*, 161, 1968, p. 789

(5) Les formules brutes de tous les dérivés décrits ont été confirmées par analyse élémentaire et par spectrométrie de masse.

(6) Les spectres de R. M. N. ont été mesurés dans $CDCl_3$ à 60 Mc sur un spectromètre « Varian » A-60 par Mme L. Alais. Les déplacements chimiques δ comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence sont exprimés en parties par million.

(7) Les résultats sont exposés en ne considérant que la formule 1 *b*.

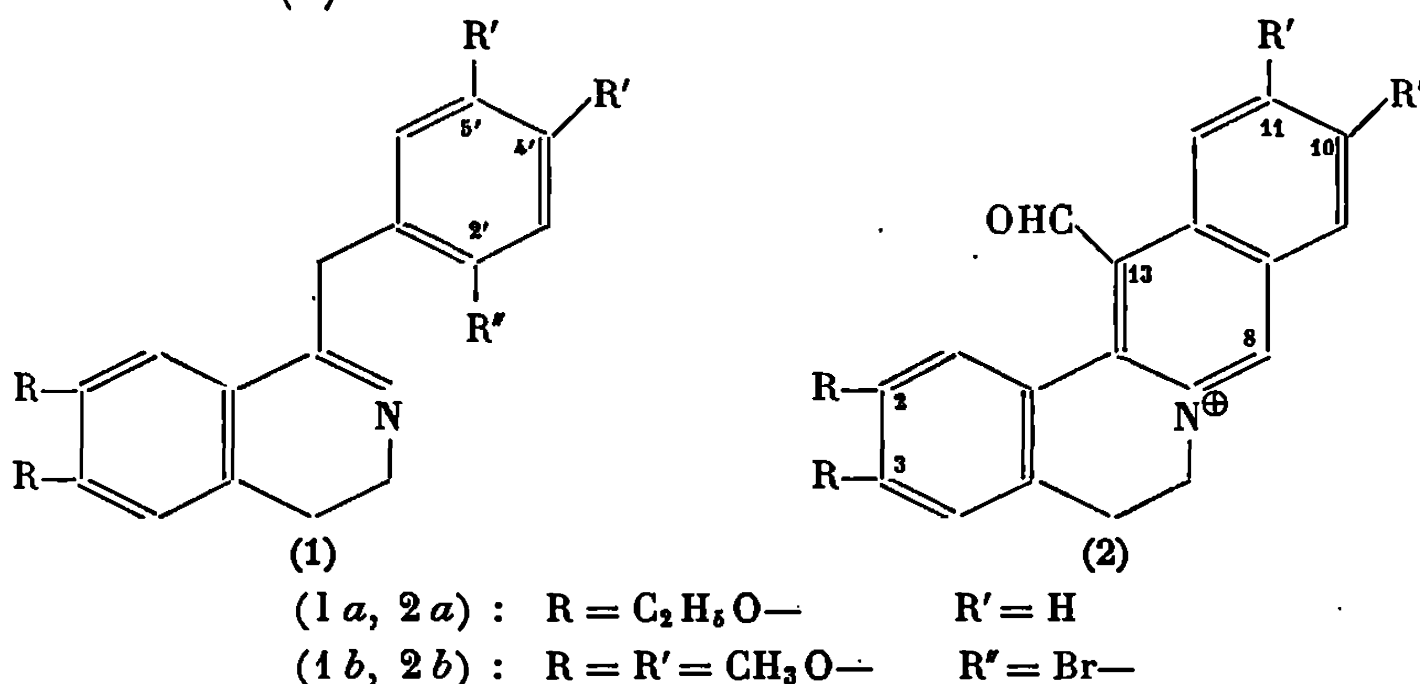
(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S.*
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation de benzyl-1 dihydro-3.4 isoquinoléines en sels de formyl-13 protoberberinium.* Note (*) de Mme **Ngoc Tram Le Quang Thuan** et M. **Jean Gardent**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des benzyl-1 dihydro-3.4 isoquinoléines sont transformées par le réactif de Vilsmeier Haack en sels de formyl-13 protoberbérinium. Le groupe aldéhyde de ces molécules est fragile et s'élimine sous l'influence de divers réactifs. Les oximes correspondantes sont transformées par les alcalis en nitriles lactames.

Il a été montré que les benzyl-1 isoquinoléines et benzyl-1 dihydro-isoquinoléines dont le noyau benzyle est suffisamment activé par des substituants convenables sont converties par le réactif de Vilsmeier Haack en sels de déhydro-protoberbérinium et protoberbérinium [(1), (2)]. Les benzyl-1 dihydro-isoquinoléines à noyau benzyle non activé, traitées par ce même réactif dans des conditions douces sont transformées en α-formyl-benzylidène-1 tétrahydro-isoquinoléines (3).

Ces dernières benzyl-1 dihydro-isoquinoléines traitées par le réactif de Vilsmeier Haack à chaud conduisent à l'obtention de sels de formyl-13 protoberbérinium (2).

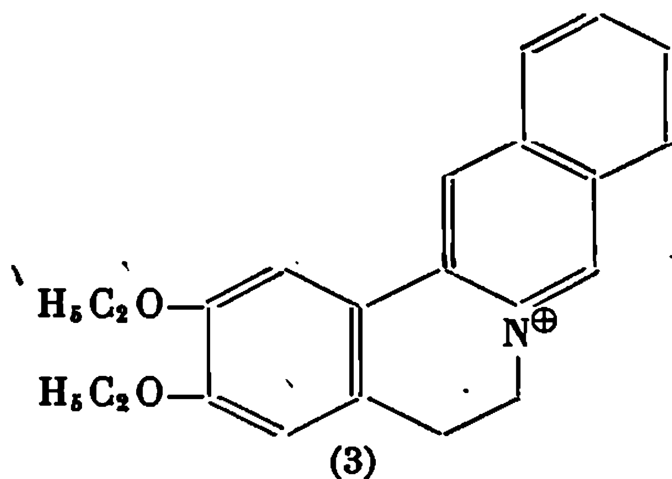


Dans le cas de la transformation de la bromo-2′ diméthoxy-4′.5′ diméthoxy-6.7 dihydro-isoquinoléine (1 *b*) en sels de formyl-13 diméthoxy-2.3 protoberbérinium (2 *b*), le réactif de Vilsmeier Haack provoque donc la substitution électrophile du brome qui s'élimine à l'état d'acide bromhydrique.

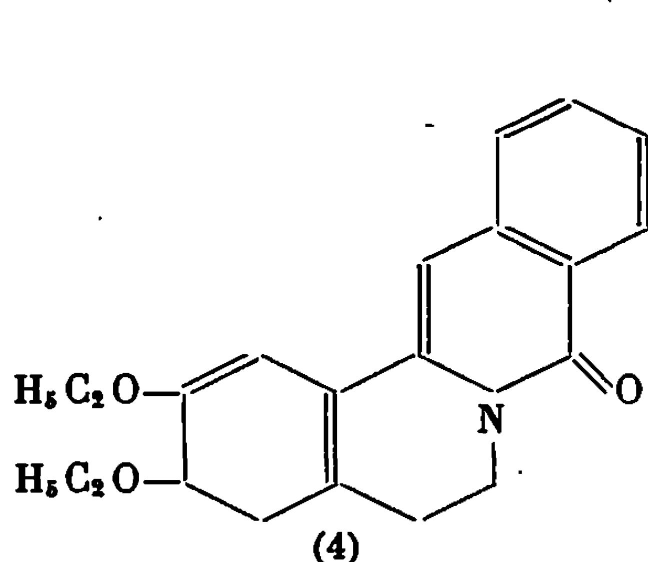
Outre l'analyse (à l'état d'iodure) et la présence en infrarouge d'une bande carbonyle à 1680 cm^{-1}, en font foi les faits suivants :

1° Le groupe formyle est labile, et sous l'action de divers réactifs il est possible après élimination de celui-ci d'obtenir des dérivés de structure berbinique déjà connus identifiables par comparaison avec des échantilons authentiques. Par chauffage en milieu aqueux tamponné (acide acétique acétate de sodium) le groupe formyle s'élimine sans autre transformation

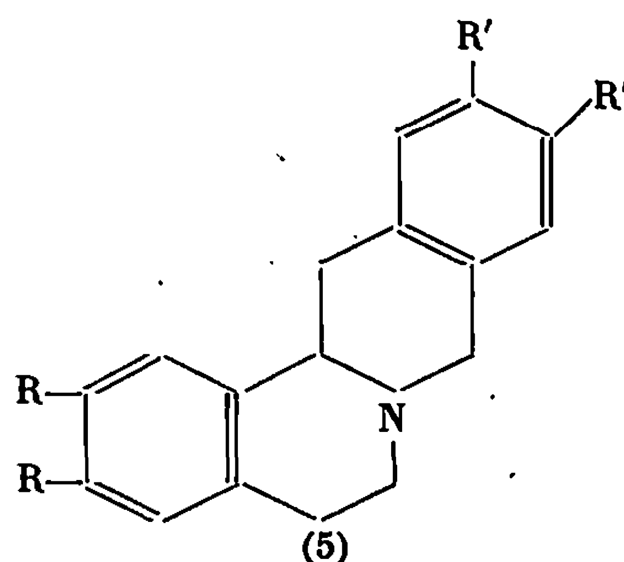
et on obtient des sels de protoberbérinium (3). Sous l'action de la potasse éthanolique, l'élimination du groupe formyle est accompagné comme on pouvait s'y attendre de la transformation en lactame (4). Enfin sous l'action du mélange acide formique et formamide l'élimination du groupe aldéhyde aboutit finalement à l'obtention du dérivé tétrahydrogéné (5).



(3)

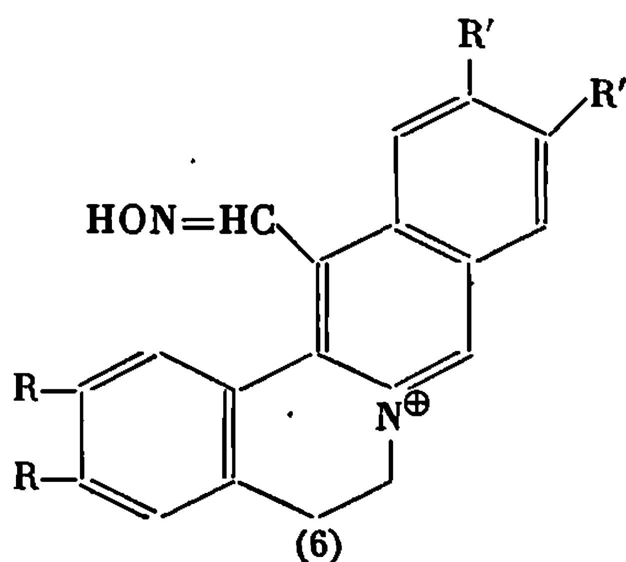


(4)

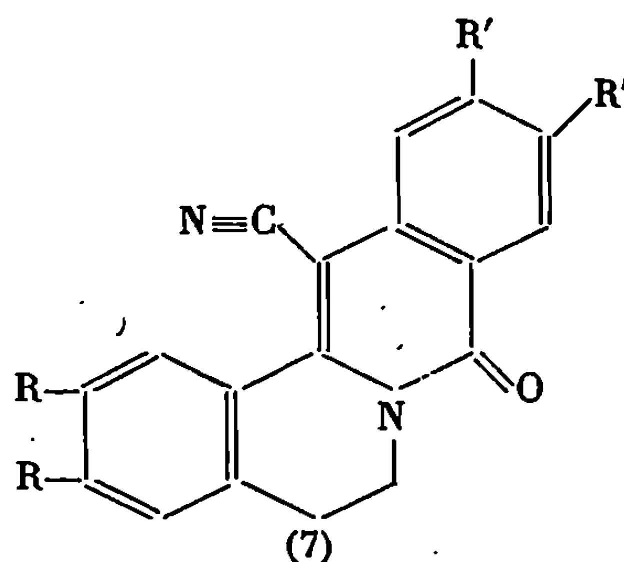


(5)

2° Il est possible sous l'action de l'hydroxylamine de transformer les produits primitivement obtenus en oximes (6) isolées à l'état de chlorhydrates. Ceux-ci possèdent la propriété remarquable de se déshydrater facilement en milieu alcalin, ce qui permet d'obtenir les nitriles lactames (7). (Infrarouge : bande nitrile, 2 210 cm^{-1}; bande carbonyle, 1660 cm^{-1}.)



(6)



(7)

Cette facile déshydratation en nitrile peut être attribuée à la charge positive sur l'azote.

Un point mérite encore d'être souligné : Les α-formyl-benzylidène-1 tétrahydro-isoquinoléines obtenues par action du réactif de Vilsmeier Haack à froid sur le benzyl-1 dihydro-isoquinoléines [3] ne sont pas les termes de passage aux composés que nous venons de décrire. Le réactif

de Vilsmeier Haack à chaud n'est pas capable de les convertir en sels de protoberbérinium. De même il n'est pas possible de passer des sels de protoberbérinium aux dérivés formylés correspondants par action du réactif de Vilsmeier Haack.

Les analyses (C, H, N) des divers composés sont en accord avec les structures avancées.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) W. WIEGREBE, U. KRUGER, H. REINHART et L. FABER, *Arch. Pharm.*, 301, 1968, p. 50.

(2) Mme NGOC TRAM LE QUANG THUAN et J. GARDENT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1340.

(3) Mme NGOC TRAM LE QUANG THUAN et J. GARDENT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1848.

(N. T. Le Q. T. : *Pharmacie de l'Hôpital Boucicaut, 78, rue de la Convention, 75-Paris, 15e*;
J. G. : *Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 47, quai de la Tournelle, 75-Paris, 5e*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'iodure de méthylmagnésium sur les dihydro-3.4 pyrones-2 substituées (lactones d'énol).* Note (*) de M. **Rémi Longeray** (1), présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur les dihydro-3.4 pyrones-2 substituées (lactones d'énol) conduit à un mélange de dihydropyrannes et d'hepténones, dont les proportions relatives dépendent de l'agent d'hydrolyse. Dans le cas de la triméthyl-4.4.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2 le passage par un intermédiaire cyclobutanique a été mis en évidence, cet intermédiaire conduit à une hepténone et à un dihydropyranne non homologues des précédents.

Parallèlement aux travaux de Dreux et coll. [(2), (3), (4)] étudiant l'action des organomagnésiens sur les pyrones-2 pour atteindre la série α-pyrannique, nous avons examiné l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur les dihydro-3.4 pyrones-2 (lactones d'énol) que nous avions obtenues au cours de travaux précédents (5).

A notre connaissance, seuls quelques travaux ont été consacrés à l'action des organomagnésiens sur les lactones d'énol à double liaison juxtanucléaire (I *a*) ou intranucléaire (I *b*) en série stéroïde (6) ou aliphatique (7). Nous avons donc engagé la méthyl-6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2, (II *a*); la diméthyl-5.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2, (II *b*); et la triméthyl-4.4.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2, (II *c*), avec l'iodure de méthylmagnésium.

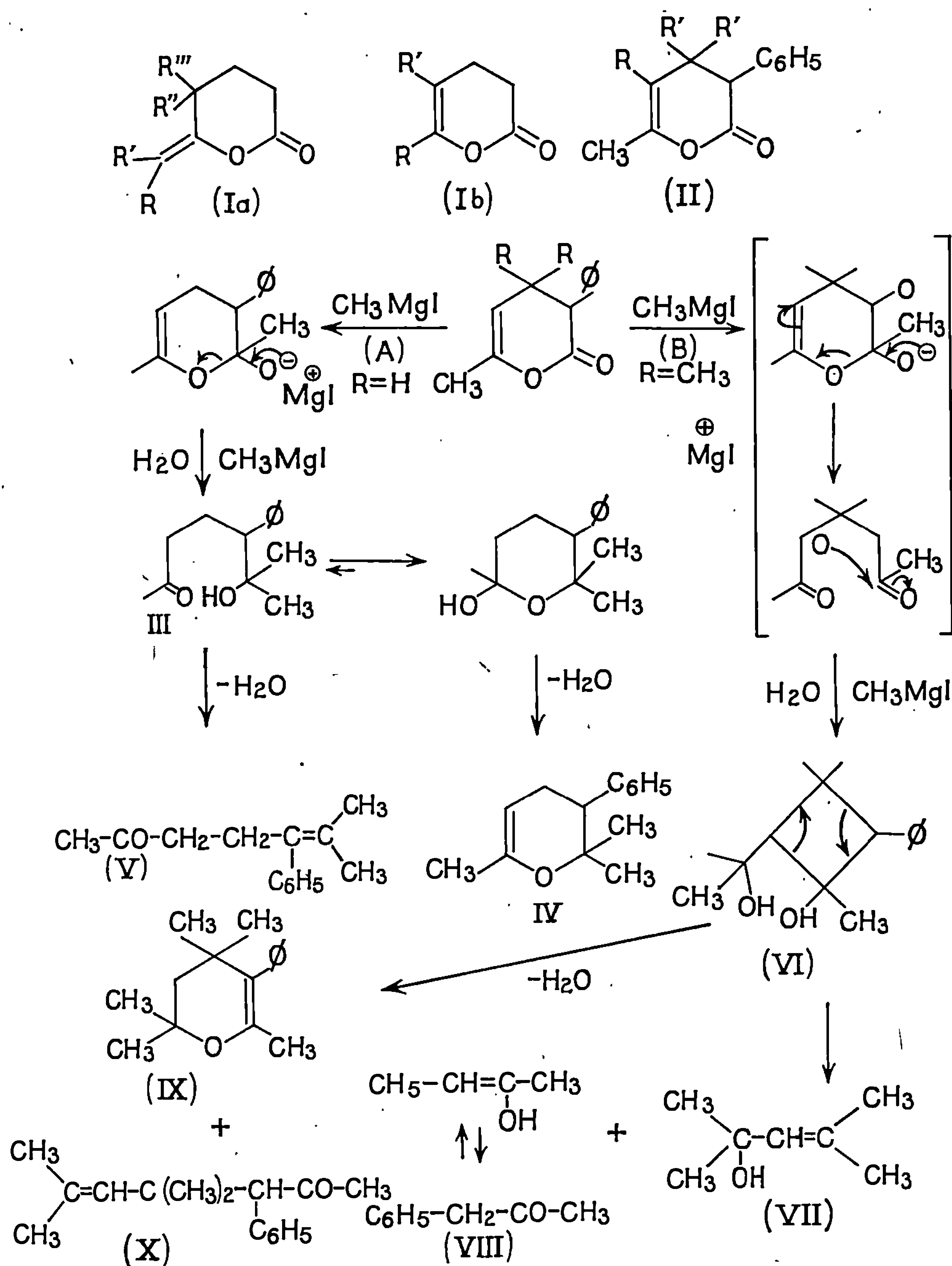
Comme l'ont observé Dreux et coll. avec les pyrones-2, il est également nécessaire dans le cas des lactones d'énol (II) d'utiliser trois molécules de magnésien pour une molécule de lactone, bien que deux molécules seulement interviennent dans la réaction.

Parmi les produits de la condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur les dihydro-3.4 pyrones-2 (II *a*) et (II *b*), les deux composés majoritaires ont été identifiés : dihydro-3.4 pyrannes (IV) et hepténones (V). Le résultat peut être expliqué en admettant le processus réactionnel, passant par l'intermédiaire du δ-cétol (III) (schéma A) dont l'évolution vers le dihydropyranne (IV) ou l'hepténone (V) est fonction de l'agent d'hydrolyse et des substituants. Les résultats sont exprimés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Lactone.	Hydrolyse.	(IV) %.	(V) %.
(II *a*)	HCl	47	31
(II *b*)	HCl	3,5	36
	NH_4Cl	32	27
	$Na_2S_2O_3$	45	30

Dans le cas de la triméthyl-4.4.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2 (II *c*) nous avons identifié suivant l'agent d'hydrolyse des proportions variables des composés suivants : diméthyl-2.4 pentène-3 ol-2 (VII), benzylméthylcétone (VIII), mélange de diastéréoisomères de l'(isopropanol-2')-4



triméthyl-1.3.3 phényl-2 cyclobutanol (VI), pentaméthyl-2.4.4.6.6 phényl-3 dihydro-5.6 pyranne (IX) et triméthyl-4.4.6 phényl-3 heptène-5 one-2 (X).

Une première séparation de ce mélange est effectuée par distillation. L'alcool éthylénique (VII) est isolé pratiquement pur ($\text{É}_{14}\,45^{o}$). Nous l'avons dosé ainsi. Pour les réactions sur de petites quantités où les dosages sont

exclusivement réalisés par C. P. V. (Carbowax 20 M ou D. E. G. S.) nous n'avons pas de valeurs pour ce composé, car il est beaucoup trop volatil dans les conditions de l'analyse et sort avec les solvants.

La fraction $É_1$ 130-140° recristallisée permet d'isoler les cyclobutanols (VI) en mélange. Les autres composés ont été isolés par C. P. V. Les structures ont été établies ou confirmées par spectrographie infrarouge et de R. M. N.

Le mélange de diastéréoisomères (VI), issu soit de l'hydrolyse par NH_4Cl, soit de l'hydrolyse par $Na_2S_2O_3$, a été distillé en présence de 0,1 % d'acide paratoluène sulfonique. Cette déshydratation conduit à des mélanges des composés (VII), (VIII) et (IX). L'obtention de mélanges différents suivant l'origine des cyclobutanols indique une influence probable de la stéréochimie de ceux-ci sur la nature des produits formés. Nous nous proposons d'étudier cette influence.

TABLEAU II (*).

Réaction.	Agent d'hydrolyse.	VI (%).	(VIII) %.	(IX) %.	(X) %.
CH_3MgI + (II *c*)	HCl	0	11	3	40
	NH_4Cl	54	12	Traces	0
	$Na_2S_2O_3$	35	11	»	0
Déshydratation de (VI)	NH_4Cl	–	25	75	0
	$Na_2S_2O_3$	–	39	61	0

(*) Les pourcentages de l'alcool éthylénique (VII) trop fragmentaires ne sont pas signalés dans ce tableau.

L'ensemble des résultats expérimentaux, rassemblés tableau II nous permet de proposer le processus réactionnel faisant intervenir un intermédiaire cyclobutanique (B). Le mécanisme de la transposition conduisant du cyclobutanol (VI) au dihydropyranne (IX) et à l'heptènone (X) est à l'étude. Quelet et d'Angelo [8] signalent également l'obtention de cycles cyclobutaniques au cours de l'action d'organomagnésiens sur des alcoxy-2 dihydro-2.3 α-pyrannes (acétals d'énols).

Nous poursuivons ces travaux préliminaires en étudiant l'influence des substituants sur l'orientation de la réaction.

(*) Séance du 25 novembre 1968.
(1) Avec la collaboration technique de Mlle Jocelyne Doris.

(2) P. Rouillier, D. Gagnaire et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 689.
(3) J. P. Schirmann et J. Dreux, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 652.
(4) J. P. Montillier et J. Dreux, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 891.
(5) R. Longeray et J. Dreux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 754.
(6) K. D. Zwahlem et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3131.
(7) N. P. Shusherina et coll., *Zh. Obshch. Khim.*, 1 (6), 1965, p. 1010 (*C. A.*, 63, 16224 *f*; 66, 94714 *y*); *Ibid.*, 34 (8), 1964, p. 2499.
(8) R. Quelet et J. d'Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3390.

(*École Supérieure de Chimie industrielle, Laboratoire de Synthèse organique, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des chlorures d'oxalyle, de méthoxalyle et d'éthoxalyle avec le dichloro-1.1 éthylène en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de Mme **Marcelle Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation avec de bons rendements des α-cétoesters éthyléniques $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2R$ et de l'acide $CCl_2{=}CH{-}C(OH)_2{-}CO_2H$ à partir de $COCl{-}CO_2R$ ($R = CH_3$ ou C_2H_5). La condensation de $CCl_2{=}CH_2$ avec $(COCl)_2$ mène à un mélange de $CCl_3{-}CH_2{-}COCl$ et de trichloro-2.2.5 2H-furannone-3. Ce dernier composé peut être isolé du mélange après action d'une quantité calculée de triéthylamine.

1. Condensation avec les chlorures $CO_2R{-}COCl$. — Dans une Note précédente [1], nous avons décrit un mode de préparation de l'α-cétoester $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2Et$ à partir du produit d'addition homolytique de CCl_3Br à l'éthoxyacrylate d'éthyle et suggéré une autre voie d'accès à ce composé par l'extension au dichloréthylène d'une réaction appliquée récemment par Mme Lubochinsky et Maitte [2] à quelques oléfines non halogénées :



$$CO_2R{-}COCl + CH_2{=}CCl_2 \rightarrow CO_2R{-}CO{-}CH{=}CCl_2.$$

Nous avons pu effectivement obtenir de cette façon les esters attendus $R = CH_3$ ou C_2H_5 à la condition toutefois de remplacer $SnCl_4$, dont l'activité catalytique est nulle dans ce cas, par $AlCl_3$.

Le chlorure de vinylidène (1 mole) est additionné, à la température ordinaire, au mélange obtenu en ajoutant lentement le chlorure d'acide (2 moles) à une suspension refroidie vers 0° de $AlCl_3$ (1,2 à 1,4 mole) dans CH_2Cl_2 (400 cm³ environ/mole de $AlCl_3$). Après agitation du mélange pendant 1 à 2 h à température ordinaire, hydrolyse par la glace et élimination du solvant, l'ester brut est distillé (cas de $R = C_2H_5$) ou directement recristallisé dans un mélange de 2 parties d'eau et 3 parties de méthanol ($R = CH_3$). Dans le cas de $R = C_2H_5$, on obtient, même après redistillation, un mélange $\acute{E}_{16}$ 110-113° d'ester cétonique et d'oxalate d'éthyle renfermant environ 20 % d'oxalate (dosage par R. M. N.); le rendement en cétoester s'élève à 58 % par rapport au dichloréthylène. Le cétoester méthylique solide F 65-66° est, par contre, facilement obtenu à l'état pur avec un rendement de 68 % après recristallisation.

A l'occasion de ce travail, nous avons réétudié la préparation de l'acide $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2H$ que nous n'avions pu antérieurement obtenir que par une méthode longue et ne donnant qu'un rendement médiocre. La saponification par la soude des esters $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2R$ s'accompagne en effet d'une dégradation avec formation de chloracétylène. Cette opération a pu être réalisée avec un rendement pratiquement quantitatif en abandonnant pendant 1 h environ une solution méthanolique de

l'ester (à 5 % environ) additionnée de la quantité théorique d'une solution aqueuse de $KHCO_3$ à 5 %. On peut aussi, en variante, précipiter le sel de plomb jaune vif en abandonnant une journée à température ordinaire une solution hydroalcoolique d'ester et d'acétate de plomb. La décomposition par un acide de ces sels de potassium ou plomb suivie d'une recristallisation dans l'eau mène à l'hydrate $CCl_2{=}CH{-}C(OH)_2{-}CO_2H$, F 38-39°.

2. Condensation avec le chlorure d'oxalyle. — Cette condensation effectuée vers 0° a mené à des résultats imprévus : obtention après les traitements habituels d'un mélange de deux produits A et B non séparables par distillation.

Le composé A est un chlorure d'acide saturé résultant de la réaction de chloroçarbonylation



$$CCl_2{=}CH_2 + Cl{-}CO{-}CO{-}Cl \rightarrow CCl_3{-}CH_2{-}COCl + CO.$$

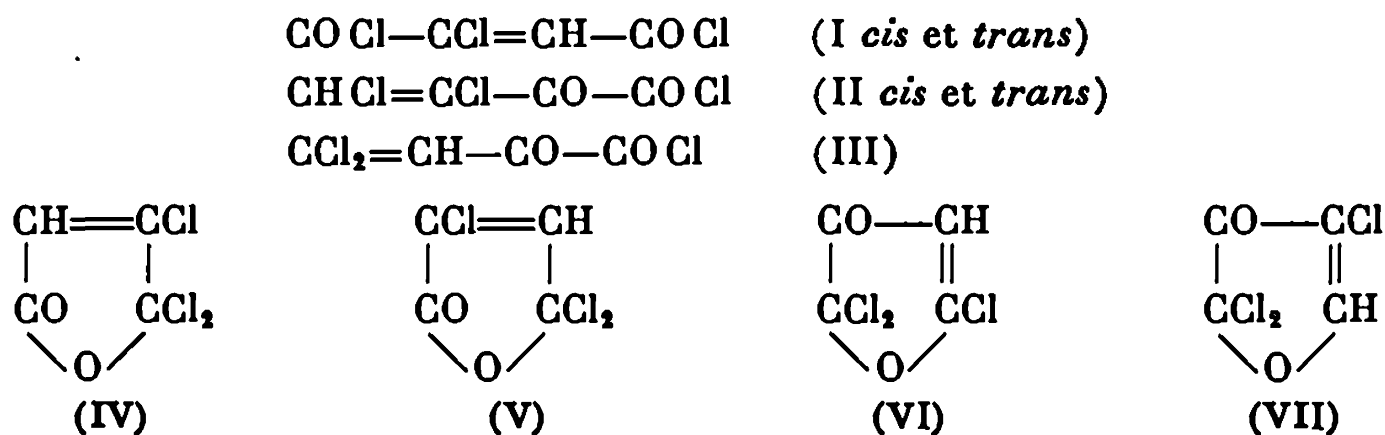
Le composé B est un liquide incolore et très lacrymogène, $É_6$ 58-58°,5, $É_{20}$ 80°, n_D^{22} 1,5225, d_4^{22} 1,584; son analyse montre qu'il résulte d'une condensation sans élimination d'oxyde de carbone :



$$CCl_2{=}CH_2 + Cl{-}CO{-}CO{-}Cl \rightarrow C_4O_2HCl_3 + HCl.$$

C'est une étude de l'action de la triéthylamine sur ce mélange qui nous a permis d'identifier A et de mettre au point une méthode d'obtention de B à l'état pur. Le spectre de R. M. N. du mélange initial ne comporte que deux signaux $\delta_A = 4{,}25.10^{-6}$ et $\delta_B = 5{,}84.10^{-6}$ (solution dans CCl_4); l'addition d'une quantité croissante de triéthylamine provoque l'affaiblissement puis la disparition du signal δ_A avec corrélativement l'apparition d'un signal $\delta_C = 6{,}70.10^{-6}$ du produit de déchlorhydratation de A. Ce dernier composé est séparable par distillation de B et a pu être identifié à un échantillon authentique de $CCl_2{=}CH{-}COCl$, $É_{20}$ 53°, anilide F 120-122°. Dans le spectre infrarouge du mélange, $CCl_3{-}CH_2{-}COCl$ est mis en évidence par deux bandes C=O à 5,50 et 5,56 μ.

Détermination de la structure du composé B. — Les spectres infrarouges et de R. M. N. permettent d'affirmer l'existence d'un proton éthylénique et d'un groupement C=O (deux bandes à 5,66 et 5,73 μ) conjugué avec la double liaison C=C (deux bandes à 6,31 et 6,40 μ). Sept formules sont compatibles avec ces observations :



Le spectre de R. M. N. ($\delta = 5{,}84 . 10^{-6}$) permet d'éliminer les formules (I), (II) et (III), l'étude de nombreux composés acycliques renfermant un groupement CCl=CH conjugué avec un groupement C=O préparés au laboratoire ayant montré que la résonance du proton d'un tel système met en jeu des champs nettement plus faibles (par exemple, $\delta = 7{,}38$ et $7{,}41 . 10^{-6}$ pour les deux esters $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2R$ précédemment décrits dans cette Note).

Les formules (IV) et (V) représentent les deux « formes cycliques » possibles du chlorure d'acide (I); nous les avons éliminées après avoir étudié les spectres de l'un de ces composés [(V) d'après Auwers et Schmidt [3]] préparé par action de $AlCl_3$ sur le composé (I *trans*) obtenu par action de PCl_5 sur l'acide tartrique ($\delta_H = 6{,}25 . 10^{-6}$; $\lambda_{C=O} = 5{,}49$ μ; $\lambda_{C=C} = 6{,}17$ μ; bande lactone forte à 8,49 μ avec épaulement à 8,35 μ).

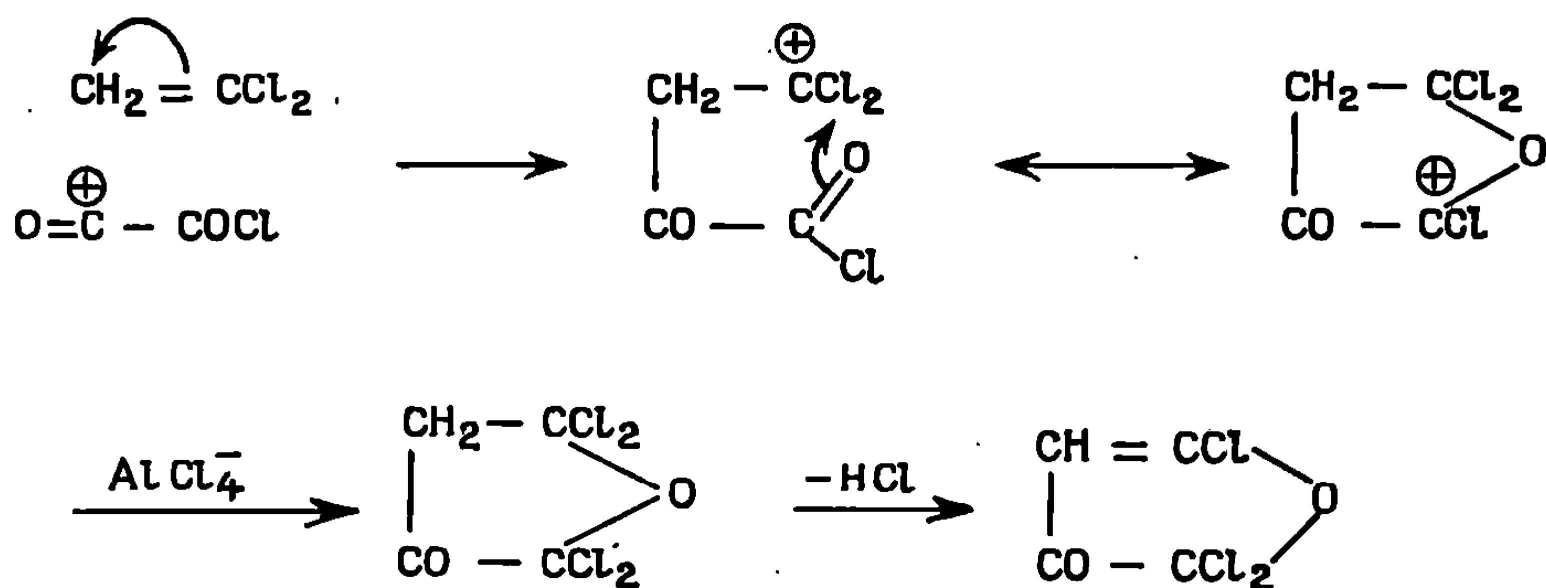
Nous avons finalement adopté la formule de constitution (VI) qui rend compte :

1° de l'existence d'une bande forte à 7,8 μ attribuable à la liaison C—O—C=;

2° de la nature des produits d'hydrolyse et d'alcoolyse : tandis que l'hydrolyse à chaud mène à des produits de dégradation parmi lesquels nous avons pu caractériser l'acide pyruvique, la lente hydrolyse à température ordinaire conduit au bout d'une dizaine de jours à l'acide oxalacétique; l'alcoolyse par CH_3OH à température ordinaire est beaucoup plus rapide et permet d'isoler l'oxalacétate de méthyle avec un rendement de 95 %;

3° de l'action de la diméthylamine (2 moles/mole, en solution éthérée et à 0°) : il y a, comme le montre le spectre infrarouge, substitution du chlore vinylique avec formation d'une énamine, solide blanc F 116-118°, $\lambda_{C=O} = 5{,}84$ μ, $\lambda_{C=C} = 6{,}13$ μ; $\delta_H = 4{,}45 . 10^{-6}$ (CCl_4).

La formation du composé (VI) à partir du chlorure d'oxalyle peut s'interpréter par la cyclisation d'un carbocation intermédiaire :



Du point de vue pratique, le chlorure $CCl_3{-}CH_2{-}COCl$ et la furannone (VI) ont été obtenus en mélange avec respectivement des rendements de 12-16 % et 34-41 % par rapport au chlorure d'oxalyle en utilisant

le mode opératoire suivant : le chlorure d'oxalyle (0,2 mole) est ajouté rapidement à une suspension de $AlCl_3$ sublimé et pulvérisé (0,2 mole) dans 140 cm^3 de CH_2Cl_2; au mélange refroidi vers — 5°, on ajoute lentement et en agitant en 1 h 30 mn environ, 0,24 mole de $CCl_2{=}CH_2$, puis abandonne l'ensemble 30 mn vers 0°, puis 3 h à température ordinaire (il y a élimination de 0,11 à 0,13 mole de HCl). Après décomposition par la glace, décantation rapide pour éviter l'hydrolyse des chlorures d'acide et extraction au CH_2Cl_2, on sépare par distillation la fraction $\acute{E}_{20}$ 72-80°.

Pour isoler commodément la furannone du mélange, il suffit de déterminer par R. M. N. sa composition quantitative, de lui ajouter la quantité théorique de triéthylamine (vers 0° après dissolution dans un grand volume de CCl_4) et enfin de distiller après filtration du chlorhydrate.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

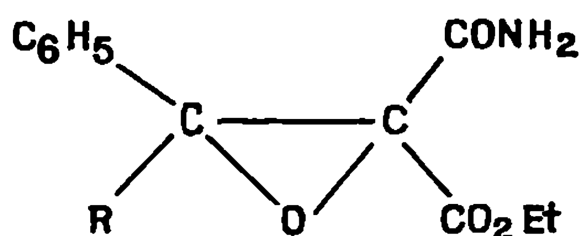
(1) M. et E. Levas, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 907.
(2) J. Lubochinsky et P. Maitte, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 732.
(3) K. Auwers et M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 457.

*(Laboratoire de Chimie organique C,
Faculté des Sciences de Rennes,
avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

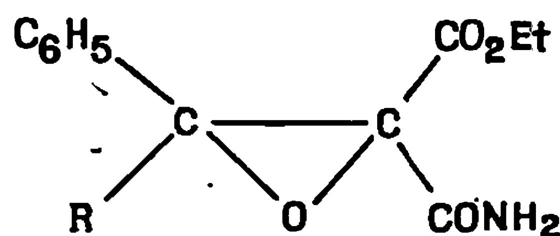
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie et mécanisme de l'ouverture, par l'acide chlorhydrique, d'α-éthoxycarbonyl α-époxyamides.* Note (*) de MM. ALBERT ROBERT et ANDRÉ FOUCAUD, présentée par M. Henri Normant.

L'ouverture, par HCl, d'époxydes disubstitués en α par des groupes esters et amides donne un mélange de chlorhydrines et d'oléfines dans des proportions qui dépendent de la nature du solvant. La formation des chlorhydrines, à partir d'époxydes ββ-disubstitués s'explique par l'intervention d'un mécanisme SN_i. Ce mécanisme est en compétition avec un mécanisme SN_2 dans le cas des époxydes monosubstitués en β.

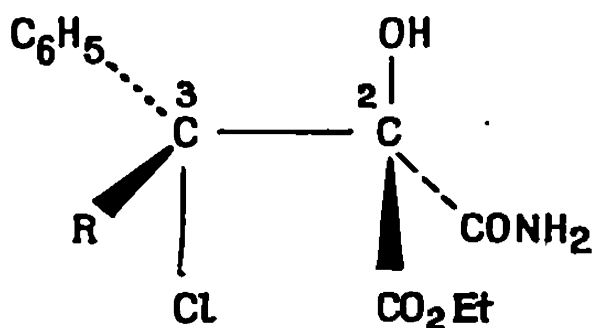
Les époxydes 1 ([1]), en solution dans l'acide acétique, sont transformés par HCl en un mélange de chlorhydrines 3 et 4. Le même mélange est pratiquement obtenu à partir des époxydes 2.



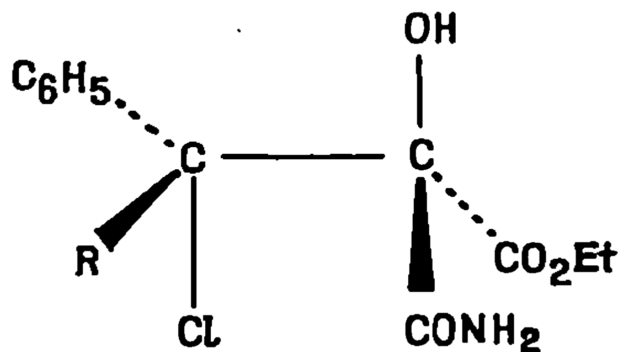
1, R = H, CH_3, Et



2, R = H, CH_3, Et



3

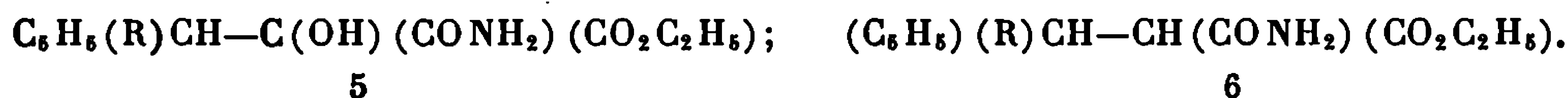


4

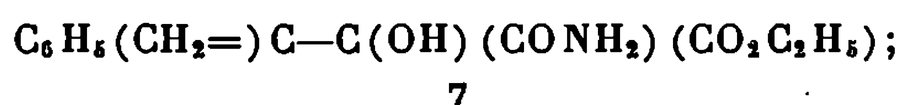
A partir de ce mélange, on isole les chlorhydrines 3 et 4 à l'état pur.

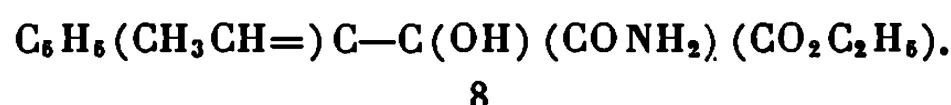
Nous avons vérifié que l'atome de chlore est bien fixé sur le carbone 3, comme on pouvait le prévoir ([2]). Pour cela nous avons réduit par du zinc, les composés 3 ou 4 en solution dans de l'acide acétique. On obtient ainsi, en général, un mélange d'esters 5 dont la structure est déterminée par résonance magnétique nucléaire (R. M. N.). La multiplicité des signaux attribués au groupe R prouve la présence d'un atome d'hydrogène sur

le carbone 3. A côté des alcools 5 on isole un mélange d'esters 6



Les chlorhydrines 3 et 4 donnent respectivement, en milieu basique, par *trans*-élimination de l'ion chlorure, les époxydes 1 et 2 dont la structure est connue [(1), (3)]. Ceci prouve la configuration des deux chlorhydrines diastéréoisomères. Afin de préciser le mécanisme d'ouverture des époxydes par HCl, nous avons étudié la stéréochimie de la formation des chlorhydrines dans divers solvants. Les résultats des dosages, réalisés par R. M. N., figurent dans le tableau. Nous donnons, d'une part, la composition du mélange de chlorhydrines et, d'autre part, le rendement en oléfines 7 et 8. La structure des composés 7 et 8 a été établie par R. M. N. et par infrarouge.





Nous avons vérifié que les chlorhydrines 3 et 4 sont stables dans les conditions de leur formation; elles ne s'isomérisent pas (10) et ne conduisent pas aux oléfines 7 ou 8.

TABLEAU.

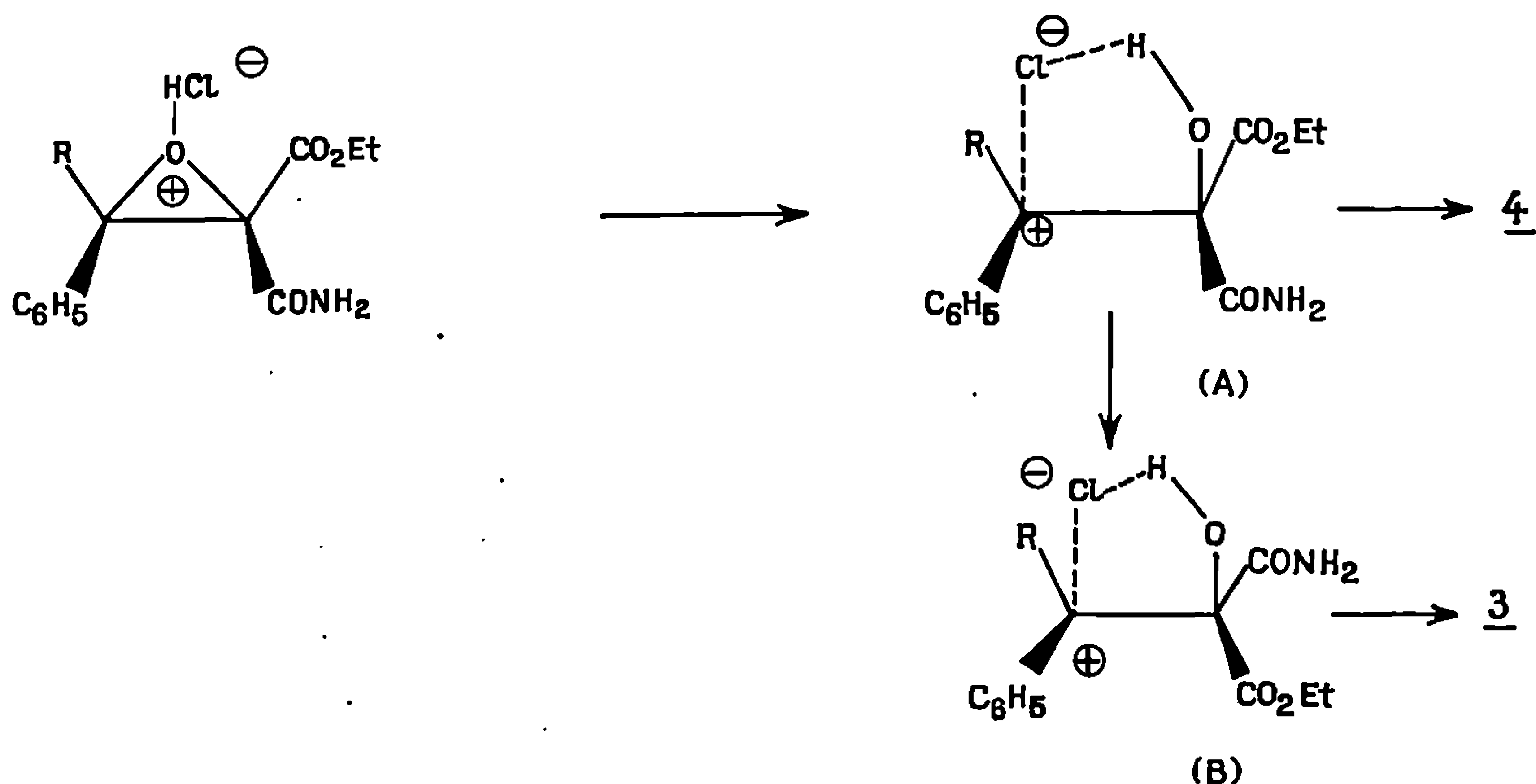
Époxydes.		% chlorhydrines 3.			% chlorhydrines 4.			% chlorhydrines 7 ou 8.		
		a.	b.	c.	a.	b.	c.	a.	b.	c.
R = H	1...	65	51	50	35 (*)	49 (*)	50 (*)	–	–	–
	2...	36 (*)	49 (*)	48 (*)	64	51	52	–	–	–
$R = CH_3$	1...	20	22	17	80 (*)	78 (*)	83 (*)	50 (**)	33 (**)	41 (**)
	2...	53 (*)	64 (*)	76 (*)	47	36	24	53 (**)	30 (**)	37 (**)
$R = C_2H_5$	1...	50	45	26	50 (*)	55 (*)	74 (*)	48 (***)	18 (***)	20 (***)
	2...	60 (*)	67 (*)	80 (*)	40	33	20	28 (***)	24 (***)	30 (***)

(*) Chlorhydrine formée avec rétention.
(**) Composé 7.
(***) Composé 8.
Solvants : (*a*) tétrahydrofuranne; (*b*) acide acétique; (*c*) dioxanne.

— Lorsque R diffère de H, les chlorhydrines se forment surtout avec rétention à partir des époxydes 1 ou 2. Ceci plaide contre un mécanisme SN_1. Pour expliquer l'importante rétention observée, il nous paraît peu probable qu'un mécanisme faisant intervenir la participation d'un groupement carbonyle voisin [(2), (4), (5), (6)] puisse intervenir. En effet, cette participation est exclue lorsque le carbonyle est solvaté par un solvant tel que l'éthanol (5). Or, nous observons de la rétention dans l'acide acétique.

— Un mécanisme faisant intervenir une paire d'ions dans une cage de solvant [([7]), ([8]), ([9])], qui retiendrait l'ion chlorure au voisinage de l'oxygène du pont époxyde, peut expliquer la rétention.

L'isomérisation au niveau de l'intermédiaire (A) peut résulter d'une rotation autour de la liaison C_2—C_3, facilitée par la présence d'un solvant assez ionisant (cette isomérisation est faible dans le dioxanne).



— L'intermédiaire (A) paraît plus stable que (B) lorsque $R = CH_3$. Il n'en est plus de même lorsque $R = C_2H_5$, ce qui est en accord avec les observations faites à propos de l'isomérisation des composés éthyléniques *cis* et *trans* 9, lors de leur époxydation par H_2O_2 ([1]).

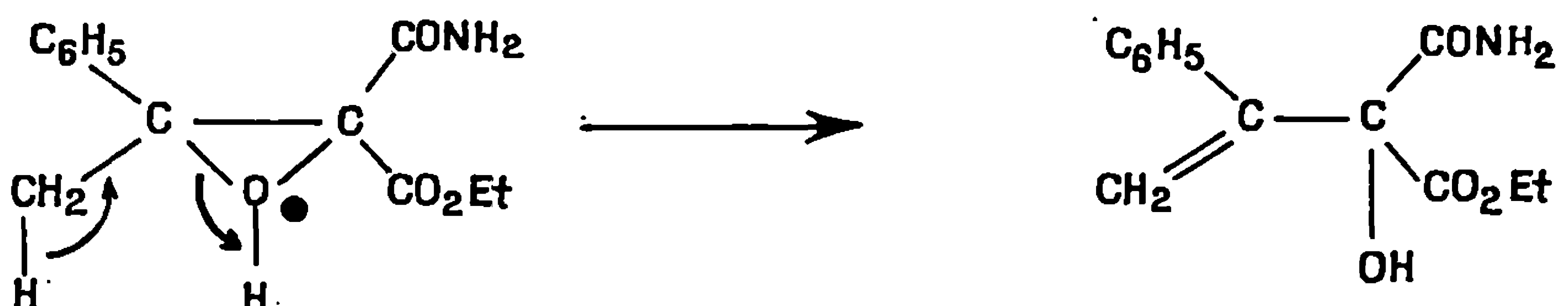


$C_6H_5(R)C{=}C(CN)(CO_2Et)$

9

Lorsque $R = H$, le carbone 3 est bien moins encombré et un mécanisme SN_2 peut entrer en compétition avec un mécanisme SN_i. En effet, lorsque la réaction est conduite dans de l'acide acétique aqueux, saturé par KCl, on observe une inversion totale de configuration du carbone portant le chlore.

Enfin, la formation des oléfines 7 ou 8 procède vraisemblablement par un mécanisme où l'ouverture du cycle est assistée par le groupement R ($R = CH_3$ ou C_2H_5) voisin :



Il a déjà été signalé que l'ouverture de certains époxydes, sous l'influence d'un acide de Lewis donne effectivement des oléfines ([11]), mais un tel mode d'ouverture, par des acides protoniques, en compétition avec les mécanismes conduisant aux chlorhydrines, ne semble pas avoir été décrit.

CONCLUSION. — Lorsque R diffère de H, la stéréochimie de la formation des chlorhydrines, et en particulier l'inversion observée s'explique mieux en considérant la stabilité relative des intermédiaires (A) et (B), qu'en invoquant un mécanisme SN_2 difficile sur le carbone 3 encombré.

Cette difficulté d'approche de l'ion Cl^- explique la formation des oléfines 7 et 8. Un mécanisme SN_i, qui à la limite serait proche d'un SN_1 peut expliquer les résultats observés.

Enfin, si R = H, un tel mécanisme est vraisemblablement en compétition avec un mécanisme SN_2.

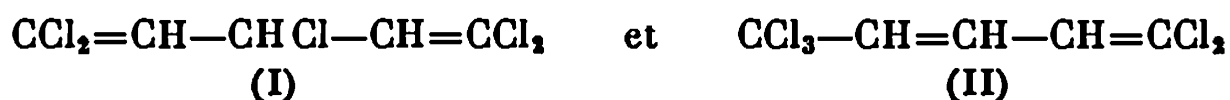
(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) A. ROBERT et A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 266.
(2) R. E. PARKER et N. S. ISAACS, *Chem. Rev.*, 59, 1959, p. 737.
(3) A. ROBERT, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1439.
(4) H. WASSERMAN et N. AUBREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1726.
(5) C. C. TUNG, A. J. SPEZIALE et H. W. FRAZIER, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1514.
(6) S. O. CHAN et E. J. WELLS, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2123.
(7) J. H. BREWSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4061.
(8) G. BERTI, F. BOTTARI, P. L. FERRARINI et B. MACCHIA, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4091.
(9) G. BERTI, F. BOTTARI, B. MACCHIA et F. MACCHIA, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 189.
(10) F. JALINSBERGER, S. MASTERMAN, B. TOPLEY et J. WEISS, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1525.
(11) G. STORK, W. S. WORRAL et J. J. PAPPUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4315.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° B 31, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la transposition anio-tropique des polyhalogénopentadiènes. Cas du pentachloro-1.1.3.5.5 penta-diène-1.4.* Note (*) de MM. **Francis Pochat** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de HCl vers — 10° sur l'alcool $CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2$ mène au chlorure attendu sans transposition allylique. Mise en évidence à température ordinaire ou supérieure d'un véritable équilibre de tautomérie entre



$CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2$ (I) et $CCl_3-CH=CH-CH=CCl_2$ (II)

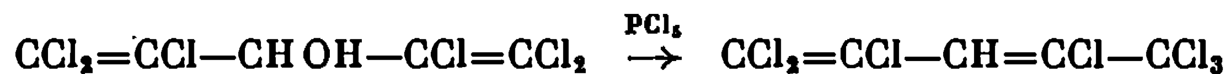
le mélange en équilibre renfermant 28 % environ de (II). Action sur (I) de H_2SO_4, du brome et de la potasse méthanolique.

L'étude de la transposition allylique, longtemps limitée au seul cas des systèmes monoéthyléniques, a été généralisée au cours des vingt dernières années par divers auteurs aux systèmes α, α' et α, γ-diéthyléniques. En ce qui concerne les dérivés halogénés, signalons les travaux de Prévost, Bidon et Miginiac ([1]) qui ont montré que l'action d'un hydracide, de PCl_3 et de PBr_3 sur les alcools α, α'-diéthyléniques menait uniquement aux composés transposés, par exemple :



$$CH_2=CH-CHOH-CH=CH_2 \xrightarrow{HX} CH_2=CH-CH=CH-CH_2X$$

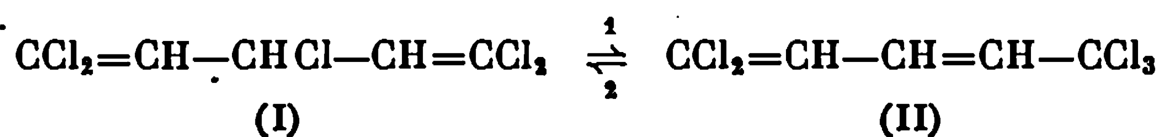
Un résultat analogue a été observé par Roedig et Becker ([2]) pour un bis-(trichlorovinyl)-carbinol :



$$CCl_2=CCl-CHOH-CCl=CCl_2 \xrightarrow{PCl_5} CCl_2=CCl-CH=CCl-CCl_3$$

ces auteurs signalent aussi que l'action de PBr_3 sur cet alcool mène peut-être à un mélange de bromures isomères sans pouvoir élucider complètement le problème, les composés obtenus se décomposant à la distillation.

Il nous a semblé intéressant d'étudier de ce point de vue, l'alcool $CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2$ dont nous avons décrit récemment la préparation et quelques propriétés ([3]). Précisons tout de suite que nous avons pu dans ce cas et contrairement à ce qui a été signalé ci-dessus, *obtenir le chlorure « normalement » attendu et mettre en évidence grâce à la R. M. N., un véritable équilibre de tautomérie*



$$\underset{(I)}{CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \underset{(II)}{CCl_2=CH-CH=CH-CCl_3}$$

Cet équilibre se déplace dans le sens 1 lorsque l'on fait agir l'acide sulfurique concentré ou le brome; par contre, la substitution nucléophile du chlore allylique par OCH_3 se fait sans transposition.

1. Préparation et isomérisation de $CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2$. — Ce composé est obtenu avec un excellent rendement (87 %) en abandonnant pendant 48 h à — 10° un mélange d'alcool et de HCl concentré (80 cm³ pour 10 g) : liquide, $É_{0,4}$ 56,5-57°, $n_D^{19,6}$ 1,5425, $d_4^{19,6}$ 1,5183. Son spectre de R. M, N., analogue à celui de l'alcool de départ, est bien caractéristique d'un système A_2B : huit signaux entre 5,27 et 6,05, $\delta_{CH=}$ 5,94, δ_{CHCl} 5,45, J_{AB} 9,66 Hz (δ en 10^{-6} par rapport au T. M. S., solution dans CCl_4). Spectre infrarouge : bande C=C à 6,21 μ.

Ce chlorure ne renferme qu'une faible quantité de produit transposé (quelques pour-cent) probablement formé au cours de la distillation;



Spectre d'un échantillon de $CCl_2=CH-CHCl-CH=CCl_2$ chauffé 3 h à 140°.

conservé vers — 20°, sa composition reste inchangée même au bout de 6 mois. On observe par contre, à température plus élevée, une isomérisation partielle aboutissant dans tous les cas à un même mélange renfermant 26 à 28 % environ de dérivé (II), cette limite étant atteinte au bout de 2 mois et demi à température ordinaire, 10 jours à 80-85° et 3 à 4 h à 140°.

Cette évolution se traduit par l'apparition sur le spectre infrarouge d'une deuxième bande C=C à 6,34 μ et d'une bande CH=CH *trans* à 10,41 μ et sur le spectre de R. M. N. d'une deuxième série de huit signaux entre 6,13 et 7,08.10^{-6} attribuable à un système AMX de caractéristiques J_{AM} = 10,0 Hz, J_{MX} = 14,3 Hz et $J_{AX} \neq 0$. Il n'y a aucun chevauchement des spectres de R. M. N. des deux isomères : cette heureuse circonstance a facilité les déterminations de composition quantitative de leur mélange par intégration (*figure*).

Le mélange équilibré de (I) et de (II) qui distille sur deux degrés ($É_{0,5}$ 56-58°) n'est pas séparable par distillation mais il est possible, en fractionnant arbitrairement, d'obtenir en fin d'opération une fraction

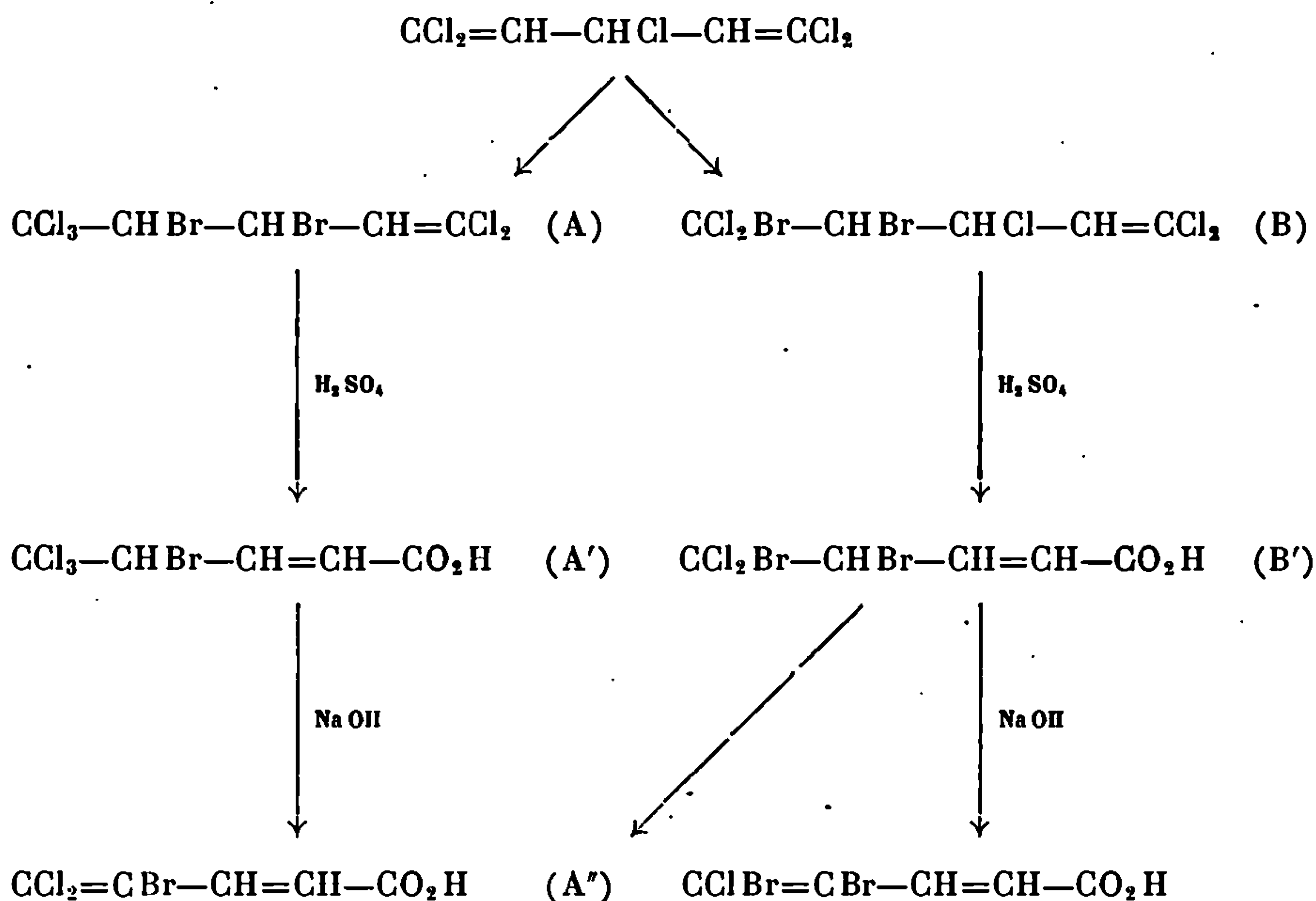
plus riche en (II) que le mélange initial (37 %); abandonnée 3 mois à température ordinaire ou chauffée quelques heures à 140°, cette fraction évolue comme prévu : diminution de la concentration de (II) jusqu'à obtention de la valeur limite de 28 %.

Nous avons également étudié l'action de PCl_5 sur le même alcool à 100-105° : on obtient directement le mélange en équilibre des deux chlorures (Rdt 79 %).

2. Propriétés de $CCl_2{=}CH{-}CHCl{-}CH{=}CCl_2$. — *a. Action de la potasse méthanolique* 0,3 N (1 mole/mole) à 0° : obtention de l'éther $CCl_2{=}CH{-}CH(OCH_3){-}CH{=}CCl_2$ (Rdt 80 %), liquide incolore, $\acute{E}_{1,8}$ 67-68°, $n_D^{21,8}$ 1,5099, $d_4^{21,8}$ 1,3988, dont la structure a été vérifiée par R. M. N. (spectre A_2B, $\delta_A = 5{,}80$, δ_B 4,79, δ_{CH_3} 3,28).

b. Action de H_2SO_4 *concentré à température ordinaire.* — Elle mène à l'acide $CCl_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO_2H$, F 128° (Rdt 75 %).

c. Action du brome :



La réaction effectuée au sein de CCl_4 mène à un mélange des produits A (addition avec transposition) et B (addition sans transposition) en proportions variables selon la température : par exemple, 70 % de A pour 30 % de B après reflux pendant 4 h d'une solution renfermant 2,75 moles de brome par mole de chlorure). Ces deux isomères apparemment isomorphes ne sont séparables ni par cristallisation, ni par distillation qui s'accompagne d'ailleurs, même sous faible pression, d'une décomposition partielle avec libération de brome et formation de $CCl_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CCl_2$.

Nous avons pu cependant préparer un composé A ne renfermant qu'une faible quantité de B (quelques pour-cent) en opérant en l'absence de

solvant et en ajoutant le brome (1,1 mole/mole) au chlorure préalablement chauffé vers 100° : solide blanc, F 40,5-41°. Ce composé permet de préparer, grâce à une deuxième transposition allylique sous l'action de H_2SO_4 concentré vers 60°, l'acide A′ (Rdt 91 %, solide blanc existant sous deux formes allotropiques F 77-79,5 et 84-86°), puis l'acide A″, F 189°,5 (Rdt 96 %), bien identique à l'acide préparé par l'hydrolyse de l'ester $CCl_2{=}CBr{-}CH{=}CH{-}CO_2C_2H_5$ (F 35-36°, $É_{0,7}$ 91-91°,5) résultant de la condensation de $CCl_2{=}CBr{-}CHO$ et de $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO_2C_2H_5$.

Les détails expérimentaux seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) CH. PRÉVOST et F. BIDON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1408; P. MIGINIAC, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 445.

(2) A. ROEDIG et H. J. BECKER, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1726.

(4) F. POCHAT, A. LE COQ et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 135.

(*Laboratoire de Chimie organique C, Faculté des Sciences de Rennes, avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation des composés aromatiques par les oléfines mercurées. Étude des intermédiaires de réaction.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Roger Labia**, présentée par M. Henri Normant.

L'alcoylation des composés aromatiques par les oléfines mercurées conduit à des alcools aryléthyliques à chaîne droite. La synthèse et la réduction des deux organomercuriques isomères envisageables et la comparaison avec la réduction de l'intermédiaire de réaction font conclure que celui-ci était branché et qu'une transposition s'est produite lors de la démercuration solvolytique. Divers composés aryléthyliques ont été comparés dans ces réactions de solvolyse et de réduction.

On sait que les composés acétoxymercuriques des oléfines dans l'acide acétique additionné d'un acide convenable comme l'acide perchlorique transforme les composés aromatiques en dérivés hydroxylés à chaîne droite. Dans le cas de l'éthylène-anisole un intermédiaire anisyl-éthylmercurique avait été isolé ([1]); l'intermédiaire de la réaction du styrène mercuré avec l'anisole est à structure branchée ([2]).

Ayant constaté que l'anisole donnait dans cette réaction un mélange de produits ortho et para, nous avons utilisé les trois diméthoxybenzènes I_1, I_2, I_3 qui conduisent à des produits uniques : (50-60 %), IV_a, V_a à chaîne droite.

L'organomercurique chloré IV_d intermédiaire dans la réaction du vératrole avec l'éthylène mercuré a été isolé (F 154°), identifié au produit de l'action du chlorure mercurique sur le Grignard correspondant IV_f. La réduction par BH_4Na et la soude dans l'alcool ou le dioxanne aqueux conduit à l'éthyl-4 vératrole.

A partir de vératrole et de propène mercuré nous n'avons pas pu isoler d'organomercurique intermédiaire, mais la réduction du mélange réactionnel dès le début de la précipitation du mercure métallique conduit à la formation de l'isopropyl-4 vératrole VI_c (exempt de *n*-propyl-vératrole V_c). Ceci semble indiquer que le mercurique intermédiaire a la structure branchée VI_d.

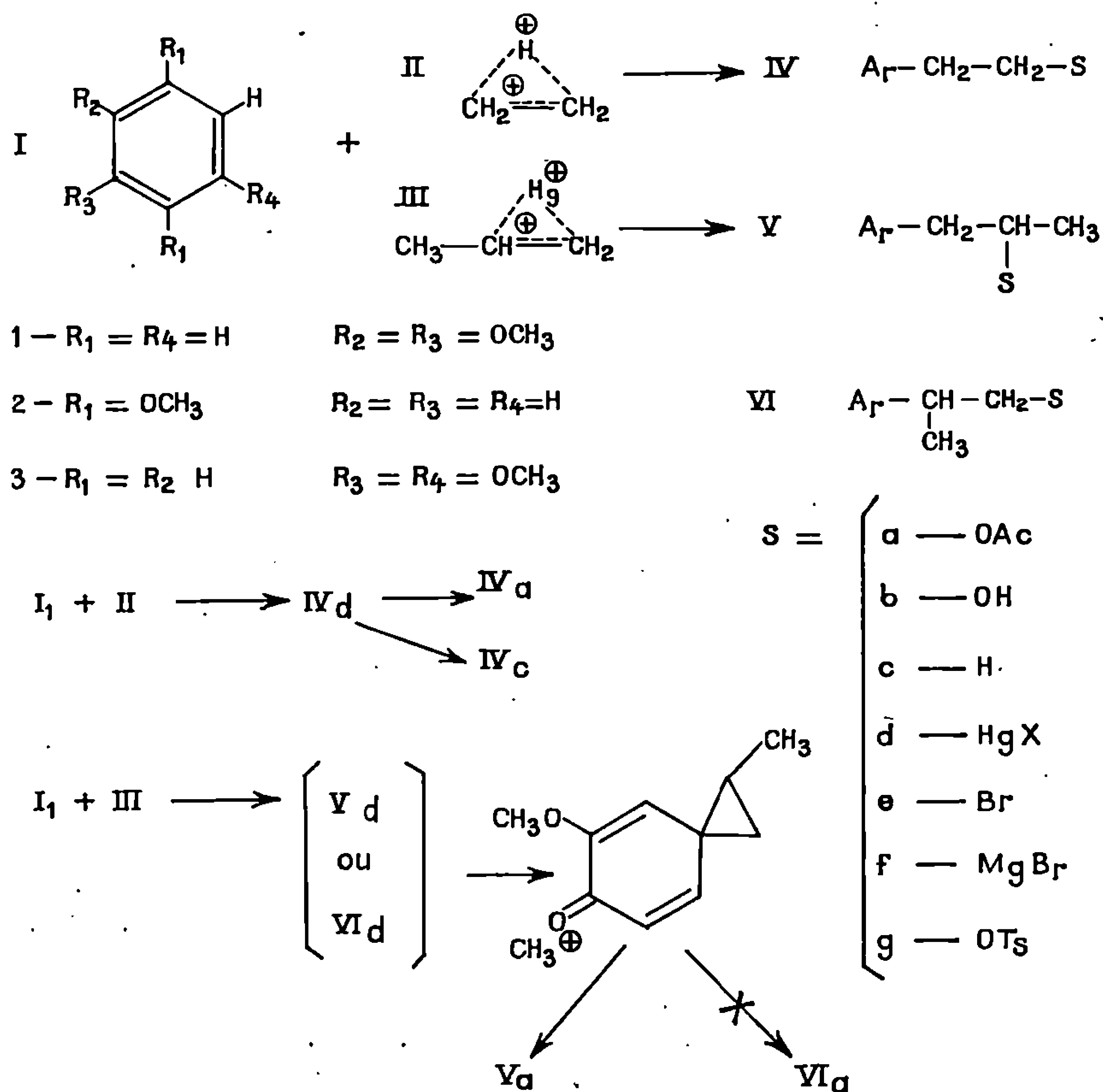
Une étude cinétique grossière a montré que la concentration maximale en IV_d ne dépassait pas 10 %, même avec un gros excès de vératrole. Le phényl-5 pentène-1, traité dans les mêmes conditions fournit de façon quasi quantitative le méthyl-1 tétrahydro-1-2.3.4 naphtalène; la première étape qui conduit à un mercuri-méthyl-tétrahydro-naphtalène est donc très rapide par rapport à la démercuration solvolytique (qui donne par agrandissement de cycle le benzocycloheptenol) ([3]). Ceci ouvre donc la porte aux méthyl-tétralines portant une fonction sur le CH_3.

Les deux mercuriques isomères possibles V_d et VI_d ont été préparés.

Le Grignard du bromo-4 vératrole préparé dans le THF et l'acétone donnent le 3'.4'-diméthoxy phényl-2 propène-1 dont le dibromure assez

instable a été réduit immédiatement par BH_4Na-eau-THF [4]. On obtient le bromo-1 vératryl-2 propane : $É_{0,1}$ 130-132°, R. M. N. : conforme.

Les méthodes classiques appliquées à VI_b ont conduit à des échecs. Le Grignard correspondant VI_f a été transformé en organomercurique VI_d et celui-ci réduit (BH_4K) on obtient l'isopropyl-vératrole VI_c exempt de N-propyl-vératrole.



Le bromo-2 vératryl-3 propane V_e [5] a été transformé en Grignard, puis en chloromercurique V_d, F 94°. La réduction fournit le *n*-propyl-vératrole exempt d'isopropyl-vératrole.

La réduction des dérivés aryl-éthyl-mercuriques dans les conditions utilisées se fait donc sans transposition, en accord avec le mécanisme proposé par [6].

Les deux mercuriques V_d et VI_d traités par le fluoborate d'argent dans l'acide acétique conduisent tous deux à l'acétate du vératryl-3 propanol-2 (65 %), identique au produit d'hydratation de l'eugénol-méthyl-éther, par la technique de H. C. Brown [6].

L'alcool VI_b a été obtenu par époxydation du vératryl-2 propène par l'acide *p*-nitroperbenzoïque dans le chlorure de méthylène, cet époxyde s'isomérise très vite en aldéhyde (semicarbazone, F 159-160°, R. M. N.

conforme). L'époxyde est réduit par l'hydrure double de lithium aluminium [7]. L'aldéhyde a également été obtenu en traitant l'isoeugénol-méthyl-éther par l'oxyde de mercure et l'iode dans l'éther [technique de [8]], tandis que le traitement par le perchlorate de mercure en solution aqueuse conduit à la vératryl acétone (semicarbazone, F 182°, R. M. N. conforme.)

La réduction des tosylates isomères V_g et VI_g par $LiAlH_4$ dans le THF anhydre [[9], [10]] conserve le squelette carboné; par l'action de BH_4Na dans le THF aqueux [3] on obtient dans les deux cas le composé à chaîne droite.

La plus simple explication de ces résultats est que la substitution du substrat aromatique par l'oléfine mercurée conduit à un dérivé aryl-éthyl-mercurique branché qui est ensuite solvolysé avec transposition de type phénonium. La grande participation du noyau aromatique dans la solvolyse des dérivés aryl-éthyl-mercurique a été récemment montrée [9].

La grande analogie entre les cations obtenus par la solvolyse d'organomercuriques et les cations intermédiaires de l'oxydation cuivrique des radicaux a été indépendamment soulignée récemment par Kochi [10].

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) K. Ichikawa, S. Fukushima, H. Ouchi et M. Tsuchida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6005; K. Ichikawa, K. Fujita et H. Ouchi, *Ibid.*, 81, 1959, p. 5316; K. Ichikawa et H. Ouchi, *Ibid.*, 82, 1960, p. 3876.

(2) K. Ichikawa, S. Fukushima, H. Ouchi et M. Tsuchida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3401.

(3) M. Julia, E. Colomer et S. Julia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2797; M. Julia et R. Labia, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1492.

(4) H. C. Brown et H. M. Bell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1472.

(5) D. A. Shirley et W. L. Dean, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6007.

(6) F. G. Bordwell et M. L. Douglass, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 993; H. C. Brown, J. H. Kawakami et S. Ikeganu, *Ibid.*, 89, 1967, p. 1525 et articles antérieurs.

(7) E. L. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1362.

(8) A. Sosa, *Annales de Chimie* (Paris), 14, 1940, p. 97.

(9) F. R. Jensen et R. J. Ouellette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4477 et 4478; F. R. Jensen et R. J. Ouellette, *Ibid.*, 85, 1963, p. 363 et 367; S. Winstein, C. R. Lindegren, M. Marshall et L. L. Ingrahan, *Ibid.*, 75, 1953, p. 147; C. C. Lee et R. J. Tewari, *Canad. J. Chem.*, 1967, p. 2257.

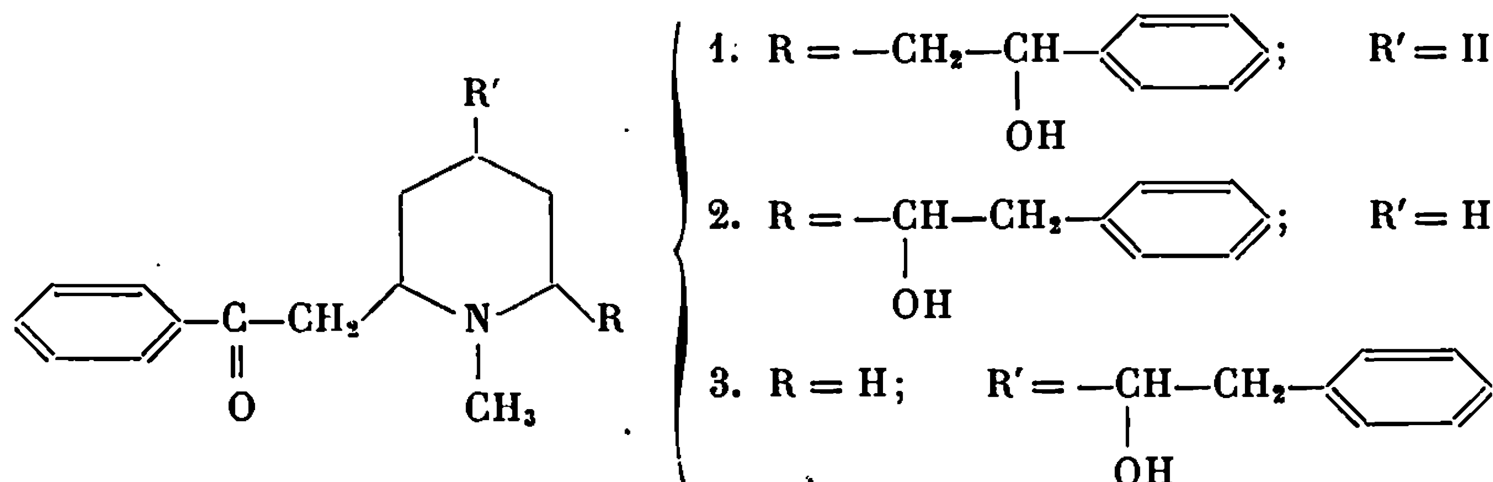
(10) J. K. Kochi, A. Bemis et C. L. Jenkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4616.

(Laboratoire de Synthèse de Produits naturels, E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydroboration de doubles liaisons* C=C *extracycliques conjuguées avec une liaison intracyclique* C=N *ou avec un enchaînement hétérocyclique du type* C=C—C=N. Note (*) de MM. **Jean-Marie Arnaud, Paul Rumpf** et **Claude Viel**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroboration des doubles liaisons carbone-carbone du type indiqué dans le titre ne s'effectue pas, quelle que soit la méthode utilisée. En produisant le diborane *in situ* et seulement dans ces conditions, on récupère quantitativement les fluoborates des styryl-pyridines de départ. Mécanisme proposé.

En vue de recherches sur des dérivés d'alcaloïdes de *Lobelia inflata* L., plus spécialement sur la lobéline 1, nous avons envisagé la synthèse de l'isomère 2 dont la fonction alcool est adjacente à l'hétérocycle azoté, ainsi que celle de l'isomère 3 où la substitution est effectuée en γ de l'azote pipéridinique.



Lorsqu'on examine la formule de ces composés, on constate qu'ils présentent une dissymétrie dans la nature des groupements portés par l'hétérocycle azoté. Comme schéma de synthèse, pour élaborer ces molécules, nous avons pensé mettre à profit cette dissymétrie structurale et pour cela préparer en premier lieu, soit le (2'-pyridyl)-2 phényl-1 éthanol, soit le (2'-pyridyl)-1 phényl-2 éthanol, soit encore le (4'-pyridyl)-1 phényl-2 éthanol. Restait alors à créer la partie phénacylée de la molécule par condensation appropriée mettant en jeu le carbanion dérivé de l'acétophénone et l'iodométhylate de ces pyridines substituées. La N-méthyldihydropyridine substituée intermédiairement formée devait normalement conduire aux composés 1, 2 et 3 cherchés, après réduction sélective par le formiate de triéthylamine ([1]), réactif qui n'affecte en rien les fonctions carbonylées.

Si le (2'-pyridyl)-2 phényl-1 éthanol s'obtient aisément à partir de la picoline-2 [2], la préparation des (2'-pyridyl)-1 phényl-2 éthanol et (4'-pyridyl)-1 phényl-2 éthanol fait respectivement intervenir les aldéhydes picolinique [3] et isonicotinique [4], composés fragiles d'un accès relativement difficile.

Nous nous sommes alors demandé si la remarquable méthode de boration de Brown [5], qui permet l'hydroxyboration ou l'aminoboration de styrènes substitués en alcools ou amines correspondants avec d'excellents rendements [6], ne pourrait pas s'appliquer avantageusement au cas de doubles liaisons C=C conjuguées, ou non, avec une liaison intracyclique C=N.

Par suite de l'effet électroattracteur de l'azote pyridinique, l'hydroxyboration des styryl-2 et -4 pyridines, aisément préparées comme tous les stilbazoles de ce type [7], devait conduire aux (2'-pyridyl)-1 phényl-2 éthanol et (4'-pyridyl)-1 phényl-2 éthanol cherchés, vraisemblablement exempts de leur isomère de position. Cette méthode constituait en outre une voie d'accès originale aux composés de ce type, aucune donnée n'étant, à notre connaissance, reportée dans la littérature, concernant la boration de doubles liaisons conjuguées avec un hétéroatome ou avec un hétérocycle, ou présentant un enchaînement du type C=C—C=N hétérocyclique.

Les résultats obtenus sont différents selon que l'on réalise l'hydroboration en produisant le diborane *in situ* ou en employant un *générateur séparé*, le tétrahydrofuranne séché sur colonne d'alumine, puis sur tamis moléculaires ayant été utilisé comme solvant.

In situ, l'hydroboration des styryl-2 et -4 pyridines, conduit, avec un rendement quantitatif, aux fluoborates correspondants sans que la réaction se poursuive et permette l'hydroboration escomptée de la double liaison extracyclique carbone-carbone. Afin d'en prouver la structure, ces fluoborates ont été préparés également avec un rendement quantitatif à partir des stilbazoles, soit par action de l'éthérate de fluorure de bore, soit par action de l'acide fluoborique en solution aqueuse à 34 %. L'hydrolyse ménagée de ces complexes s'effectue aisément par l'eau bouillante et régénère quantitativement le stilbazole de départ.

Si l'hydroboration est opérée avec générateur de diborane séparé et non plus *in situ*, on récupère intégralement les styryl-2- et -4-pyridines mises en œuvre. Parallèlement, *avec générateur* ou *in situ*, les N-oxydes des styrylpyridines restent inchangés, alors que les chrorhydrates, s'ils ne subissent aucune modification avec générateur, conduisent *in situ* à la styrylpyridine, sans qu'il y ait formation de fluoborate.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont suffisamment cohérents pour qu'il soit possible de présenter une tentative d'interprétation des faits observés.

La réaction qui donne naissance au diborane fait intervenir un excès de trifluorure de bore. L'absence de traces de l'alcool envisagé indique qu'à aucun moment, que ce soit avec ou sans générateur, le diborane ne réagit avec la double liaison extracyclique de la styrylpyridine mise en œuvre. En réalité, il se forme normalement le produit de fixation de l'hydrure de bore sur l'azote pyridinique, dont la stabilité est moindre que celle du fluoborate correspondant et qui se trouve rapidement hydrolysé lors de l'oxydation ultérieure. De tels complexes de coordination avec les amines et le borane ont été préparés par Brown dès 1942 ([8]). Celui de la pyridine par exemple, stable à l'air sec, est lentement hydrolysé par contact avec l'eau.

Pour expliquer la formation de fluoborate, il faut admettre que, *in situ*, l'excès de trifluorure de bore est rapidement hydrolysé par des traces d'eau, ou plus simplement par l'humidité atmosphérique, libérant une certaine quantité d'acide fluorhydrique. Celui-ci, réagissant avec le trifluorure de bore non encore hydrolysé, conduit à l'acide fluoborique ([9]) dont l'action sur la base pyridinique fournit quantitativement le fluoborate correspondant.

Cette hypothèse explique aussi la formation de ce même sel complexe par action directe de l'éthérate de trifluorure de bore, en excès, sur la styrylpyridine ou encore par celle du fluorure de bore gazeux sur cette même base dissoute dans l'éther. Seul, l'effet électroaccepteur de l'azote pyridinique, qui décharge fortement la double liaison extracyclique, doit être pris en considération et non l'encombrement stérique dû au cycle benzénique. En effet, l'hydroboration du stilbène et du triphényléthylène s'effectue normalement ([10]), alors que celle de la vinyl-2 pyridine, tentée avec *générateur séparé*, ne se produit pas, ainsi que nous l'avons constaté en récupérant intégralement le produit de départ.

Nous pensons que nos résultats, bien que négatifs, méritent d'être signalés : ils montrent, en effet, que les possibilités de la réaction de Brown sont parfois limitées. Comme développement logique de ces recherches, nous envisageons l'étude de l'hydroxyboration et de l'aminoboration de doubles liaisons polarisées des types C=N (bases de Schiff) et C=C—N (énamines aliphatiques et énamines cycliques dérivées de l'isoquinoléine, par exemple).

La pureté des composés mentionnés dans cette Note a été déterminée par chromatographies sur plaques ou en phase vapeur; les analyses élémentaires se sont avérées correctes et les spectres infrarouges conformes aux structures proposées. Les fluoborates obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

*a. Fluoborate de styryl-*2 *pyridinium*, $F_{capillaire}$ 149-150°.

Analyse : $C_{13}H_{11}N + BF_4H$ (269), calculé %, C 58,04; H 4,50; N 5,21; B 4,02; F 28,25; trouvé %, C 57,80; H 4,67; N 5,02; B 4,10; F 28,49.

b. Fluoborate de styryl-4 pyridinium, $F_{capillaire}$ 189-190°.

Analyse : $C_{13}H_{11}N + BF_4H$ (269), calculé %, C 58,04; H 4,50; N 5,21; B 4,02; F 28,25; trouvé %, C 58,09; H 4,36; N 5,48; B 4,15; F 28,01.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

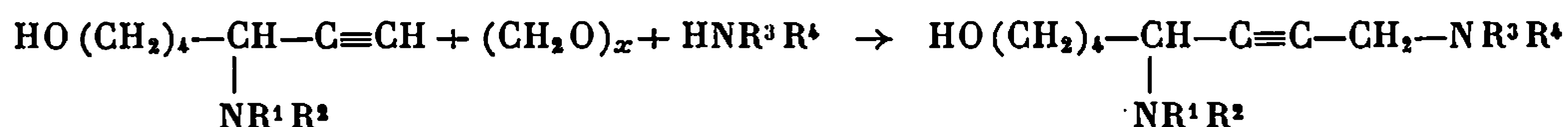
(1) L. G. Yudim, A. N. Kost, E. K. Zolotarev et A. N. Mirza, *Vestnik Moscov Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fizi. Khim.*, 13, 1958, p. 169; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 8134 *h*.
(2) E. Bergmann et W. Rosenthal, *J. Prakt. Chem.*, 135, 1932, p. 267-281.
(3) C. Rath, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 840-842.
(4) J.-M. Arnaud et C. Viel (à paraître).
(5) H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962.
(6) G. Redeuilh et C. Viel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1858.
(7) J. Staněk et M. Horak, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 15, 1950, p. 1037-1045.
(8) H. C. Brown, H. I. Schlesinger et S. Z. Cardon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1942, p. 325-329.
(9) F. Gallais, *Chimie minérale théorique et expérimentale (Chimie électronique)*, Masson et Cie, Paris, 1950, p. 357.
(10) H. C. Brown et B. C. Subba Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6428-6434.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations de diaminoalcools acétyléniques.* Note (*) de MM. DANIEL COUTURIER et CHARLES GLACET, présentée par M. Henri Normant.

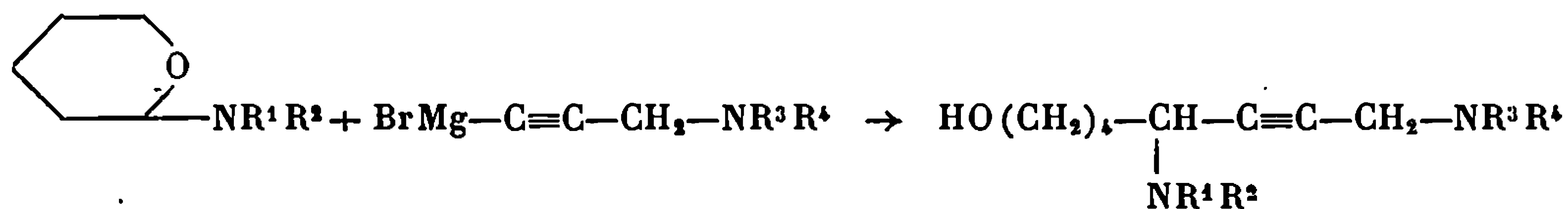
Des diaminoalcools acétyléniques ont été obtenus sans difficulté par réaction de Mannich à partir d'aminoalcools acétyléniques vrais, ou par condensation d'un halogénure d'aminopropargylmagnésium et d'un aminotétrahydropyranne.

Nous avons indiqué récemment [1] une méthode commode de préparation des dialcoylamino-5 heptyne-6 ol-1; il nous a paru intéressant de passer de ces dérivés à fonction acétylénique vraie aux bis-dialcoylamino-5.8 octyne-6 ol-1 par aminométhylation selon Mannich :



Les conditions expérimentales les plus favorables sont voisines de celles que l'on utilise habituellement [2] pour engager les dérivés acétyléniques vrais dans une réaction de Mannich. Ces diamines propargyliques sont thermiquement très stables, elles distillent sans décomposition à des températures qui peuvent atteindre 170°. Elles sont moins sensibles à l'hydrogénolyse que les aminoalcools acétyléniques dont elles dérivent; les indices d'hydrogène ont été déterminés par semi-microhydrogénation en présence de nickel de Raney dans une solution alcoolique de soude 0,1 N ou même dans l'alcool absolu. La réfraction moléculaire est toujours inférieure à la valeur théorique, comme c'est généralement le cas dans la série des amines propargyliques. La fréquence infrarouge voisine de 2 200 cm^{-1} et d'intensité très faible vérifie que la fonction acétylénique est bisubstituée.

Pour contrôler la structure de ces composés nous en avons préparé quelques-uns par condensation d'aminotétrahydropyrannes et d'organomagnésiens de dialcoylamino-3 propyne-1; les produits sont identiques à ceux que l'on obtient par réaction de Mannich :



DIALCOYLPROPARGYLAMINES. — Nous les avons préparées par réaction d'Hofmann entre le bromure de propargyle et une amine secondaire. La basicité de l'amine secondaire et la polarisation marquée de la liaison C—Br favorisent la réaction SN_2 qu'il y a intérêt à effectuer à

froid. Bien que l'amine formée soit moins basique que l'amine mise en œuvre il est prudent d'éviter autant que possible la mise en liberté de l'amine tertiaire; il suffit d'opérer dans un solvant des réactifs dans lequel le sel d'ammonium est pratiquement insoluble.

On ajoute lentement et en agitant 0,2 mole de bromure de propargyle à une solution de 0,55 mole d'amine secondaire dans 220 ml d'éther refroidie par un bain d'eau et de glace. On abandonne 2 h à froid, dissout les sels par addition d'eau et libère l'amine tertiaire en ajoutant de l'amine secondaire ou de la potasse. Après le traitement habituel on obtient ainsi la N-diméthyl-propargylamine [3] avec un rendement de 80 %.

Pipéridino 3 *propyne*-1, $C_8H_{13}N$: Rdt 89 %; $É_{12}$ 58° [4]; $n_D^{19,5}$ 1,4730, $d_4^{19,5}$ 0,894; R. M. 38,66 (calculé, 38,81). N % : calculé, 11,37; trouvé, 11,47, par protométrie en milieu anhydre.

Picrate, $C_{14}H_{16}N_4O_7$: Rdt 91 %, de l'alcool. F 122,1 122°,5. N aminé % : calculé, 3,97; trouvé, 3,98.

Diaminoalcools acétyléniques. — La réaction de Mannich a été effectuée en utilisant, pour 1 mole d'aminoalcoolacétylénique vrai, 1,55 mole de formol sous forme de trioxyméthylène, 2,2 moles d'amine secondaire, quelques cristaux d'acétate cuivrique et en complétant à 1 l par du dioxanne. Le tube scellé est porté pendant 20 h à 80°. On refroidit, amène à pH 1 par addition d'acide chlorhydrique dilué et extrait à l'alcool isoamylique. Après addition de potasse à la phase aqueuse on extrait les bases à l'éther, sèche et distille. Bien que nous n'ayons utilisé en pratique que 0,06 mole de dérivé acétylénique vrai les rendements en diaminoalcools isolés sont généralement voisins de 90 %.

Pour les préparations magnésiennes nous formons le bromure d'amino-3 propargylmagnésium par action de la propargylamine sur le bromure d'éthylmagnésium en solution dans le tétrahydrofuranne. La condensaiton avec l'aminoépoxyde est effectuée à la température ambiante; on abandonne 2 h et verse sur un mélange de glace, chlorure d'ammonium (3 moles) et ammoniaque (3 moles).

Ces amines propargyliques étant peu basiques nous avons dosé l'azote par l'acide perchlorique en milieu acétique. Ces bibases donnent des dipicrates ou des distyphnates cristallisés; on dose l'azote aminé de ces sels (cas des styphnates) par l'acide perchlorique, ou bien encore l'acide picrique par la soude méthanolique.

Bis-diméthylamino-5.8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{12}H_{24}N_2O$: Rd 89 %; $É_1$ 125°; $n_D^{20,5}$ 1,4794, $d_4^{20,5}$ 0,931; R. M. 64,74 (calculé, 65,02). N % : calculé, 13,19; trouvé, 13,13. Indice d'hydrogène : calculé, 211,1; trouvé, 206,5. Le même produit a été obtenu par préparation magnésienne avec un rendement de 62 %.

Dipicrate, $C_{24}H_{30}N_8O_{15}$: Rd 75 %, de l'alcool éthylique. F_{inst} 137°,5. Acide picrique % : calculé, 68,33; trouvé, 68,35.

Diéthylamino-5 *diméthylamino*-8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{14}H_{28}N_2O$: Rdt 91 %; $É_{0,6}$ 123°; n_D^{23} 1,4762, d_4^{23} 0,917; R. M. 74,08 (calculé, 74,31). N % : calculé, 11,66; trouvé, 11,57. Spectre infrarouge : 2190 cm^{-1} tf. Indice d'hydrogène : calculé, 186,6; trouvé 187,8.

Dipicrate, $C_{26}H_{34}N_8O_{15}$: Rdt 97 %, de l'alcool. F_{inst} 133°,5. Acide picrique % : calculé, 65,60; trouvé, 65,76.

Dipropylamino-5 *diméthylamino*-8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{16}H_{32}N_2O$: Rdt 93 %; $É_1$ 138°,5; $n_D^{17,5}$ 1,4750, $d_4^{17,5}$ 0,908; R. M. 83,01 (calculé, 83,61). N % : calculé 10,44; trouvé, 10,37. Spectre infrarouge : 2195 cm^{-1} tf. Indice d'hydrogène : calculé, 167; trouvé 164,5.

Dipicrate, $C_{28}H_{38}N_8O_{15}$: Rdt 91 %, du méthanol. F_{inst} 127°,5. Acide picrique % : calculé, 63,06; trouvé, 63,17.

Diallylamino-5 *diméthylamino*-8 *octyne* 6 *ol*-1, $C_{16}H_{28}N_2O$: Rdt 84 %; $É_1$ 142°; n_D^{21} 1,4917; d_4^{21} 0,939; R. M. 81,56 (calculé, 82,65). N % : calculé, 10,60; trouvé 10,50. Spectre infrarouge : 2 205 cm^{-1} tf et les fréquences caractéristiques de la foction éthylénique primaire secondaire. Indice d'hydrogène : calculé, 339; trouvé, 341. La condensation du bromure de diméthylaminopropargylmagnésium et du diallylaminotétrahydropyranne fournit le même produit avec un rendement de 80 %.

Distyphnate, $C_{28}H_{34}N_8O_{17}$: précipite quantitativement de l'alcool. F_{inst} 130°. N aminé % : calculé, 3,71; trouvé, 3,71.

Dibutylamino-5 *diméthylamino*-8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{18}H_{36}N_2O$: Rdt 85 %; $É_1$ 148°; n_D^{18} 1,4748, d_4^{18} 0,900; R. M. 92,71 (calculé, 92,90). N % : calculé, 9,45; trouvé, 9,37. Spectre infrarouge : 2195 cm^{-1} tf, Indice d'hydrogène : calculé, 151,2; trouvé, 153,6.

Dipicrate, $C_{30}H_{42}N_8O_{15}$: Rdt 75 %, du méthanol. F_{inst} 125°. Acide picrique % : calculé, 60,71; trouvé, 60,98.

N-*méthulanilino*-5 *diméthylamino*-8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{17}H_{26}N_2O$: Rdt 90 %. $É_{0,4}$ 159°; $n_D^{19,6}$ 1,5448; $d_4^{19,6}$ 1,015; R. M. 85,42 (calculé, 85,96). N % : calculé, 10,21; trouvé, 10,11. Spectre infrarouge ; 2195 m^{-1} et les fréquentes caractéristiques du noyau aromatique. Indice d'hydrogène : calculé, 163,4; trouvé, 162,6.

Morpholino-5 *diméthylamino*-8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{14}H_{20}N_2O_2$: Rdt 86 %. $É_1$ 163°; $n_D^{21,5}$ 1,4971; $d_4^{21,5}$ 1,015; R. M. 73,30 (calculé, 74,07). N % : calculé, 11,01; trouvé, 11,00. Spectre infrarouge : 2 200 cm^{-1} tf. Indice d'hydrogène : calculé, 176,25; trouvé, 178.

Dipicrate, $C_{20}H_{32}N_8O_{16}$: Rdt 80 %, du méthanol. F_{inst} 187°,4. Acide picrique % : calculé, 64,36; trouvé, 65,21.

Diméthylamino-5 *pipéridino*-8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{15}H_{28}N_2O$: Rdt 84 %. $É_{0,9}$ 153°; n_D^{23} 1,4972; d_4^{23} 0,968; R. M. 76,27 (calculé, 76,67). N % : calculé, 11,11; trouvé, 11,18. Spectre infrarouge : 2 225 cm^{-1} tf. Indice d'hydrogène : calculé 177,6; trouvé, 181,4.

Dipicrate, $C_{27}H_{34}N_8O_{15}$: Rdt 91 %, du formiate d'éthyle. F_{inst} 147°. Acide picrique % : calculé, 64,48; trouvé, 64,26.

Pyrrolidino-5 *pipéridino*-8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{17}H_{30}N_2O$: Rdt 70 %. $É_{0,8}$ 168°; n_D^{27} 1,5082, d_4^{27} 0,995; R. M. 83,44 (calculé, 84,24). N % : calculé, 10,06; trouvé, 9,96. Indice d'hydrogène : calculé, 161 ; trouvé, 159,3. Le même produit a été préparé par réaction de Grignard avec un rendement de 75 %.

Dipicrate, $C_{29}H_{30}N_8O_{15}$: Rdt 66 %, du mélange formiate d'éthyle-méthanol. F_{inst} 147°,2. N aminé % : calculé, 3,80; trouvé, 3,80.

Bispipéridino-5.8 *octyne*-6 *ol*-1, $C_{18}H_{32}N_2O$: Rdt 70 %. $É_{0,4}$ 158°; n_D^{23} 1,5110, d_4^{23} 1,000; R. M. 87,62 (calculé, 88,89). N % : calculé, 9,58; trouvé, 9,59. Indice d'hydrogène : calculé, 153,3; trouvé, 157,7.

Dipicrate, $C_{30}H_{38}N_8O_{15}$: Rdt 96 %, du mélange formiate d'éthyle-méthanol. F_{inst} 137-138°. Acide picrique % : calculé, 61,04; trouvé, 60,88.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) C. GLACET et D. COUTURIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1624.
(2) R. EPSZTEIN, M. OLOMUCKI et I. MARSZAK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 955.
(3) I. MARSZAK, J. P. GUERMONT et R. EPSZTEIN, *Mém. Serv. chim. État*, 36, 1951, p. 301.
(4) J. H. BIEL, Brevet américain n° 2.830.048, 1958.

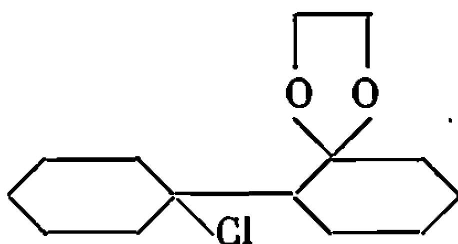
(*Laboratoire de Chimie organique* 1, *Faculté des Sciences*, B. P. n° 36, 59-*Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du tétrachlorure de titane sur le dioxolanne de la cyclohexanone. Correction d'une Note antérieure* (1). Note (*) de MM. **Pierre Mastagli**, **Michel de Nanteuil** et Mlle **Germaine Lagrange**, présentée par M. Henri Normant.

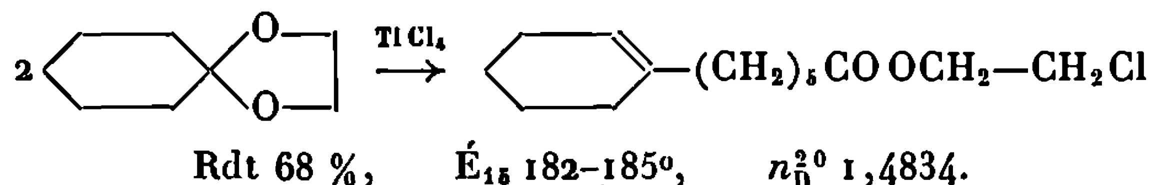
Les auteurs démontrent que le tétrachlorure de titane transforme le dioxolanne de la cyclohexanone en (cyclohexène-1 yl)-6 caproate de chloro-2 éthyle.

Un travail précédemment effectué au laboratoire avait conduit aux conclusions suivantes (1) :

Le dioxolanne de la cyclohexanone traité par $TiCl_4$ se transforme en un composé de formule brute $C_{14}H_{23}O_2Cl$. Ce composé avait été identifié grâce à l'analyse élémentaire comme étant le dioxolanne de la (chloro-1 cyclohexyl)-2 cyclohexanone.

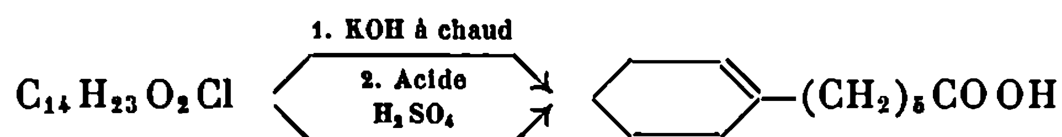


Une étude faite au moyen de R. M. N. et infrarouge et une synthèse nouvelle nous a montré que si la formule brute était exacte, la structure était cependant à revoir. Nous montrons ici que $C_{14}H_{23}O_2Cl$ est, en fait, le (cyclohexène-1 yl)-6 caproate de chloro-2 éthyle qui se formerait selon l'équation suivante :

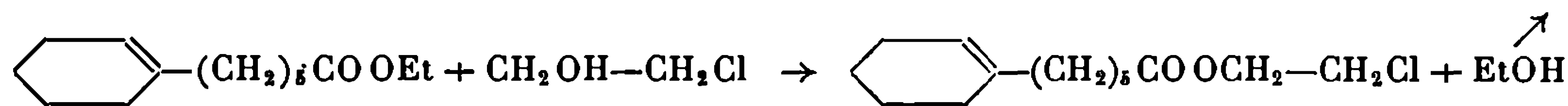


Rdt 68 %, É$_{15}$ 182-185°, n_D^{20} 1,4834.

Propriétés. — $C_{14}H_{23}O_2Cl$ réagit en effet comme un ester : il est saponifié (potasse alcoolique) en acide (cyclohexène-1 yl)-6 caproïque (2). L'acide sulfurique en solution acétique l'hydrolyse en l'acide ci-dessus.



Synthèse. — Nous avons synthétisé $C_{14}H_{23}O_2Cl$ à partir du (cyclohexène-1 yl)-6 caproate d'éthyle (2) en opérant un échange fonctionnel avec la chlorhydrine du glycol. L'échange est catalysé par le titanate de tétra-N-propyle avec un rendement de 81 %



ÉTUDE SPECTRALE. — Les analyses des spectres infrarouge et R. M. N. confirment cette structure : le spectre infrarouge indique la présence d'un ester, d'une double liaison et d'un chlore : le spectre R. M. N. montre un hydrogène éthylénique dans un cycle hexénique ($5{,}38.10^{-6}$), un méthylène en α d'un chlore (triplet à 3,73; 3,63; $3{,}54.10^{-6}$) et un méthylène en α d'un groupe $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ (triplet à 4,40; 4,30; $4{,}20.10^{-6}$) couplés entre eux (J = 6 c/s).

CONCLUSION. — Il semble que la réaction soit susceptible de généralisation et que nous pourrons alors en déterminer le mécanisme. Nous pensons en effet qu'il faut d'abord étendre cette réaction aux dioxolannes des cétones linéaires pour pouvoir en proposer un mécanisme.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) P. MASTAGLI et G. LAGRANGE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2371.

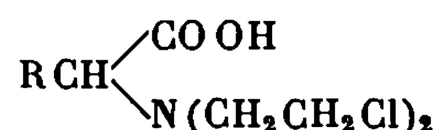
(2) PELTON, STARNES et SHRADER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2039.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut Catholique, rue Cassette, 75-Paris, 6e.*)

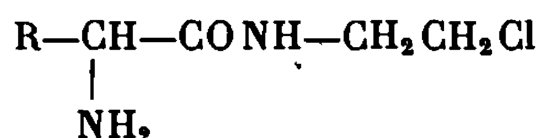
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation, par hydroxyéthylation sélective, des acides α-aminés N-β-hydroxyéthylés.* Note (*) de Mme **Dominique Giraud-Clénet** (1) et M. **Jésus Anatol**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Pour accéder aux acides α-N-ypérités, les auteurs préparent tout d'abord des α-aminoacides N-mono-β-hydroxyéthylés. Sur les esters de ces aminoacides, l'action de l'oxyde d'éthylène conduit aux morpholones correspondantes; celles-ci sont transformées, soit en aminoacides, soit en aminoamides α-N-bis-β-hydroxyéthylés, par le choix d'un réactif approprié.

Les résultats en clinique anticancéreuse de la para-(bis-β-chloroéthyl)-aminophénylalanine [(2), (3)], sous l'appellation de sarcolysine ou melphalan, ont encouragé les chimistes à préparer un certain nombre de dérivés N-β-chloroéthylés. La discussion du pouvoir potentiel antimitotique des aminoacides et peptides N-ypérités a fait l'objet d'un Symposium en 1958 (4). Il a été suggéré l'intérêt qu'on aurait à disposer des aminoacides de ce type :



Ishidate (5) en 1955, avait annoncé la préparation de ces dérivés de la glycine et de l'alanine, par synthèse de Strecker. Nous n'avons pas été en mesure, ainsi que certains auteurs américains (6), de reproduire ce travail. En 1967 (7), des aminoamides N-β-chloréthylés ont été préparés :



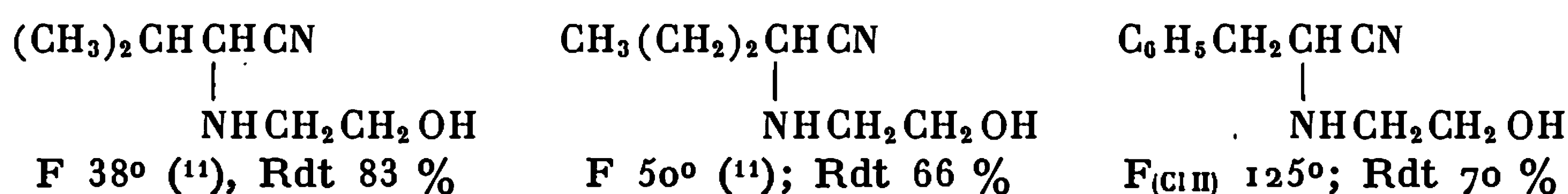
A notre connaissance, seul deux dérivés N-β-chloroéthylés d'aminoacides naturels ont été synthétisés : l'acide N-mono-β-chloroéthyl aspartique (8) et la N-bis-β-chloroéthyl-phénylalanine (6). Ces deux corps sont décrits comme des huiles incristallisables.

Aucune des méthodes de préparation connues des aminoacides ne nous a permis d'introduire directement, dans la molécule, le groupement ypérité à l'azote $—N(CH_2CH_2Cl)_2$ ou le dérivé hydroxyéthylé correspondant. Seguin et coll. avaient déjà signalé (9) que, si l'acide monochloracétique réagit avec l'éthanolamine pour donner l'acide N-β-hydroxyéthylé correspondant, par contre, avec l'acide α-bromopropionique, les rendements de cette réaction sont plus que médiocres.

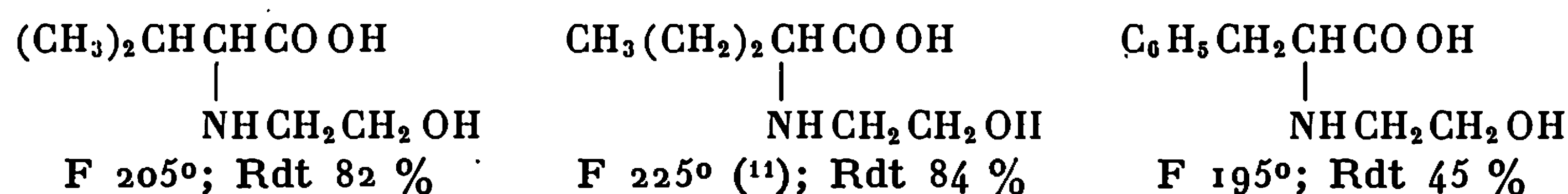
Nous sommes parvenus à préparer ces acides aminés N-bis-β-hydroxyéthylés en synthétisant tout d'abord les acides aminés N-mono-β-hydroxy-

éthylés. Puis, en fixant, dans un deuxième stade, sur l'amine des aminoesters correspondants, une molécule d'oxyde d'éthylène, il se produit une lactonisation qui nous conduit à des morpholones. L'ouverture de celle-ci, soit par les alcalis, soit par l'ammoniac, nous a conduits, soit aux sels alcalins d'aminoacides, soit aux aminoamides N-bis-β-hydroxyéthylés.

Les aminoacides N-mono-β-hydroxyéthylés ont été synthétisés en passant par les aminonitriles correspondants, préparés par la méthode de Strecker modifiée par l'un de nous ([10]) pour préparer des aminonitriles N-substitués :

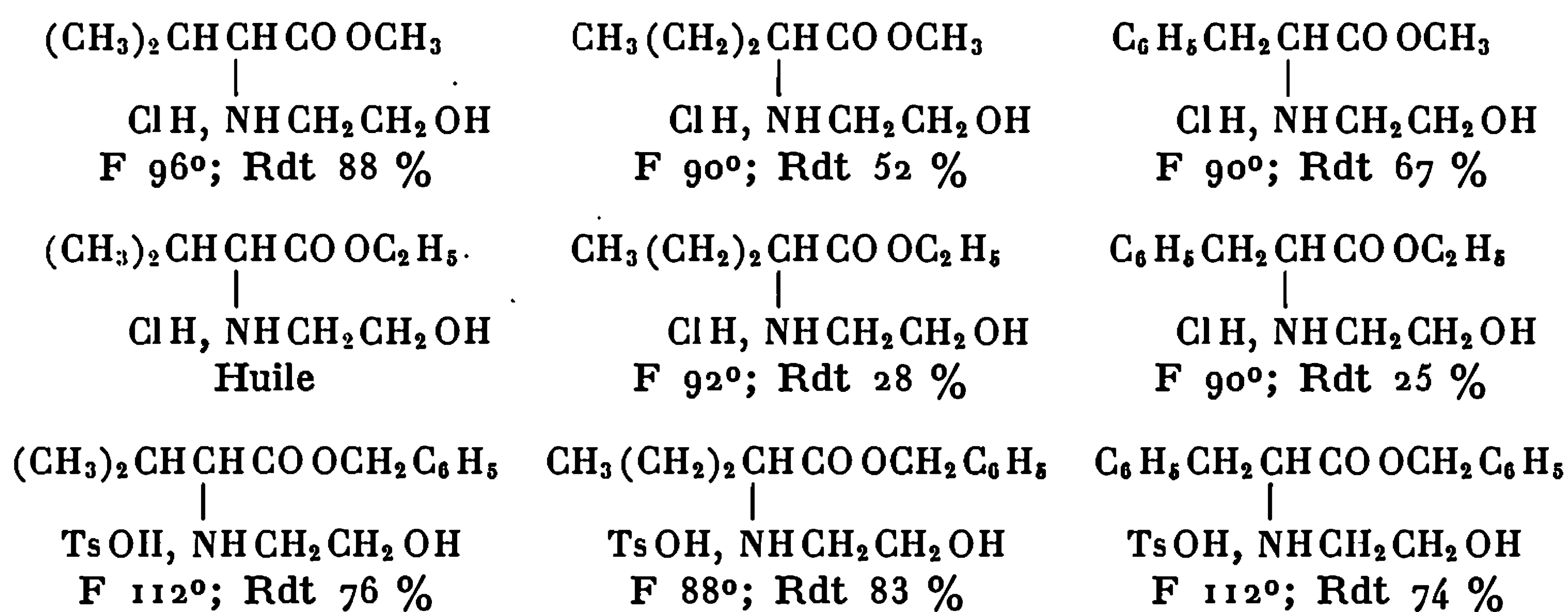


L'hydrolyse, par l'acide chlorhydrique concentré à froid, nous a permis d'isoler les aminoacides avec de bons rendements :

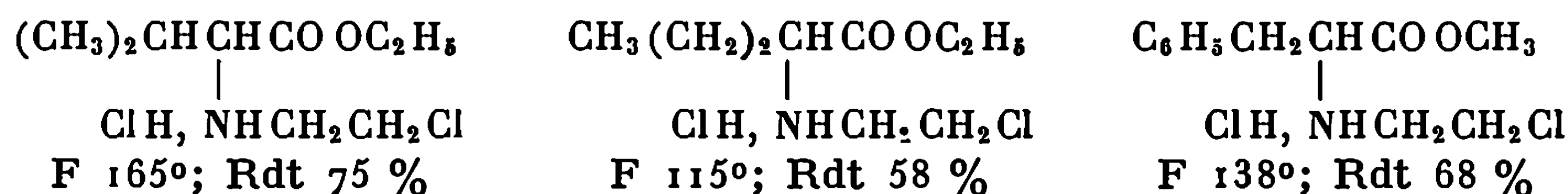


Nous n'avons pas réussi à fixer l'oxyde d'éthylène sur les aminoacides, par contre, les esters correspondants se prêtent très bien à cette addition.

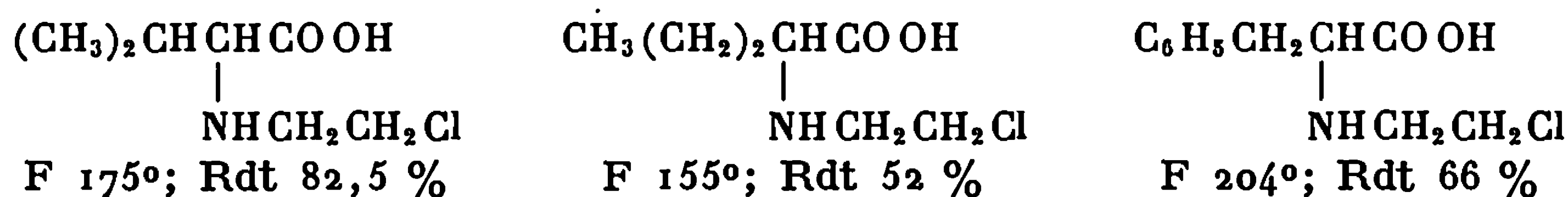
L'estérification classique de Fischer, sur les aminoacides, nous a donné des résultats médiocres. Mais, nous avons pu préparer avec de bons rendements, soit les esters méthyliques par la méthode de Boissonas ([12]), soit les esters benzyliques par la méthode de Miller ([13]) :



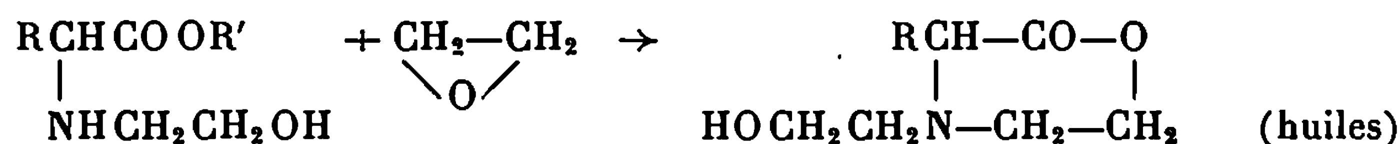
L'action du chlorure de thionyle nous a permis de préparer les dérivés chlorés des esters correspondants :



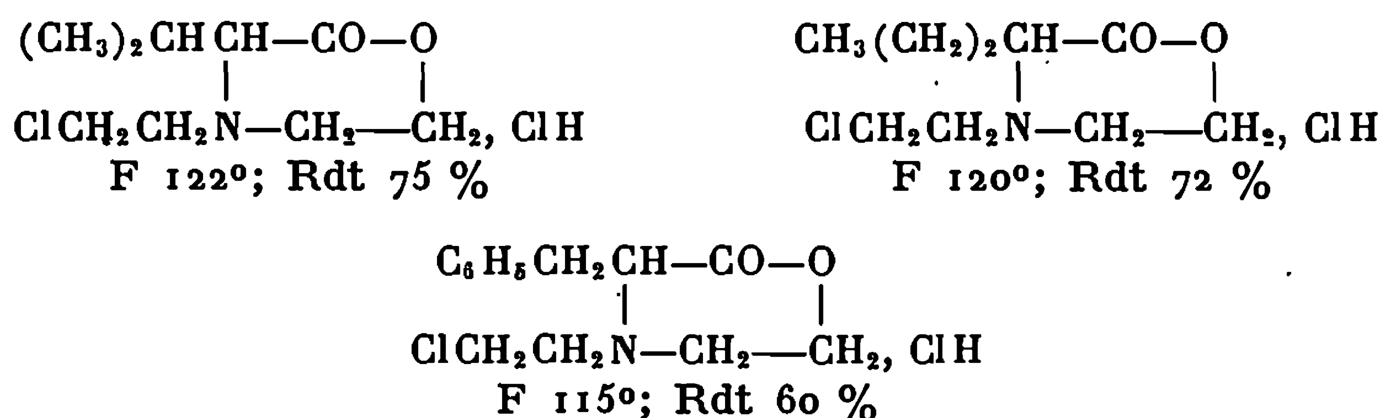
L'hydrolyse acide nous permet d'isoler avec de bons rendements les acides α-aminés N-mono-β-chloroéthylés :



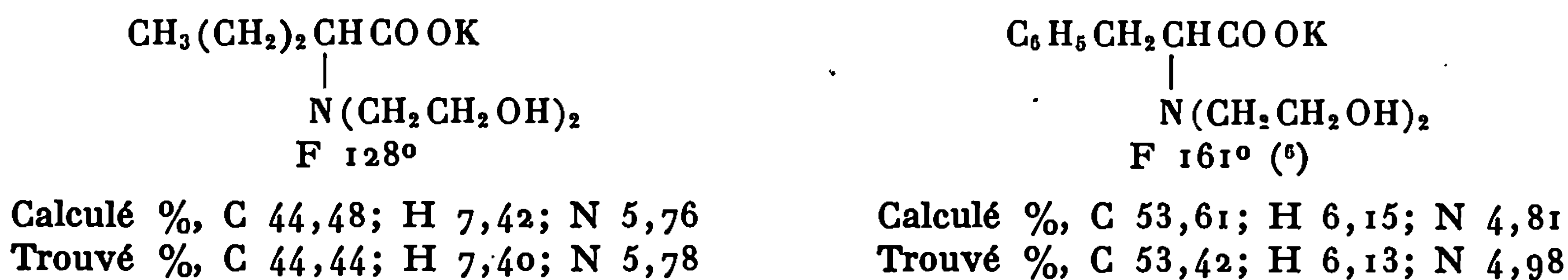
L'action de l'oxyde d'éthylène sur les esters d'aminoacides (base libre) en solution méthanolique, nous conduit aux lactones correspondantes :



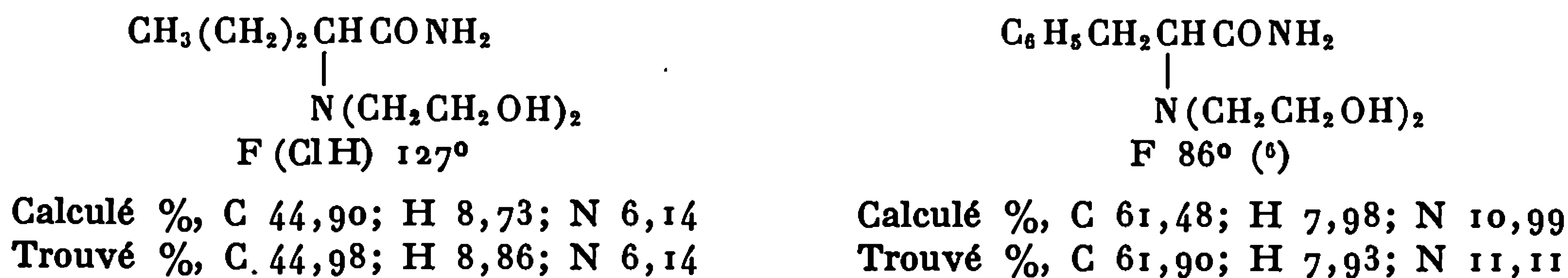
En partant des aminoesters N-β-chloroéthylés, on obtient des lactones, dont les chlorhydrates sont cristallisables.



Les lactones N-β-hydroxyéthylées donnent, sous l'action de la potasse alcoolique à ébullition, les sels potassiques des aminoacides N-bis-β-hydroxyéthylés, avec des rendements de l'ordre de 60 % :



Les mêmes lactones, par action de l'ammoniac, donnent des aminoamides cristallisables :



En série aromatique, nous avons pu préparer, à partir des aminoamides, les dérivés N-bis-β-chloroéthylés correspondants. Par contre, en série

aliphatique, nous rencontrons des difficultés et nous poursuivons notre étude. Des précisions sur les méthodes expérimentales feront l'objet d'autres communications dans des journaux spécialisés.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) Attachée de Recherche à l'I.N.S.E.R.M.

(2) F. BERGEL et J. A. STOCK, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2409.

(3) L. F. LARIANOV et coll., *Lancet*, II, 1955, p. 169.

(4) Symposium sur *Aminoacids and Peptides with antimetabolic activity*, Ciba Foundation, 1958.

(5) M. ISHIDATE, Y. SAKURAI et M. IZUMI, *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed.*, 44, 1955, p. 132.

(6) W. W. LEE et G. L. TONG, *J. Med. Chem.*, 6, 1963, p. 439.

(7) J. K. CHAKRARARTI et O. M. FRIEDMAN, *J. Med. Chem.*, 10, 1967, p. 285.

(8) J. L. ARNAIZ et J. FALSZPAN, *J. Med. Chem.*, 9, 1966, p. 978.

(9) J. SEGUIN et P. VIELES, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1820.

(10) J. ANATOL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 249.

(11) M. FARBENIND, *Ger.*, 564, 787, 17 février 1931.

(12) M. BOISSONAS et coll., *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1421.

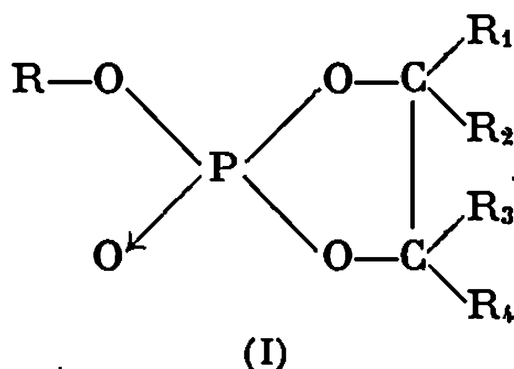
(13) H. K. MILLER et H. WAELCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1092.

(*Institut Pasteur*, 28, *rue du Docteur-Roux*, 75-*Paris*, 15e
et *Faculté des Sciences*, 51-*Reims*, *Marne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la diméthylamine sur quelques oxo-2 dioxaphospholanes-1.3.2.* Note (*) de Mme **Monique Revel** et M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

L'action de la diméthylamine sur quelques oxo-2 dioxaphospholanes-1.3.2 conduit tantôt à un phosphate d'aminoéthanol, tantôt à des phosphamides. La structure des produits ainsi obtenus, qui a été prouvée par spectrographie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, dépend des substituants fixés sur les carbones du cycle. Des mécanismes qui essaient d'expliquer ces différentes possibilités sont proposés.

Poursuivant notre étude sur la réactivité du cycle dioxaphospholane-1.3.2 [(1), (2), (3)], nous avons fait réagir la diméthylamine sur quelques esters cycliques de l'acide phosphorique (I).



(I)

	R.	R₁.	R₂.	R₃.	R₄.
(*a*).........	C_6H_5	H	H	H	H
(*b*).........	C_6H_5	CH_3	H	H	H
(*c*).........	C_6H_5	CH_3	H	CH_3	H
(*d*).........	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3

Préparation des phénoxy-2 oxo-2 dioxaphospholanes-1.3.2. — Nous avons préparé ces composés par action des diols α sur le dichlorure de phénylphosphoryle en présence de 2.6-lutidine, en solution dans du benzène anhydre et à 0°C. Le phosphate cyclique obtenu est purifié, soit par distillation [cas de (I *a*) et (I *b*)], soit par recristallisation dans l'hexane [cas de (I *c*) et (I *d*)]. Les résultats analytiques sont bons.

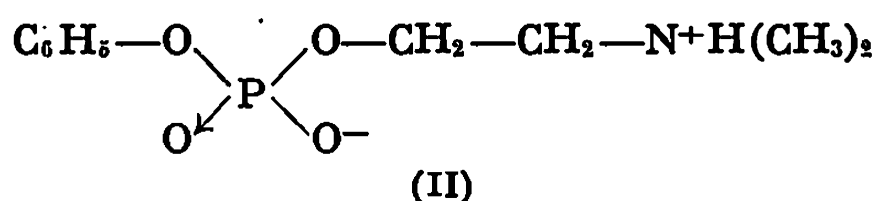
— *Phénoxy-2 oxo-2 dioxaphospholane-1.3.2* (I *a*) (4) : $É_{0,1}$ 144°C; $\delta(^{31}P)$: — 11,1 millionièmes (référence : acide phosphorique à 85 %; déplacements chimiques comptés positivement vers les champs forts).

— *Phénoxy-2 oxo-2 méthyl-4 dioxaphospholane-1.3.2* (I *b*) : $É_{0,1}$ 134°C; n_D^{20} 1,5039; $\delta(^{31}P)$: les stéréoisomères donnent deux pics à — 11 et — 10,4 millionièmes.

— *Phénoxy-2 oxo-2 diméthyl-4.5 dioxaphospholane-1.3.2* (I *c*) : F 76°C; $\delta(^{31}P)$: les stéréoisomères donnent trois pics à — 8,4, — 8,1 et — 7,1 millionièmes.

— *Phénoxy-2 oxo-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholane-1.3.2* (I *d*) : F 104°C; $\delta(^{31}P)$: — 6 millionièmes.

ACTION DE LA DIMÉTHYLAMINE. — Nous avons versé l'ester cyclique dans un excès de diméthylamine en solution benzénique, à la température ordinaire et nous avons laissé le mélange pendant 8 jours. Nous avons ensuite évaporé le benzène et l'excès d'amine et contrôlé la disparition complète de l'ester cyclique de départ par une étude de résonance magnétique de ^{31}P. Nous n'avons trouvé ici de résultat analogue à ceux que nous avions obtenus précédemment [(1), (2)] que dans le cas du phosphate (I *a*) : il ne se forme alors qu'un phosphate d'aminoéthanol (II) (F 182°C).



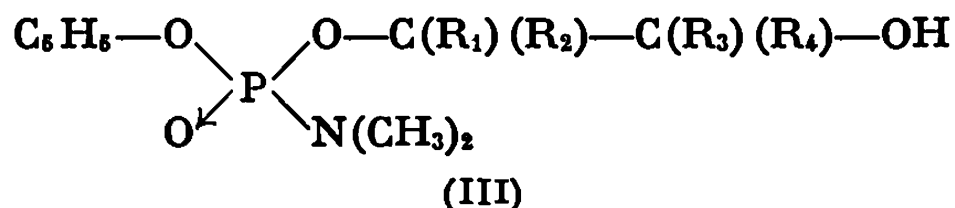
(II)

Analyse : $C_{10}H_{16}NO_4P$, calculé %, C 48,97; H 6,53; N 5,71; P 12,65; trouvé %, C 48,64; H 6,69; N 5,89; P 12,51.

Cette structure a été prouvée par une étude spectrographique : d'une part, le spectre de résonance magnétique de ^{31}P montre un pic unique à + 5,1 millionièmes; d'autre part, la résonance magnétique protonique montre que le signal correspondant aux groupements méthyliques est un singulet, ce qui exclut la forme phosphamide; enfin, le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption du cation $>N^+H$ dans la région de 2 500 cm^{-1} et ne montre aucune bande caractéristique d'un groupement OH alcoolique.

L'action de la diméthylamine sur les trois autres phosphates cycliques (I *b*, *c* et *d*) conduit au contraire à un phosphamide de type (III). En effet, le spectre de résonance magnétique de ^{31}P montre un pic dans la région des phosphamides.

Le spectre de résonance protonique montre que le signal des groupements CH_3 fixé xur l'azote est dédoublé par le phosphore (J_{P-N-CH_3} = 10,3Hz). De plus, le spectre infrarouge présente une large bande à 3 200 cm^{-1} caractéristique du groupement OH alcoolique et, après dilution dans le tétrachlorure de carbone, une bande très fine à 3 595 cm^{-1} caractéristique du groupement OH libre. On n'observe aucune bande dans la région de 2 500 cm^{-1}.



(III)

	R_1.	R_2.	R_3.	R_4.
(*b*)	CH_3	H	H	H
(*b'*)	H	H	CH_3	H
(*c*)	CH_3	H	CH_3	H
(*d*)	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3

Le phosphamide obtenu à partir de l'ester cyclique (I *b*) possède la structure (III *b*) et non (III *b'*) : en effet, le signal correspondant au CH_3 fixé sur un carbone montre, en plus du couplage avec le proton voisin, un faible couplage $J_{P-O-C-CH_3} = 2$ Hz. $É_{0,1}$ 95°C; n_D^{20} 1,4650; $\delta(^{31}P)$: — 27,3 millionièmes.

Analyse : $C_{11}H_{18}NO_4P$, calculé %, N 5,40; P 11,96; trouvé %, N 5,30; P 11,73.

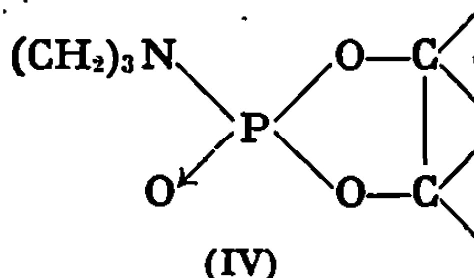
Phosphamide (III *c*) : $É_{0,5} = 102$°C; n_D^{20} 1,4774; $\delta(^{31}P)$: — 24,2 millionièmes.

Analyse : $C_{12}H_{20}NO_4P$, calculé %, N 5,12; P 11,33; trouvé %, N 5,41; P 11,64.

Phosphamide (III *d*) : $É_{0,1}$ 103°C; $n_D^{20} = 1,4829$; $\delta(^{31}P)$: — 21,1 millionièmes.

Analyse : $C_{14}H_{24}NO_4P$, calculé %, N 4,65; P 10,30; trouvé %, N 4,52; P 10,51.

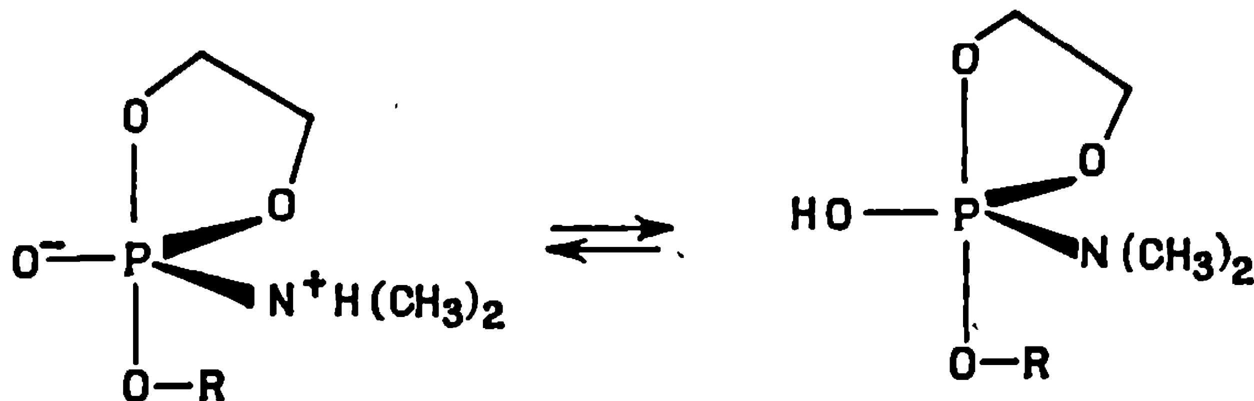
Notons que le produit de l'action de la diméthylamine sur les composés (I *c*) et (I *d*) montre en résonance magnétique de ^{31}P la présence, respectivement à — 14,8 et — 12,5 millionièmes, d'un signal correspondant à un composé que nous n'avons pas encore identifié : il s'agit peut-être du phosphamide (IV) analogue à celui qu'a signalé Gozman ([5]).



(IV)

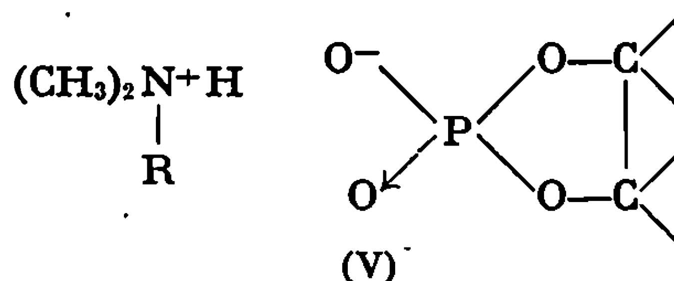
Les résultats précédemment trouvés [([1]), ([2])] semblaient indiquer que l'action d'un agent nucléophile sur le phosphate cyclique (I) ($R = C_2H_5$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$) pouvait s'expliquer par un mécanisme S_{N2}. Ce résultat semble corroboré par l'action de la diméthylamine sur le phosphate (I *a*).

Mais la présence d'un ou plusieurs substituants sur le cycle empêche un tel mécanisme, soit par effet inductif, soit par encombrement stérique qui rend difficile la formation de l'état de transition. La tendance qu'a l'azote à former une liaison $p_\pi - d_\pi$ avec le phosphore doit être alors responsable de la formation d'un état de transition bipyramidal trigonal dans lequel les tensions du cycle doivent être moindres.



La formation des différents phosphamides envisagés résulterait alors d'un réarrangement intramoléculaire au cours duquel le proton se dirigerait, soit vers un oxygène apical, soit vers l'autre, avec formation respectivement des phosphamides (III) et (IV). Cet état de transition pentacoordiné pourrait bien entendu être envisagé pour expliquer la formation du phosphate d'aminoéthanol (II) par alcoylation intramoléculaire dans le cas où le cycle ne porte aucun substituant mais le mécanisme déjà proposé nous paraît plus probable.

On pourrait s'attendre à observer également une réaction de quaternisation conduisant à un phosphate d'ammonium (V) : en fait, nous n'avons jamais décelé la présence de ce composé.



(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) J. Navech, M. Revel, J. P. Vives et A. Munoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 224.
(2) M. Revel, J. Navech, A. Munoz et J. P. Vives, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2445.
(3) M. Revel, A. Munoz et J. Navech, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1053.
(4) R. S. Edmunson et A. J. Lambie, *J. Chem. Soc.*, 1967, B, p. 577.
(5) I. P. Gozman, *Zh. obsheh. Khim.*, 37, 1967, p. 2732.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène sur l'évolution de la texture du carbone au cours d'essais d'oxy-réactivité; « effet de mémoire ».* Note (*) de MM. **Yves Grillet** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après avoir rappelé ce que l'on entend par « effet de mémoire », on montre la façon dont celui-ci se manifeste lorsqu'on gazéifie un coke prégraphitique par l'oxygène à diverses températures. On détermine son domaine d'existence, sa durée et les changements de texture qui en résultent. En travaillant par températures décroissantes, les courbes de variations de réactivité sont linéaires dans le domaine d'usure correspondant à la disparition du phénomène de mémoire et les paramètres cinétiques de la réaction : ordre apparent et CO/CO_2 sont constants.

On en déduit les conditions expérimentales d'obtention d'une meilleure précision lors du calcul de l'énergie d'activation d'un carbone microporeux.

Au cours d'une gazéification isotherme, un carbone, quelle que soit sa nature, ne présente pas de mémoire vis-à-vis de la pression partielle d'oxygène.

1. Deux échantillons d'un même coke métallurgique, gazéifiés par l'oxygène à deux températures différentes θ_1 et θ'_1, jusqu'à un même taux d'usure U, ne manifestent pas la même réactivité à la température θ_2. Les surfaces développées des deux échantillons, au degré d'usure U, sont en effet différentes, la surface étant d'autant plus étendue et constituée de pores plus fins que l'on a opéré à plus basse température. Divers auteurs [(2), (3), (4)] ont remarqué ce phénomène au cours de réactions d'hydro-, de carboxy- et d'oxyréactivité et traduisent ce fait en disant que les cokes métallurgiques présentent une mémoire vis-à-vis de la température.

Des études thermogravimétriques et gazométriques de la gazéification par l'oxygène (débit : 300 $cm^3.mn^{-1}$, teneur en eau inférieure à 150.10^{-6}) d'un coke métallurgique de Thionville (granulométrie : 0,4-1 mm) à des températures de 450, 475 et 500°C, complétées par la détermination des surfaces développées et des répartitions de pores, conduit aux résultats suivants :

a. Pour une même température les variations des réactivités (R) et des surfaces développées (S) en fonction du degré d'usure (U) sont de même sens sans être proportionnelles. R/S n'est pas constant en fonction de U et tend vers 0,8 $mgh^{-1}.m^{-2}$.

b. Au cours d'une réaction d'oxydation. le phénomène de mémoire apparaît dans des domaines d'usures différents selon que l'on opère par changements de température croissants ou décroissants, comme s'il mani-

festait une « durée » variable. L'étude des variations de $R = f(U)$ pour une oxydation conduite à θ_1 jusqu'à U_1, puis interrompue par passage d'azote (exempt de traces d'oxygène) et poursuivie à θ_2, permet de préciser cette durée. On désignera ces deux oxydations successives par $T(\theta_1 U_1 \rightarrow \theta_2)$.

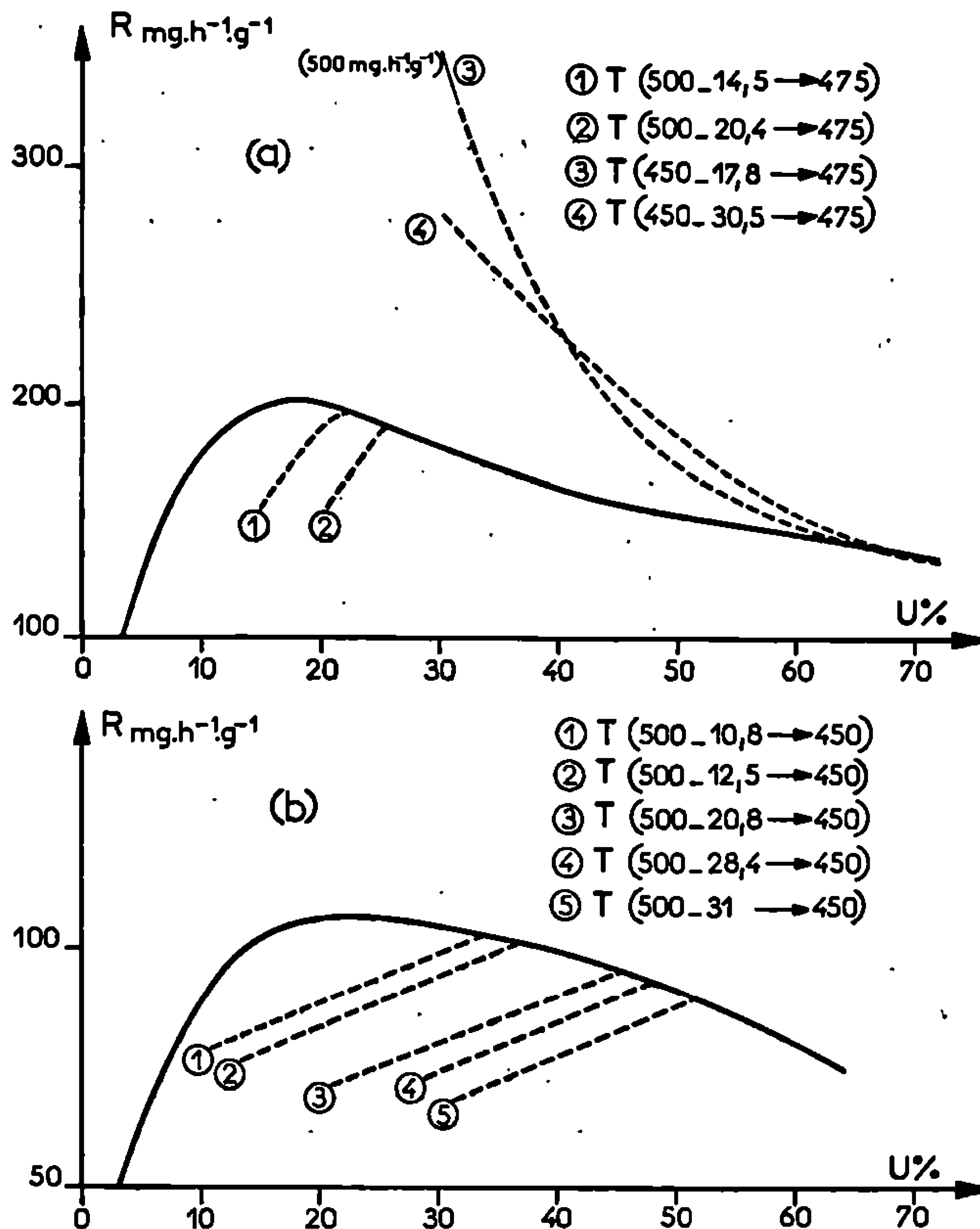


Fig. 1. — Variations de la réactivité du coke de Thionville, en fonction du degré d'usure : (*a*) pour une gazéification directe par l'oxygène à 475°C, pour deux transformations $T(500 \rightarrow 475)$ et pour deux transformations $T(450 \rightarrow 475)$; (*b*) pour une gazéification directe par l'oxygène à 450°C et pour cinq transformations $T(500 \rightarrow 450)$.

Les courbes $R = f(U)$ correspondant à $T(\theta_1 \rightarrow \theta_2)$ avec $\theta_1 > \theta_2$ (*fig.* 1) présentent toutes :

— d'abord, une partie ascendante linéaire : partie A située en dessous de la courbe correspondant à la réaction directe à θ_2;

— puis une partie terminale B se confondant avec celle-ci.

Pour l'intervalle d'usure correspondant aux parties A, qui matérialise la durée du phénomène, la fonction $S = f(U)$ est linéaire (*fig.* 2) et d'autant plus croissante que le degré d'usure résultant de la préoxydation à θ_1 est faible.

D'une manière analogue les courbes relatives à $T(\theta_1 \rightarrow \theta_2)$ avec $\theta_1 < \theta_2$ comportent une partie A décroissante, située au-dessus de la courbe de

référence et une partie B, très réduite confondue avec cette dernière. Les fonctions $S = f(U)$ correspondantes sont constamment décroissantes (*fig.* 2).

c. Lorsque $\theta_1 > \theta_2$ les facteurs cinétiques (ordre apparent *n* et CO/CO_2) demeurent constants, tant que la gazéification correspond à la partie A des courbes $R = f(U)$. Dès que l'effet de mémoire a disparu, l'ordre

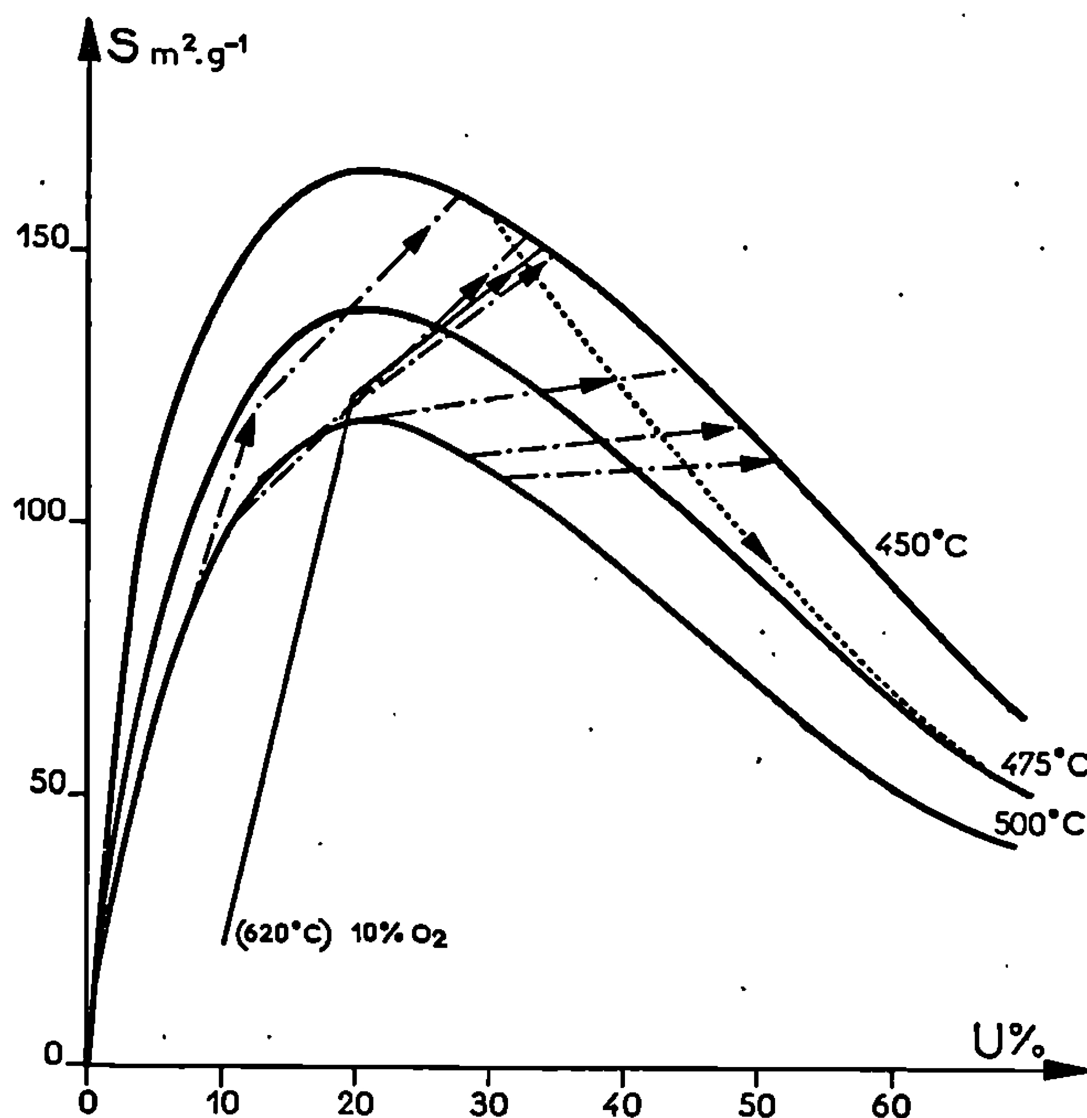


Fig. 2. — Variations des aires de surfaces développées du coke de Thionville en fonction du degré d'usure pour différentes transformations $T(\theta_1 \rightarrow \theta_2)$ avec $\theta_1 > \theta_2$ et $\theta_1 < \theta_2$.

apparent et le rapport CO/CO_2 évoluent en fonction de U d'une façon identique à ceux observés lors d'une gazéification directe à θ_2.

Pour $\theta_1 < \theta_2$ l'ordre décroît constamment et il est difficile de distinguer les parties A et B. La réactivité diminue très rapidement et il est même impossible de déterminer sa valeur initiale à θ_2 avec une précision acceptable.

Il résulte de cette observation que lorsqu'on détermine l'énergie d'activation E d'un coke ou d'un carbone microporeux (diamètre moyen des pores inférieur à 100 Å) à un taux d'usure U, non seulement, il est nécessaire de gazéifier l'échantillon à une température donnée θ_1 et de le porter dans un courant d'azote à une autre température θ_2 où l'on détermine sa vitesse de gazéification en un laps de temps le plus court possible, mais il est indispensable que θ_1 soit supérieure à θ_2 ce qui nécessite de travailler par températures décroissantes.

2. Si l'étendue de l'effet de mémoire est fonction, pour un carbone donné, des conditions expérimentales de gazéification et notamment de la grandeur

de $|\theta_1 - \theta_2|$, ce phénomène est intimement lié à la nature microporeuse du carbone examiné.

Des essais effectués sur des carbones prégraphitiques de natures diverses et précédemment étudiés quant à leur régime de gazéification par l'oxygène ([4]) montrent que l'effet de mémoire apparaît progressivement lorsqu'on passe des carbones macroporeux aux microporeux. Ainsi pour le graphite GFEC n° 2, la réactivité prend quasi instantanément la valeur correspond à une oxydation directe à θ_2 quelle que soit la transformation $T(\theta_1 \rightarrow \theta_2)$ et les valeurs des surfaces développées sont toutes très voisines.

3. Lorsqu'au cours d'une gazéification isotherme d'un carbone prégraphitique, même microporeux, on fait varier la pression partielle d'oxygène, la réactivité atteint presque instantanément la valeur qui correspond à la nouvelle pression : les carbones ne présentent donc pas de mémoire vis-à-vis de la pression partielle d'oxygène. En effet, si l'ouverture de la porosité est d'autant plus lente que la pression partielle d'oxygène est faible, l'évolution de la texture du carbone en fonction du degré d'avancement de la réaction à température constante est la même quelle que soit la pression partielle d'oxygène utilisée pour réaliser la gazéification et les aires de surfaces développées sont égales.

Ce résultat est général : on l'a constaté quelle que soit la nature du carbone étudié.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) Y. Grillet, P. Rebaudières et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1967, p. 2423-2429.

(2) H. Guérin et M. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 127-133.

(3) M. Moutach et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 102-115.

(4) P. Rebaudières, *Contribution à l'étude cinétique de l'oxyréactivité de divers carbones* (*Thèse Doct. d'État*, Paris, 1965).

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences, 91-Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la possibilité d'étudier la complexation des lanthanides en milieu concentré par électrophorèse sur support.* Note (*) de MM. **Bernard Marin** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrophorèse sur support permet de mesurer la mobilité d'une particule sous l'action d'un champ électrique. Nous avons montré que cette mobilité, fonction associative des ions présents en solution (particule libre et complexée), était principalement fonction de la viscosité du milieu. Une étude de la mobilité d'un cation (exemple : prométheum III) en milieu complexant nous permettra de suivre la complexation de ce cation et de définir les diverses variétés présentes en fonction de la concentration en « ligand » de la solution.

Parmi les différentes méthodes d'étude de complexes, l'électrophorèse sur support a pris, depuis quelques années, une part croissante. Cependant si les lois régissant ce phénomène sont bien définies quand il s'agit de milieux faiblement concentrés, aucune étude théorique n'a, jusqu'à présent, permis d'étudier la formation de complexes dans des milieux très concentrés en sel.

L'électrophorèse sur papier permet d'étudier les ions complexes du point de vue de leur charge, du signe de celle-ci, voire même de la taille de ces ions. Il serait donc d'un grand intérêt si cette méthode pouvait être applicable dans un grand domaine de concentrations.

Les principes généraux de l'électrophorèse sur support restent les mêmes que ceux de l'électrophorèse en phase liquide; les ions se déplacent sous l'action d'un champ électrique dans les canaux capillaires du papier. Or nous savons [6] d'après les lois de la mécanique classique, qu'un ion soumis à un champ électrique E acquiert une vitesse v telle que

$$v = \frac{Eq}{6\pi\eta r}(1 - e^{-Kt}) = v_m(1 - e^{-Kt}), \tag{1}$$

sous réserve que cet ion suive la loi de Stockes [4]. Dans cette équation la constante de temps est très petite (10^{-14}), la particule atteindra donc très rapidement sa vitesse limite v_m.

Pour un milieu donné, et pour des particules fortement hydratées (rayon supérieur à 5 Å), nous avons donc la relation

$$V_m \eta = \text{Cte}. \tag{2}$$

Cependant, la mobilité des ions est influencée non seulement par la résistance hydrodynamique dont tiennent compte les relations ci-dessus, mais aussi par les actions électrostatiques entre les particules, lesquelles sont fonction de la concentration des solutions. La relation (2) n'est donc valable que pour des milieux faiblement concentrés. A. V. Stepanov et T. P. Makarova ont néanmoins montré [3] que la vitesse d'électromigra-

tion des ions à charge multiple dépend de la concentration des solutions dans une mesure beaucoup moindre que celle à laquelle nous pourrions nous attendre d'après la théorie de Debye-Onsager.

Pour pouvoir déterminer facilement l'existence de complexes ainsi que leur constante de formation, il est nécessaire que, lors de la variation de concentration de l'additif dans le système étudié, il existe des domaines où certaines formes de complexes soient prépondérantes. Dans ces zones, nous pouvons admettre en première approximation, que les actions électrostatiques restent à peu près les mêmes puisque la concentration du milieu

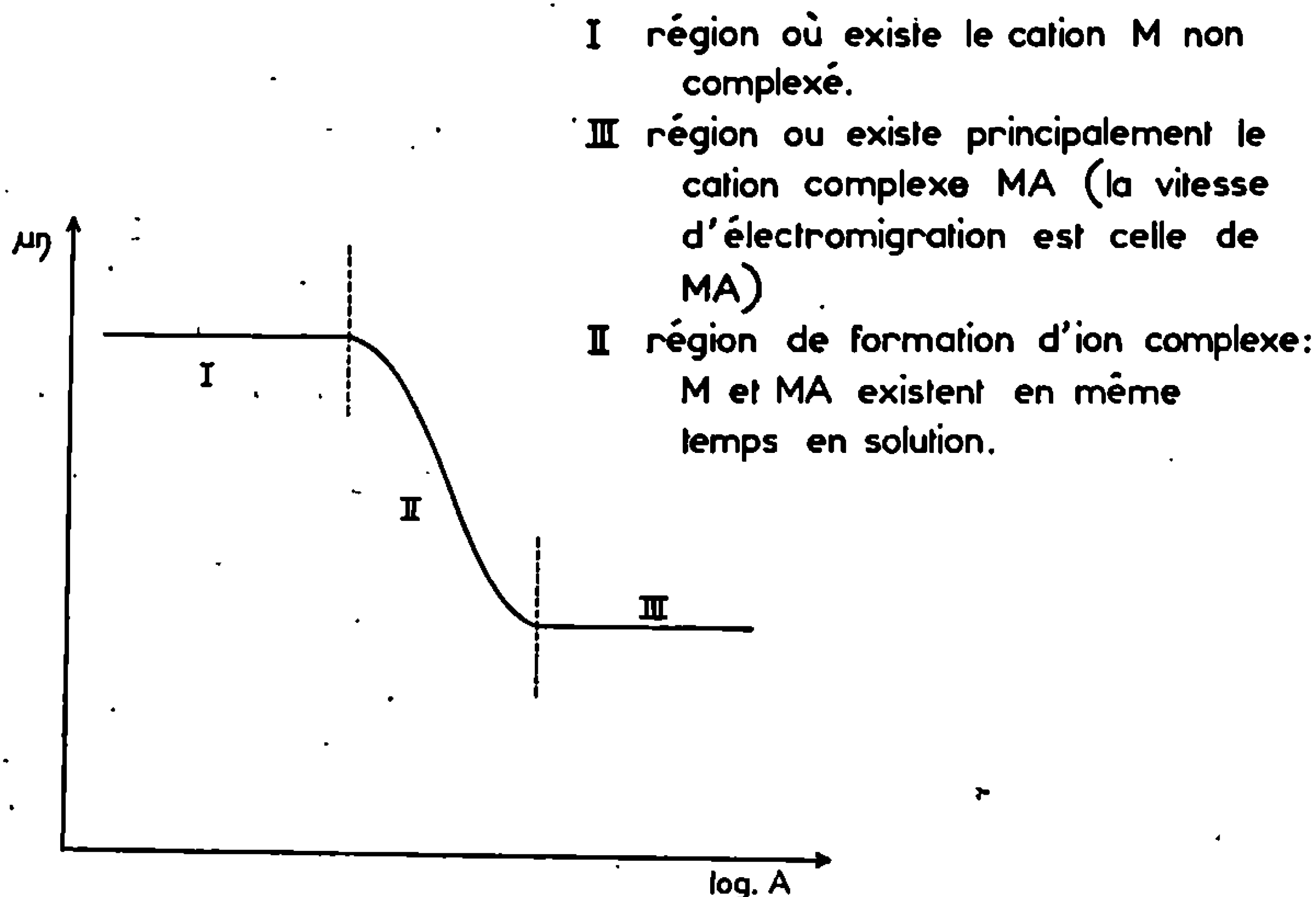


Fig. 1.

ne varie que dans des limites assez faibles. La mobilité de la particule étudiée sera donc seulement influencée par la viscosité ordinaire du solvant (η) et si le produit $u\eta$ reste constant dans un domaine restreint, même aux fortes concentrations en complexant, nous pourrons conclure de l'existence prépondérante d'une variété complexe stable dans ce milieu.

Nous obtiendrons donc, pour la fonction $u\eta = f(|A|)$, A étant l'anion complexant, des courbes de la forme (1). Nous pouvons, d'ailleurs, expliciter cette relation en reprenant la théorie de Jokl [(1), (2)].

La mobilité apparente d'un cation M dans un milieu complexant (anion complexant A) étant donnée en fonction des mobilités des complexes successifs u_i et de leurs constantes de stabilité β_i, nous tracerons

$$u\eta = \frac{u_M\eta + \sum_1^n u_i\eta\beta_i |A|^i}{1 + \sum_1^n \beta_i |A|^i} = F(\log|A|). \quad (3)$$

Partie expérimentale. — Nous avons étudié la mobilité du prométheum en milieu acide chlorhydrique dans un domaine de concentration compris entre 10^{-2} M et 12 M. Pour les milieux concentrés, la technique de l'électrophorèse sur support, suppose, outre les précautions nécessaires à cette technique ([6]), un refroidissement efficace au niveau du support de façon à éviter une détérioration de celui-ci et à étudier la mobilité des particules à une température aussi constante que possible. Pour cela, nous avons utilisé un appareillage inspiré de celui de F. Clanet ([5]).

Les conditions opératoires étaient les suivantes : température au niveau du support $15 \pm 1^{\circ}C$, pression constante au-dessus du support lequel

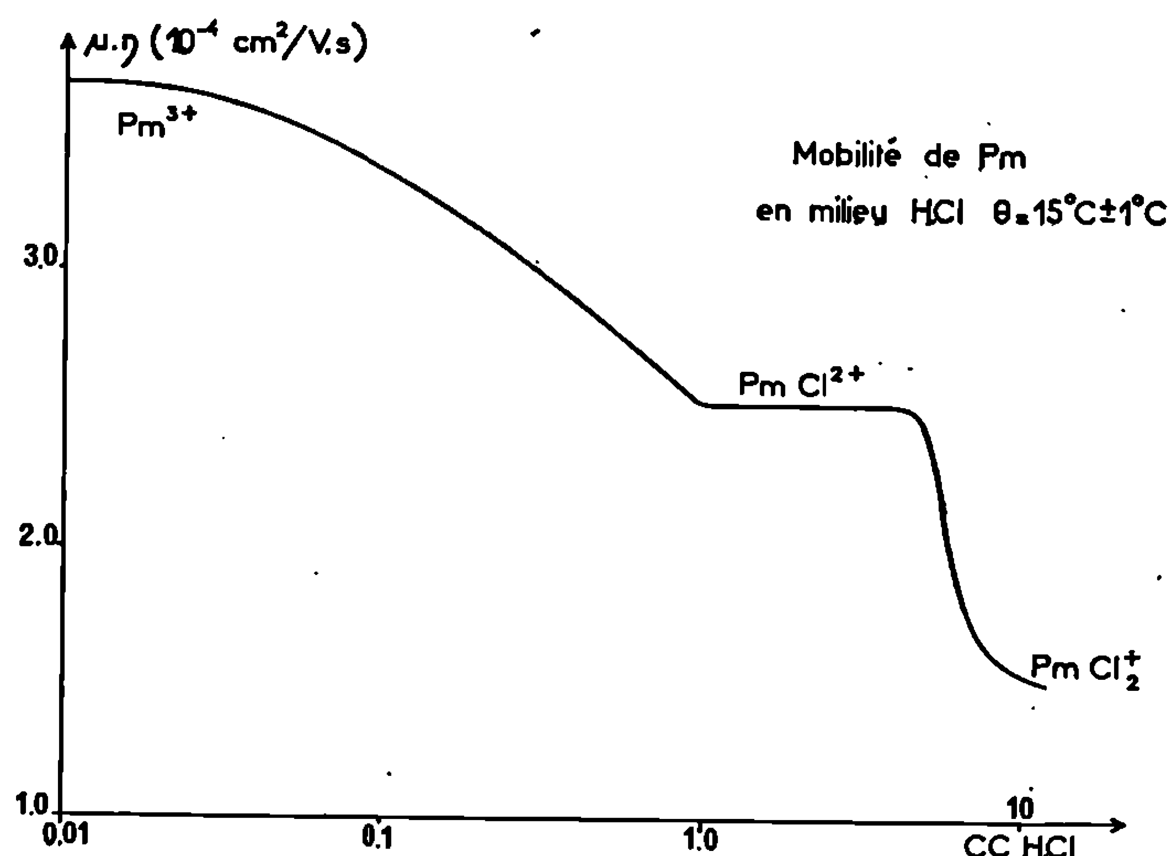


Fig. 2.

était constitué par une bande de papier « Millipore HAWP » parfaitement calibré, l'intensité passant à travers la bande était inférieure à 50 mA; le potentiel aux extrémités de la bande était fixé à 150 V.

D'après la courbe expérimentale obtenue nous pouvons donc affirmer l'existence aux concentrations inférieures à 1 M en acide chlorhydrique, du premier complexe $PmCl^{2+}$. Celui-ci devenant prépondérant pour des solutions de concentrations comprises entre 1 et 5 M. Aux très fortes concentrations (> 10 M) nous pouvons admettre l'existence prépondérante du second complexe $PmCl_2^+$.

Prenant pour $u_{Pm} = 3{,}7_5 . 10^{-4}$ cm²/V.s, $u_{PmCl^{2+}} = 2{,}4_8 . 10^{-4}$ cm²/V.s, $u_{PmCl_2^+} = 1{,}5 . 10^{-4}$ cm²/V.s (ces mobilités étant rapportées à un milieu de viscosité unité) nous pouvons déterminer à partir de la relation (3) les constantes de stabilité β_1 et β_2 des deux premiers complexes.

Nous trouvons $\beta_1 \simeq 4{,}8\ M^{-1}$; $\beta_2 \simeq 0{,}16\ M^{-1}$. Ces résultats, quoique supérieurs à ceux de la littérature, concordent cependant bien avec les

autres constantes des actinides et lanthanides de valence III, obtenues dans des conditions semblables.

L'électrophorèse sur papier pourra donc nous permettre d'étudier la formation des complexes des particules fortement hydratées dans des milieux très concentrés. Et la relation (3) nous donnera une approximation des constantes de stabilité des complexes d'ordre supérieur. Si celles-ci ne paraissent pas pouvoir s'appliquer pour d'autres méthodes, elles permettront néanmoins de comparer les complexes des lanthanides entre eux ainsi que ceux des lanthanides et actinides de valence III.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) V. Jokl, *J. Chromatog.*, 14, 1964, p. 71.
(2) V. Jokl, *J. Chromatog.*, 13, 1964, p. 451.
(3) A. V. Stepanov et T. P. Mikarova, *Radiochimie*, IX, 1, 1967, p. 60.
(4) Robinson et Stockes, *Electrolytic Solutions*, 1963.
(5) F. Clanet, J. Clarence et M. Very, *J. Chromatog.*, 13, 1964, p. 440.
(6) Audubert et de Mende, *Principes de l'Électrophorèse*, P. U. F., 1957.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée, École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, 75-Paris, 3e et Département de Chimie, C. E. N., 92-Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Énergies conformationnelles des isomères du 2.3-diphénylbutane.* Note (*) de Mme **Suzanne Gorin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul des énergies conformationnelles du méso et du racémique 2.3-diphénylbutane à l'aide de fonctions potentiel classiques permet de prévoir les conformations les plus stables de ces deux isomères.

Principe du calcul et choix des fonctions potentiel. — L'énergie de la molécule de 2.3-diphénylbutane dans une conformation donnée a été estimée en considérant trois types d'interactions :

1. Des interactions Van der Waals entre atomes non liés, séparés par la distance R, représentées par la fonction potentiel :

$$\underset{\text{kcal/paire d'atomes}}{E(R)} = \left[\frac{A\exp(-BR)}{R^{-D}}\right] - CR^{-6}.$$

Pour les coefficients A, B, C et D relatifs aux paires C—C, H—H, C—H, Me—H et Me—C, quatre groupes de valeurs ont été essayés, mais en ce qui concerne l'interaction globale entre les deux groupes méthyl terminaux une seule fonction a été retenue (*voir* tableau I).

2. Des interactions électroniques entre deux atomes de carbone aliphatiques adjacents à une même liaison, évaluées par l'expression [1]

$$\underset{\text{kcal}}{E} = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\Phi),$$

dans laquelle Φ représente l'angle de rotation interne et V_0 la hauteur de la barrière de potentiel qui a été supposée égale à celle de l'éthane, soit 2,7 kcal. Par suite de l'absence de données, il n'est actuellement pas possible de tenir compte d'une interaction semblable entre un atome de carbone aliphatique et un atome de carbone benzénique.

3. Des interactions dipolaires calculées à l'aide de la relation

$$\underset{\text{kcal}}{E} = \frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{\vec{\mu}_i.\vec{\mu}_j}{a^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i.\vec{a})(\vec{\mu}_j.\vec{a})}{a^5}\right],$$

où $\vec{a}$ représente le vecteur séparant les dipôles $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ et ε la constante diélectrique du vide. Le moment dipolaire de l'éthylbenzène ($\mu = 0{,}59$ D) a été adopté pour chaque noyau benzénique.

Les paramètres géométriques de la molécule utilisés pour le calcul des distances interatomiques sont reportés dans le tableau II. L'origine de l'angle de rotation φ autour de la liaison $C_1H_1\Phi_1—C_2H_2\Phi_2$ correspond

TABLEAU I.

		C—C.	H—H.	C—H.	Me—Me. R≦3,2 Å.	Me—Me. R>3,2 Å.	Me H.	Me C.
N° référence.....		(2).	(2).	(2).	(3).	(3).		
Groupe I.	A. 10^{-3}	237,0	6,60	31,4	23,9	273,9	41,09	290,6
	B	4,32	4,08	4,2	0	3,329	3,705	3,824
	C.....	298,0	49,2	121,0	0	2 942	380,6	936,0
	D.....	0,0	0,0	0,0	7,37	0,0	0,0	0,0
Groupe II.	A. 10^{-3}	237	34,8	90,8	23,9	273,9	97,63	290,6
	B	4,32	5,66	4,99	0	3,329	4,494	3,824
	C.....	297,8	18,1	73,2	0	2 942	230,7	936,0
	D.....	0,0	0,0	0,0	7,37	0,0	0,0	0,0
Groupe III.	A. 10^{-3}	301,0	3,72	33,5	23,9	273,9	31,90	287,9
	B.....	0,0	3,07	1,53	0	3,329	3,199	1,664
	C.....	327,0	89,5	589,0	0	2 942	1702	1235
	D.....	12,0	0,0	6,0	7,37	0,0	0,0	6,0
Groupe IV.	A. 10^{-3}	16,6	10,00	12,9	23,9	273,9	52,33	67,42
	B.....	3,63	4,60	4,12	0	3,329	3,964	3,479
	C.....	325,0	49,2	125,0	0	2 942	380,4	977,8
	D.....	0,0	0,0	0,0	7,37	0,0	0,0	0,0

TABLEAU II.

	Distances interatomiques (Å).	Angles de valence.	Référence bibliographique.
Sur la chaîne.............	CH_3—C = 1,72	109°28′	(6)
	C—C = 1,54, C—H = 1,09		(6)
Sur le noyau.............	C—C = 1,40, C—H = 1,08	120°	(6)
Entre le noyau et la chaîne.	C—$C_{benzène}$ = 1,52	—	(6)

TABLEAU III.

Groupe de fonctions potentiel.	Méso. I.	Méso. II.	Méso. III.	Méso. IV.	Racémique. I.	Racémique. II.	Racémique. IV.
Φ (deg)..........	0	0	0	0	260	260	265
Ψ_1 (deg)..........	10	10	0	10	20	20	20
Ψ_2 (deg)..........	— 10	—10	0	—10	20	20	20
E (kcal)..........	105	99	110	90	82	75	64

à la conformation *trans*. Les angles de rotation ψ_1 et ψ_2 des deux noyaux benzéniques autour des liaisons qui les rattachent respectivement aux atomes de carbone C_1 et C_2 sont nuls lorsque le cycle benzénique est dans le plan $C_{benzène}C_1H_1$ (ou $C_{benzène}C_2H_2$). Le sens positif de rotation est le sens trigonométrique défini autour des vecteurs $\overrightarrow{C_1C_2}$, $\overrightarrow{C_1C_{benzène}}$, $\overrightarrow{C_2C_{benzène}}$.

RÉSULTATS. — Dans le tableau III sont rassemblées les valeurs des angles φ, Ψ_1 et Ψ_2 correspondant aux conformations dont l'énergie, calculée

avec les différents groupes de fonctions potentiel du tableau I, est la plus basse. Cette énergie figure également dans ce tableau.

Chacun des isomères du 2.3-diphénylbutane possède une seule conformation stable qui, pour la forme méso, coïncide exactement avec la conformation que l'on peut observer expérimentalement ([4]). Dans le cas du racémique diphénylbutane, il subsiste un écart de 30° entre les positions des noyaux benzéniques trouvées par le calcul et par l'expérience ([4]).

Il est à noter que le choix des fonctions potentiel a modifié seulement les valeurs absolues des énergies conformationnelles de la molécule, sans changer les valeurs des angles correspondants à l'énergie minimale.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

([1]) L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 44, 1958, p. 211.
([2]) J.-L. de Coen, G. Elefante, A. M. Liquori et A. Damiani, *Nature*, 216, 1967, p. 910.
([3]) E. A. Mason et M. M. Kreevoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5808.
([4]) P. Bonn et G. Weill, *J. Chim. Phys.*, 2, 1967, p. 253.
([5]) R. L. Mc Cullough et P. E. Mc Mahon, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 2089.
([6]) J. A. Pople et M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4253.

(Laobratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les potentiels normaux de l'électrode* AgCl, Ag *dans les solvants aqueux-organiques.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

En évaluant l'énergie libre de transfert des ions à l'aide de la théorie électrostatique de K. Hiromi et en admettant que l'ion hydrogène est à l'état de complexe $H_9O_4^+$, trihydrate de l'ion H_3O^+, dans les solvants aqueux-organiques de concentration élevée en eau, on a obtenu pour les divers solvants mixtes envisagés (à l'exception des milieux eau-métbanol et eau-dioxanne) des valeurs calculées des potentiels normaux de l'étectrode AgCl, Ag différant de moins de 1 mV des valeurs expérimentales.

On sait que la variation du potentiel normal E_N^{0*} de la pile Pt, H_2 | HCl, eau + solvant organique | AgCl, Ag s'exprime par

$$E_N^0 - E_N^{0*} = 2,303\frac{RT}{F}\log_{10}(f_{H^+}^0)\,(f_{Cl^-}^0),$$

E_N^0 désignant la valeur pour l'eau [1], R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, F le faraday et f_i^0 le facteur de changement de milieu pour l'espèce i. Or les valeurs de ΔG^{el} obtenues à partir de l'équation de Born [2], avec $b_{H^+} = 1,7$ Å et $b_{Cl^-} = 1,81$ Å (b étant le rayon ionique) sont en général supérieures aux valeurs expérimentales [3], même si on se limite aux solvants de concentration élevée en eau. Il était donc intéressant de rechercher si une amélioration des résultats antérieurs pouvait être obtenue en reconsidérant la structure envisagée pour l'ion hydrogène dans les milieux aqueux-organiques et en utilisant pour le calcul des énergies électrostatiques de transfert une équation plus élaborée que celle de Born.

En 1954, Wicke, Eigen et Ackermann [4] ont été conduits à admettre qu'en solution aqueuse l'ion hydrogène existe à l'état de complexe $H_9O_4^+$, trihydrate de l'ion H_3O^+ [5]. Nous avons donc considéré qu'il en est de même dans les milieux aqueux-organiques ayant une concentration élevée en eau. Déjà pour le mélange eau-méthanol à 50 %, Woodhead, Paabo, Robinson et Bates [6] avaient envisagé une association intime du proton avec quatre molécules d'eau.

Calcul de ΔG^{el}. — En évaluant $\log_{10}(f_i^0)$ à l'aide de la théorie électrostatique de K. Hiromi [7] nous obtenons à 25° :

$$(1)\qquad \Delta G^{el}\ \text{e. v.} = 7,20\left(\frac{L_{H_9O_4^+}}{b_{H_9O_4^+}} + \frac{L_{Cl^-}}{b_{Cl^-}}\right)\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_w}\right),$$

où L_i désigne une fonction des charges électriques (situées à l'intérieur de l'ion i) et des paramètres définissant la géométrie de i, D la constante diélectrique du solvant mixte envisagé et D_w celle de l'eau.

Nous avons calculé pour diverses familles de solvants mixtes, en considérant principalement les milieux les moins concentrés en composé organique, les termes $\Delta G^{él}$ à l'aide de l'équation (1) afin de les comparer aux valeurs correspondantes de ΔG^{obs} e. v. $= E_N^0 - E_N^{0*} = 0{,}01595 - E_N^{0*}$ (les E_N^{0*} provenant des données de la littérature et notamment de celles que Feakins et French [3] ont rassemblées).

Pour le complexe $H_9O_4^+$ on a adopté la structure définie par Grahn [8] lorsqu'il a étudié par des méthodes théoriques la stabilité de $H_9O_4^+$: l'ion plan H_3O^+ $\left(O-H = 0{,}96\,\text{Å},\ \widehat{HOH} = 120^o\right)$ est lié par les atomes d'hydrogène ($O-H-O = 2{,}55$ Å) à trois molécules d'eau $\left(O-H = 0{,}96\,\text{Å},\ \widehat{HOH} = 105^o\right)$ situées dans le même plan de telle sorte que $H_9O_4^+$ présente trois axes de symétrie. Le calcul de $L_{H_9O_4^+}$ a été effectué à l'aide des charges que Grahn [8] a évaluées par des méthodes quantiques (orbitales moléculaires) : $q(O) = 0{,}384\,e$, $q(H) = -0{,}461\,e$ pour H_3O^+ et $q(O) = 0{,}424\,e$, $q(H) = -0{,}212\,e$ pour H_2O. On obtient alors avec $b_{H_9O_4^+} = 2{,}55 + b_w = 3{,}95$ Å, $b_{Cl^-} = 1{,}81 + 2b_w = 4{,}61$ Å et $L_{Cl^-} = 1$:

$$L_{H_9O_4^+} = 1{,}2381 \qquad \text{et} \qquad (\Delta G^{él}\ \text{e. v.})^{25^o} = 3{,}818\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_w}\right).$$

Nous observons qu'une structure pyramidale de $H_9O_4^+$ donnerait avec les charges précédentes des résultats presque identiques : en effet, si l'ion H_3O^+ central est pyramidal $\left[O-H = 0{,}96\,\text{Å},\ \widehat{HOH} = 117^o\ (7)\right]$ et se trouve lié par les atomes d'hydrogène ($O-H-O = 2{,}55$ Å) à trois molécules d'eau $\left(O-H = 0{,}96\,\text{Å},\ \widehat{HOH} = 105^o\right)$ dont les axes de symétrie coïncident avec les arêtes correspondantes (OH) de la pyramide centrale et dont les plans de symétrie passent par l'axe de symétrie de H_3O^+, on a $L_{H_9O_4^+} = 1{,}2457$ et la valeur de $\Delta G^{él}$ e. v. se trouve seulement accrue de 0,38 %.

Dans l'équation (1) on a adopté pour D_w la valeur utilisée lors de la mesure de D chaque fois qu'elle a été indiquée; dans les autres cas on a pris $D_w = 78{,}54$.

Les résultats obtenus montrent qu'on a $|\Delta G^{él}\ \text{e. v.} - \Delta G^{obs}\ \text{e. v.}| < 0{,}001$ pour les solvants mixtes de concentration élevée en eau (à l'exception toutefois des milieux eau-méthanol et eau-dioxanne) : l'équation (1) permet donc dans ces cas d'évaluer à 1 mV près les potentiels normaux E_N^{0*}. Pour certains solvants les écarts $|E_N^{0*calc} - E_N^{0*obs}|$ restent inférieurs à 1 mV jusqu'à des concentrations élevées de solvant organique : 40 % pour les milieux eau-acétone, 50 % pour les mélanges eau-glycérol. On doit remarquer que les variations d'énergie libre d'origine électrostatique ne traduisent pas la totalité des variations d'énergie libre et qu'on a $\Delta G = \Delta G^{él} + \Delta G^{non\,él}$, le terme $\Delta G^{non\,él}$ correspondant notamment aux interactions à courte distance : aussi, en admettant pour $\Delta G^{él}$ les évalua-

TABLEAU.

(^{a}).	X.	$E^{0*}_{m\pm}$.	E^{0*}_{N}.	ΔG^{obs} e. v.10^3.	$D^{25°}$.	$\Delta G^{él}$ e. v. 10^3.	(ΔG^{obs} — $\Delta G^{él}$).10^3.
(1)....	10	0,21564	0,01293	3,02	73,09 (^{b})	3,59	—0,57
(1)....	20	0,2075	0,00875	7,20	67,60 (^{b})	7,83	—0,63
(1)....	30	0,1980	0,00353	12,42	61,89 (^{b})	13,04	—0,62
(1)....	40	0,1865	—0,00329	19,24	55,70 (^{b})	19,89	—0,65
(2)....	10	0,21549	0,01140	4,55	74,18 (^{c})	2,82	1,73
(2)....	20	0,20901	0,00734	8,61	69,99 (^{c})	5,90	2,71
(3)....	10	0,21467	0,01151	4,44	72,81 (^{d})	3,83	0,61
(3)....	20	0,20757	0,00786	8,09	66,99 (^{d})	8,38	—0,29
(4)....	10	0,2141	0,01144	4,51	71,8	4,56	—0,05
(5)....	5	0,21807	0,01352	2,43	74,9 (^{d})	2,36	0,07
(5)....	10	0,21383	0,01117	4,78	71,4 (^{d})	4,86	—0,08
(6)....	10	0,2160	0,01342	2,53	75,5	1,96	0,57
(6)....	20	0,2101	0,01158	4,37	72,9	3,76	0,61
(7)....	10	0,21505	0,01275	3,20	74,2	2,84	0,36
(7)....	20	0,20775	0,00988	6,07	70,7	5,39	0,68
(8)....	10	0,2144	0,01230	3,65	73,2	3,55	0,10
(8)....	20	0,2063	0,00888	7,07	69,0	6,72	0,35
(9)....	4,92	0,21960	0,01529	0,66	77,1	0,91	—0,25
(9)....	10	0,21650	0,01443	1,52	75,5	1,96	—0,44
(9)....	21,2	0,20825	0,01147	4,48	72,5	4,05	0,43
(9)....	30	0,20221	0,01001	5,94	70,1	5,85	0,09
(9)....	50	0,18398	0,00403	11,92	64,0	11,04	0,88
(10)...	5	0,21863	0,01461	1,34	77,3	0,78	0,56
(10)...	10	0,21419	0,01265	3,30	76,1	1,56	1,74
(11)...	5	0,21900	0,01498	0,97	77,3	0,78	0,19
(11)...	10	0,21502	0,01348	2,47	76,1	1,56	0,91
(12)...	20	0,20303	0,00555	10,40	61,86 (^{e})	13,07	—2,67
(13)...	5	0,21948	0,01546	0,49	77,83 (^{d})	0,44	0,05
(13)...	10	0,21639	0,01486	1,09	77,12 (^{d})	0,89	0,20
(13)...	15	0,21310	0,01417	1,78	76,30 (^{d})	1,43	0,35

(^{a}) Composant organique du solvant mixte : (1) acétone [(9)]; (2) méthanol [(10)]; (3) éthanol; (4) *n*-propanol; (5) isopropanol; (6) éthylèneglycol; (7) propylèneglycol; (8) butylène-2.3 glycol; (9) glycérol; (10) *d*-glucose; (11) *d*-fructose; (12) *p*-dioxanne; (13) mannitol [(11)].

(^{b}) réf. (12); (^{c}) réf. (13); (^{d}) réf. (14); (^{e}) réf. (15).

X, masse de composé organique contenue dans 100 g de solvant mixte.

tions précédentes, on est conduit pour les solvants mixtes ayant une faible concentration en solvant organique à $\Delta G^{non\,él}_{H^+} = -\Delta G^{non\,él}_{Cl^-}$. On conçoit donc que si $|\Delta G^{non\,él}_{H^+}| > \Delta G^{él}_{H^+}$ les termes ΔG_{H^+} et ΔG_{Cl^-} puissent être de signe contraire comme cela a été affirmé par divers auteurs (16).

En conclusion, l'évaluation de $\Delta G^{él}_{H^+}$ par la théorie d'Hiromi en considérant l'ion hydrogène à l'état de complexe $H_9O_4^+$ nous a permis de rendre compte de façon plus satisfaisante que dans les études antérieures, des potentiels normaux E^{0*}_{N} de l'électrode AgCl, Ag dans les solvants mixtes de concentration élevée en eau. Cependant, comme la théorie d'Hiromi n'est qu'approchée, on doit considérer que l'accord obtenu avec ΔG^{obs}

résulte de la compensation de divers termes qui sont d'ailleurs très difficiles à évaluer, notamment les termes correspondants aux interactions non électrostatiques.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) On utilise ici l'échelle des fractions molaires (N) pour éliminer dans $E_N^0 — E_N^{0*}$ les variations d'énergie dues au changement de concentration.

(2) M. Born, *Z. Phys.*, 1, 1920, p. 45.

(3) D. Feakins et C. M. French, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2581.

(4) E. Wicke, M. Eigen et T. Ackermann, *Z. Phys. Chem.*, N. F., 1, 1954, p. 340.

(5) P. Souchay, *Étude de l'hydratation des ions*, Conférence au colloque du C. N. R. S. sur les interactions moléculaires, Bordeaux, 1965.

(6) M. Woodhead, M. Paabo, R. A. Robinson et R. G. Bates, *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 69 A, 1965, p. 263.

(7) K. Hiromi, *Bull. Chem. Soc.* (Japan), 33, 1960, p. 1251.

(8) R. Grahn, *Arkiv för Fysik*, 21, 1962, p. 13.

(9) J.-P. Morel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3231.

(10) M. Paabo, R. G. Bates et R. A. Robinson, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 462.

(11) M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2861.

(12) P. S. Albright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2098.

(13) P. S. Albright et L. J. Gosting, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1061.

(14) G. Åkerlöf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125.

(15) F. E. Critchfield, J. A. Gibson, J. et J. L. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1991.

(16) J. J. Lagowski, *The chemistry of non aqueous solvents*, Academic Press, New York, 1966, vol. I, chap. 4.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

RADIOCHIMIE. — *Détermination de la première constante d'hydrolyse du curium.* Note (*) de MM. **Robert Guillaumont**, **Carlos Ferreira de Miranda** et Mme **Monique Galin**, présentée par M. Georges Champetier.

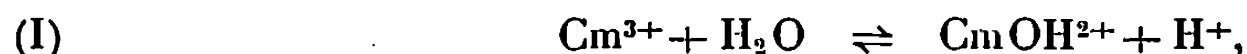
La valeur de la première constante d'hydrolyse du curium est égale à $(9 \pm 2).10^{-7}$ pour un milieu perchlorique de force ionique 0,1.

Le comportement hydrolytique du curium est peu connu. Cet élément est partiellement précipité par l'ammoniaque d'un milieu aqueux HCl 0,1 M; le précipité jaunâtre obtenu, probablement l'hydroxyde, est gélatineux et la solution mère pourrait contenir 10 mg par litre de curium [1].

Pour ce qui concerne les solutions de curium à l'échelle des indicateurs, Moutte [2] a déterminé la constante K de l'équilibre

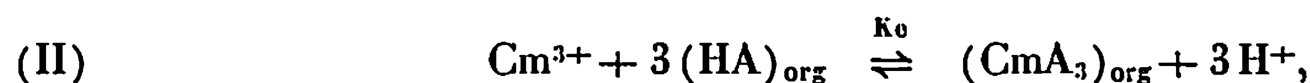


correspondant à des solutions perchloriques de force ionique $\mu = 0,1$ tamponnées par le couple acide-base : $RNH_3^+ - RNH_2 [R : -C(CH_2OH)_3]$ à la concentration 10^{-2} M. La valeur de K, de l'ordre de $1,4.10^{-8}$ indique que $CmOH^{2+}$ n'est plus l'espèce dominante dans ces conditions de milieu au-delà de pH 7,8. En revanche, on ne dispose d'aucune donnée concernant le premier stade de l'hydrolyse de Cm^{3+}. Il était donc intéressant d'évaluer la valeur de la première constante d'hydrolyse du curium, K_1, définie par la réaction



constante qui n'avait pu être atteinte dans les conditions opératoires choisies par Moutte.

Pour cela, nous avons étudié l'extraction de Cm(III) par formation de chélate avec des solutions benzéniques de thénoyltrifluoroacétone (TTA = HA) à partir de mélanges appropriés : $HClO_4 + LiClO_4$; $\mu = 0,1$. Si, comme nous allons le vérifier, les phases aqueuses ne renferment que Cm^{3+} et $CmOH^{2+}$ et si CmA_3 est le seul chélate extrait selon l'équilibre de partage :



cette méthode d'investigation conduit facilement à des informations quantitatives [3]. En effet, les équilibres (I) et (II) permettent d'exprimer le coefficient de distribution de Cm(III), D, en fonction des concentrations molaires $[HA]_{org}$ ou $[A^-]$ et $[H^+]$:

$$D = \frac{[CmA_3]_{org}}{[Cm^{3+}] + [CmOH^{2+}]} = \frac{Ke[HA]^3_{org}[H^+]^{-3}}{1 + K_1[H^+]} = \frac{Ke\,Kd^3\,Ka^{-3}[A^-]^3}{1 + K_1[H^+]}.$$

Dans le système envisagé le partage du TTA pour lequel $pKa = 6,38$ est régi par $Kd = [HA]_{org}/[HA] \simeq 40$ [4]. Les constantes Ke et K_1 sont ensuite calculées d'après la variation de la fonction

$$F \equiv D^{-1}[HA]^3_{org}[H^+]^{-3} = Ke^{-1} + K_1 Ke^{-1}[H^+]^{-1}.$$

Les solutions de ^{244}Cm (émetteur α, $T_{1/2} = 18$ ans) soumises au partage étaient préparées par dilution et neutralisation par LiOH d'une solution stock HCl 0,1 M de curium environ 10^{-5} M. L'équilibre de partage a été réalisé en agitant à $23 \pm 2^\circ C$ pendant 15 h, les phases organiques et aqueuses (2 cm³) dans des tubes en polyéthylène. Le pH des phases

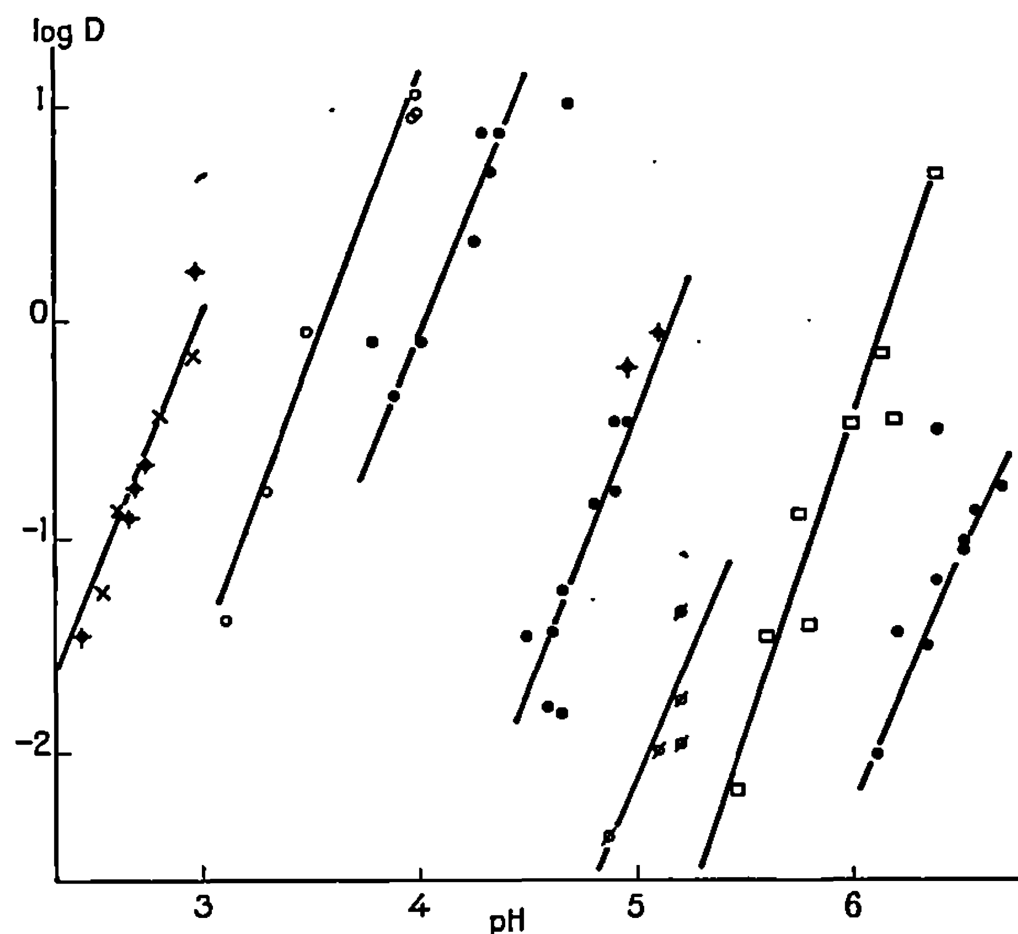


Fig. 1. — Variations de log D (Cm III) avec le pH pour différentes valeurs de $[HA]_{org}$. $[HA]_{org}$: ⊕, $5,2.10^{-1}$ M; X, 5.10^{-1} M; ○, 10^{-1} M; ●, 5.10^{-2} M; ⊗, 5.10^{-3} M; □, 5.10^{-4} M; ●, 10^{-4} M; ⦶, 10^{-3} M.

aqueuses était ensuite mesuré et les valeurs correspondantes de D étaient obtenues par radiométrie α à partir de 0,1 cm³ de chacune des phases.

Nos résultats expérimentaux, $\log D = f(pH)$, pour différentes valeurs de $[HA]_{org}$ sont reportés sur la figure 1. La figure 2 : $\log D = f(\log[A^-])$ et la figure 3 : $\log F = f(pH)$ montrent respectivement que le chélate extrait est CmA_3 ($\partial \log D/\partial \log[A^-] = 3$) et que seuls existent dans les phases aqueuses les ions Cm^{3+} et $CmOH^{2+}$ ($\partial \log F/\partial pH = 0$ puis 1).

La valeur limite de la fonction F, lue sur la figure 3, entraîne $Ke^{-1} = 8,9.10^7$, valeur en accord avec celle obtenue par Ermakov et Stary : $6,9.10^7$ pour le domaine de pH 2,5 à 3 [5]. On déduit ensuite de différents couples de valeurs F et $[H^+]$ pour $[H^+] < 10^{-5}$ N, une valeur moyenne de K_1 égale à $2,5.10^{-6}$. La dispersion de nos résultats nous a

conduits à affiner ces constantes par la méthode des moindres carrés à partir de l'équation

$$G \equiv D^{-1}[HA]^3_{org} - Ke^{-1}[H^+]^3 - Ke^{-1}K_1[H^+]^2 = 0,$$

en suivant le traitement des données expérimentales décrit par Wentworth [6]. Nous avons respectivement retenu pour les erreurs quadratiques moyennes de D, $[H^+]$ et $[HA]_{org}$,

$$\sigma_D = 0{,}29\,D, \qquad \sigma_{[H^+]} = 2{,}3 \times 0{,}06[H^+] \qquad \text{et} \qquad \sigma_{[HA]_{org}} = 0{,}15[HA]_{org}.$$

La première découle de plusieurs mesures de D du domaine : $10^{-1} - 1$ à $[H^+]$ et $[HA]_{org}$ constants. La seconde est imposée par la précision du

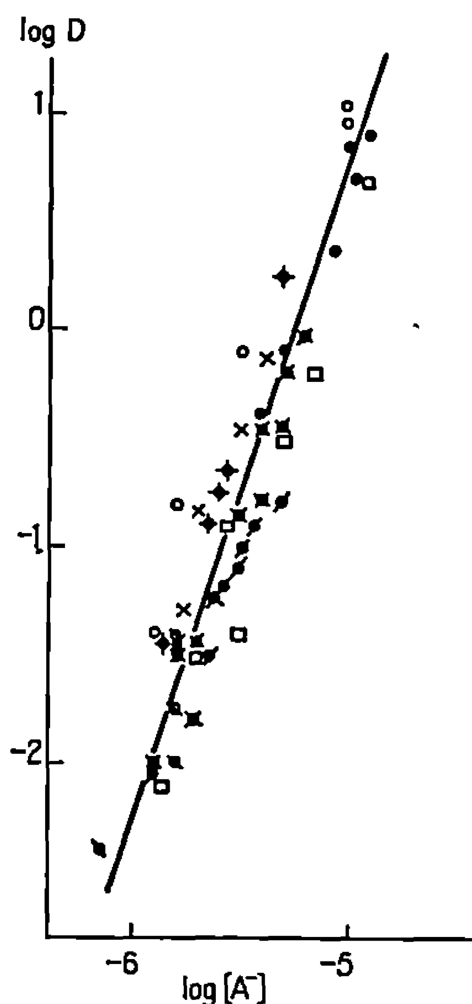


Fig. 2. — Variations de log D (Cm III) avec log [A⁻].
Mêmes symboles que la figure 1.

pH-mètre utilisé σ pH = 0,06. Enfin l'erreur relative sur $[HA]_{org}$ a été estimée à 1,5 %.

Nous avons ainsi obtenu $Ke^{-1} = (13{,}4 \pm 1{,}2).10^7$, $K_1 = (9 \pm 2).10^{-7}$. Le résidu pondéré de G est égal à 1,31 ; cette valeur est inférieure à celle correspondant au coefficient de confiance de 5 % qui, en traitant 50 couples de valeurs expérimentales, est de 1,46.

La valeur de la première constante d'hydrolyse de Cm^{3+} que nous venons de calculer : $K_1 = (9 \pm 2).10^{-7}$ implique que cet ion fait place à $CmOH^{2+}$ en milieu perchlorique à partir de pH 6. Elle confirme que Cm^{3+} est plus hydrolysable que Pu^{3+} pour lequel $K_1 = 5.10^{-8}$ ($\mu = 2.10^{-2}$ à 7.10^{-2}) [7] et montre aussi que Cm^{3+} est un cation plus acide que son homologue, Gd^{3+} ($K_1 = 3{,}5.10^{-9}$ à $\mu = 0{,}1$) [2].

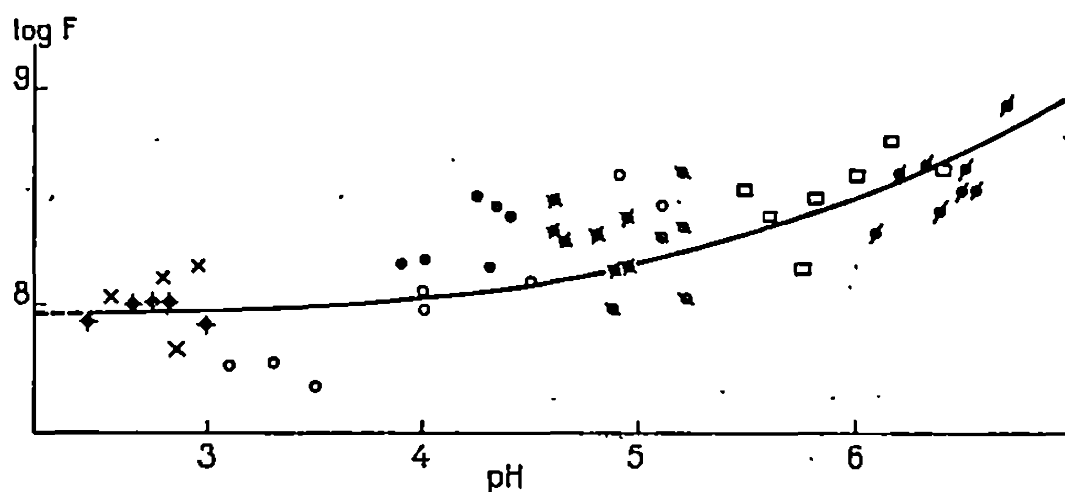


Fig. 3. — Variation de log F avec le pH (*voir* texte).
Mêmes symboles que la figure 1.

La tendance à l'hydrolyse croît donc dans l'ordre $Gd^{3+} < Pu^{3+} < Cm^{3+}$. Des travaux sont en cours pour compléter de ce point de vue la comparaison des éléments transuraniens et des lanthanides.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) L. B. WERNER et I. PERLMAN, *The transuranium elements*, Nat. Nucl. Energy, Ser. Div. IV, 14 B, 1949, p. 22-25.
(2) A. MOUTTE, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1968.
(3) R. GUILLAUMONT, R. MUXART et G. BOUISSIÈRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1952.
(4) J. STARY, *The solvent extraction of metal chelates*, Pergamon Press, 1964, p. 197.
(5) W. A. ERMAKOV et J. STARY, *Radiochimie*, 9, 1967, n° 2 p. 214 et J. STARY, *Talanta*, 13, 1961, p. 421.
(6) W. E. WENTWORTH, *J. Chem. Educ.*, 42, 1965, p. 96.
(7) K. A. KRAUSS et J. R. DAM, *The transuranium elements*, Nat. Nucl. Energy, Ser. Div. IV, 14 B, 1949, p. 4-14.

(*Institut de Physique nucléaire, Division de Radiochimie, 4, avenue de la Convention, 94-Arcueil, Val-de-Marne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Cristallisation orientée dans le système cobalt-tantale-carbone.* Note (*) de MM. **Hervé Bibring** et **Georges Seibel**, présentée par M. Robert Legendre.

Dans le système Co-Ta-C, la solidification contrôlée permet de réaliser un eutectique pseudo-binaire comportant dans la matrice de cobalt du carbure de tantale aligné parallèlement à la direction de croissance.

Si l'on fait cristalliser un eutectique dans des conditions de gradient thermique et de vitesse assurant la progression d'un front de solidification plan, le solide obtenu présente une structure à lamelles ou à fibres, orientées parallèlement à la direction de croissance.

La possibilité de réaliser ainsi des matériaux composites en une seule opération, a suscité de nombreuses recherches sur la solidification direc-

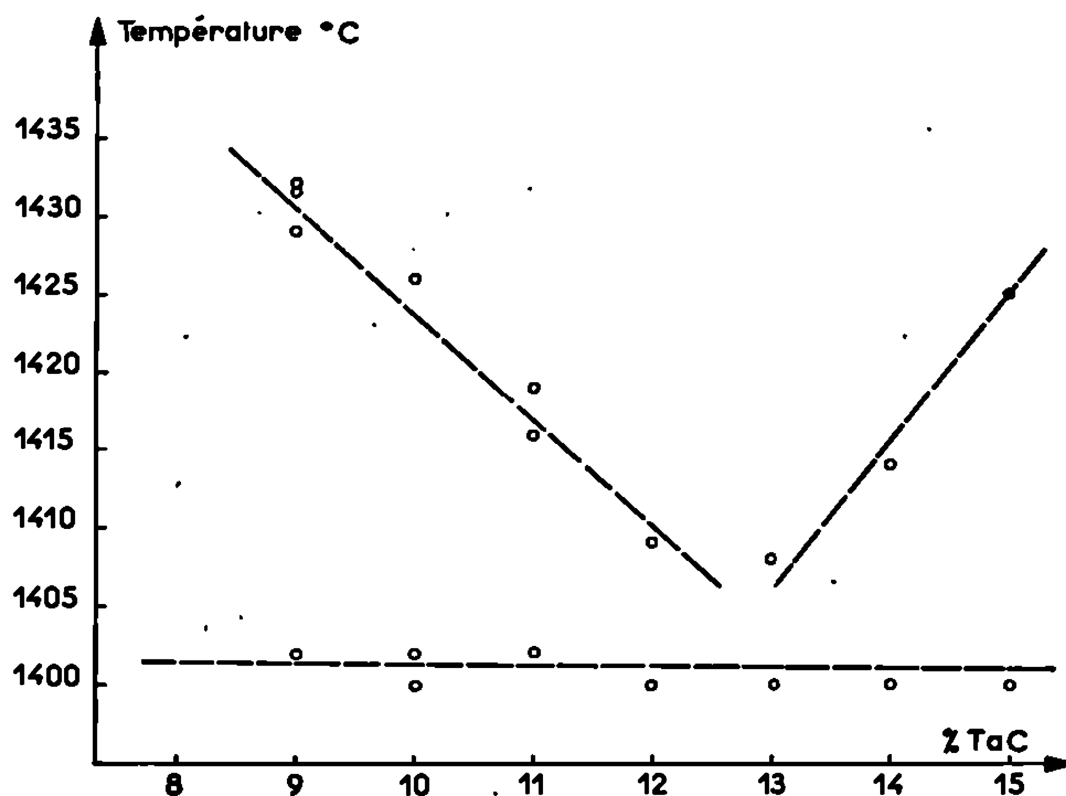


Fig. 1. — Diagramme pseudo-binaire Co-TaC.

tionnelle des eutectiques. Ces recherches, qui se sont développées à la suite des travaux de Kraft ([1]) portent essentiellement sur des systèmes binaires et permettent la réalisation de matériaux à propriétés physiques particulières. Cependant, pour obtenir par cette méthode des matériaux de structure à caractéristiques mécaniques intéressantes — notamment à températures élevées — les systèmes binaires offrent peu d'espoir. En effet, dès 1958 on a bien montré ([2]) que dans un eutectique binaire, la phase solidifiée sous forme de fibres possède les propriétés mécaniques des whiskers. Mais la matrice métallique d'un système binaire ne pourra jamais offrir une résistance suffisante à la corrosion sèche, d'où la nécessité d'explorer des systèmes plus complexes.

Dans cette optique, notre recherche s'est tournée vers le système ternaire cobalt-tantale-carbone, avec, pour objectif, la formation de fibres du carbure réfractaire TaC dans une matrice de cobalt, cette dernière susceptible d'être protégée à haute température par apport de chrome.

L'analyse thermique met en évidence un point d'eutexie pseudo-binaire dans le système Co-TaC. Nos résultats permettent de le situer à $13,0 \pm 0,5$ % de TaC, à la température de $1402 \pm 2^\circ C$ (*fig.* 1).

L'examen micrographique et les diagrammes de diffraction X confirment qu'il s'agit d'un eutectique binaire, chacune des phases — solution solide

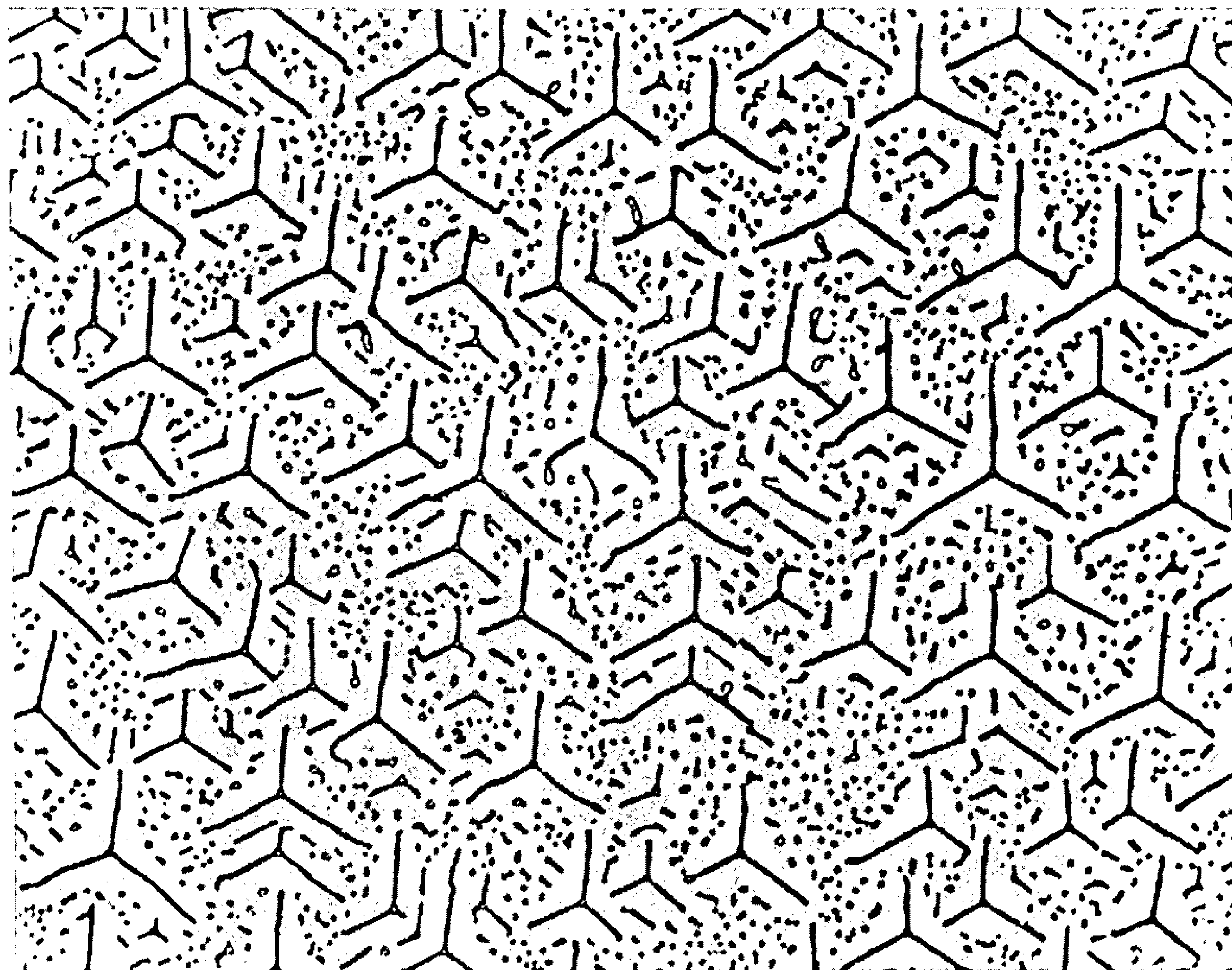


Fig. 2. — Vitesse de solidification V = 5,25 cm/h.
Micrographie optique, coupe transversale. (G × 780.)

et carbure — ayant des paramètres cristallins sensiblement voisins de ceux du cobalt et du TaC purs.

Nous nous sommes autorisés de ces résultats pour aborder la solidification orientée de cet alliage comme celle d'un système eutectique binaire simple.

L'expérience a été réalisée par zone flottante, avec un canon à bombardement électronique à tir indirect. Le filament annulaire, contenu dans une enceinte refroidie par circulation d'eau, se déplace verticalement à vitesse constante, autour du barreau à fondre, de diamètre 8 mm. L'alimentation haute tension du canon est stabilisée et régulée en débit.

Sur un alliage à 13 % de TaC, nous avons obtenu les résultats suivants en fonction de la vitesse d'avancement V de l'interface solide/liquide :

1° V = 5,25 cm/h : le carbure de tantale se présente sous la forme de fibres d'environ 0,3 μ de diamètre et de lamelles à trois branches à 120°,



Fig. 3. — Vitesse de solidification V = 10,50 cm/h.
Attaque électrolytique profonde. Micrographie électronique par balayage. (G × 1700.)

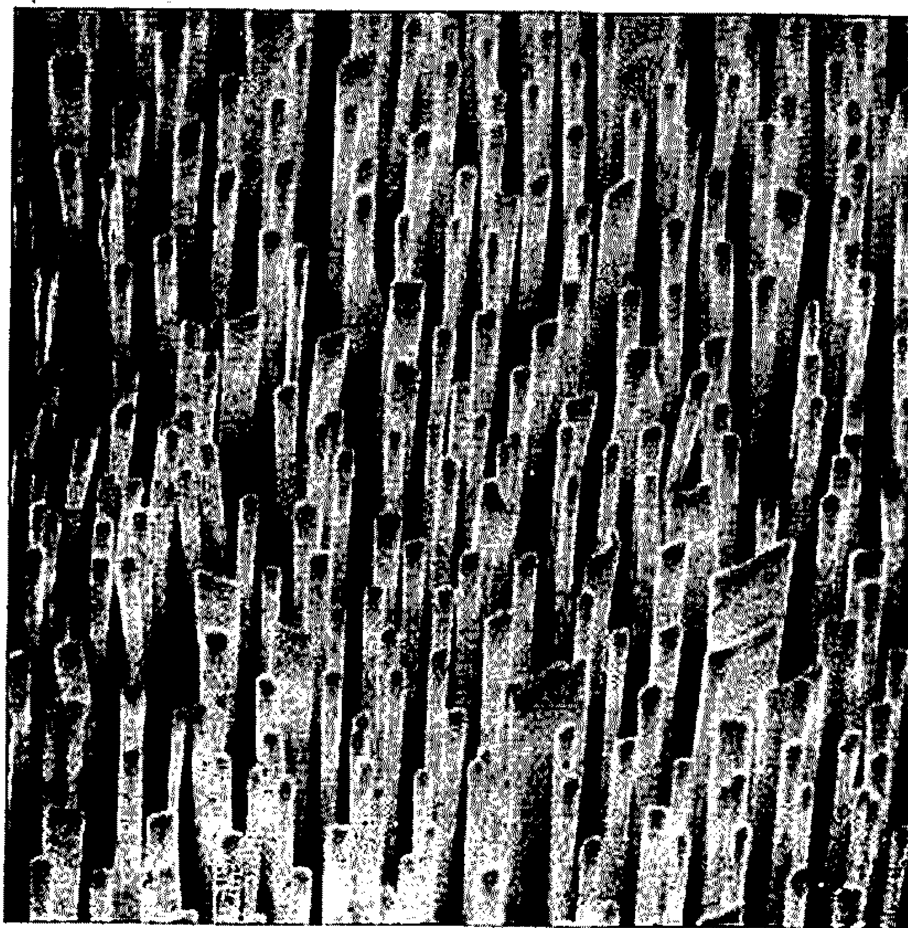


Fig. 4. — Vitesse de solidification V = 15,75 cm/h.
Attaque électrolytique profonde. Micrographie électronique par balayage. (G × 4000.)

vraisemblablement d'axe commun [111], parallèle à la direction de croissance (*fig.* 2).

2° V = 10,50 cm/h : le nombre de lamelles diminue, tandis que le nombre de fibres augmente (*fig.* 3) ([3]).

3° V = 15,75 cm/h : les lamelles à trois branches à 120° ont complètement disparu; à côté des fibres à section sensiblement circulaire, on en note un certain nombre à section transversale allongée (*fig.* 4) ([3]). C'est aussi la vitesse limite d'apparition de dendrites.

Ces résultats montrent l'influence de la vitesse d'avancement du front de solidification sur la transition lamelles-fibres dans le système pseudo-binaire Co-TaC.

On vérifie également dans le cas de ce système l'influence de la vitesse sur la stabilité du front de solidification dans le sens prévu par le critère :

$$\frac{G}{V} > -\frac{m}{D}(C_E - C_0),$$

G, gradient thermique dans le liquide; V, vitesse d'avancement du front; m, pente du liquidus; D, coefficient de diffusion à l'état liquide; C_0, composition de l'alliage; C_E, composition eutectique.

Si l'on augmente la vitesse V le front cesse d'être plan et la structure orientée disparaît au moment de l'apparition des dendrites.

Dans nos conditions expérimentales, les barreaux orientés ne présentent pas de structure cellulaire.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) R. W. Kraft et D. L. Albright, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 95.

(2) W. W. Webb et W. D. Forgeng, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 462.

(3) Les figures 3 et 4 obtenues au microscope électronique à balayage « Stéréoscan II » ont été faites respectivement par MM. J. M. Ruffin de la Société Cambridge Ltd, et J. L. Strudel du laboratoire de l'École des Mines de Paris.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales,*
Direction Scientifique des Matériaux,
92-*Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Coupe du diagramme ternaire* U-O-N *par le plan* UO_2-U_2N_3. Note (*) de MM. **Pierre-L. Blum**, **Jean Laugier** et **Jean-Marie Martin**, transmise par M. Louis Néel.

La coupe UO_2-U_2N_3 du diagramme ternaire U-O-N a pu être précisée essentiellement grâce à la diffraction des rayons X à haute température. C'est un système pseudo-binaire présentant un monotectoïde à 1070°C pour une composition correspondant à $UON_{0,75}$. En outre, l'existence d'une réaction à quatre phases : $U_2N_{3(ss)} \rightleftharpoons UN_{(ss)} + UO_{2(ss)} + N_2$ est mise en évidence.

Dans une Note précédente [1] on a mis en évidence les faits suivants :

— Au-dessus de 1030°C, sous une pression d'azote de 1 atm, il existe un oxynitrure de formule $UO_{2(1-x)}N_{1,5x}$, x variant de 0 à 0,5, constitué d'une solution solide lacunaire basée sur le dioxyde UO_2.

— Cette solution solide subit une décomposition monotectoïde en UO_2 et U_2N_3 à la température de 1030 ± 15°C.

— A 1400°C, la solution solide limite est en équilibre avec une autre solution solide basée sur le mononitrure, de formule $UNO_{0,15}$.

Des expériences supplémentaires permettent d'établir une esquisse de la coupe UO_2-U_2N_3 du diagramme ternaire U-O-N :

1° Une expérience d'analyse thermique différentielle a montré que la température de la réaction monotectoïde avait été sous-estimée et qu'elle est, en fait, de 1070 ± 20°C.

2° L'identification des phases en équilibre et la mesure des paramètres cristallins à des températures allant de 800 à 1400°C, ont été effectuées grâce à un diffractomètre de rayons X équipé d'un four à induction haute fréquence, décrit par ailleurs [2].

L'examen, aussi bien micrographique que cristallographique des échantillons ne faisant pas apparaître de phases autres que le dioxyde et le sesquinitrure, on conclut qu'au-dessous de la température de décomposition de U_2N_3, la coupe UO_2-U_2N_3 du diagramme ternaire U-O-N est pseudo-binaire.

On rappelle qu'on peut considérer la structure type Mn_2O_3 de la phase U_2N_3 comme une surstructure lacunaire légèrement déformée de la structure type CaF_2 de la phase UO_2, les lacunes étant ordonnées dans les trois dimensions avec une périodicité double de celle des atomes d'uranium. Dans la suite du texte le terme « paramètre de U_2N_3 » sera, en fait, appliqué à la pseudo-structure CaF_2 du sesquinitrure.

La figure 1 montre les résultats obtenus. On voit que la solubilité mutuelle des phases UO_2 et U_2N_3 s'accompagne d'un rapprochement des paramètres des solutions solides formées. A 1070°C apparaît une troisième phase cubique de paramètre $a = 5{,}461$ Å (à comparer avec $a_{UO_2} = 5{,}536$ Å et $a_{U_2N_3} = 5{,}399$ Å à la même température). Le spectre

de cette phase ne comporte pas les raies de surstructure caractéristiques de la maille double de type Mn_2O_3 qui peuvent, au contraire, être distinguées jusqu'à la température de décomposition sur le spectre de U_2N_3. Il s'agit donc bien de la solution monotectoïde annoncée, de formule

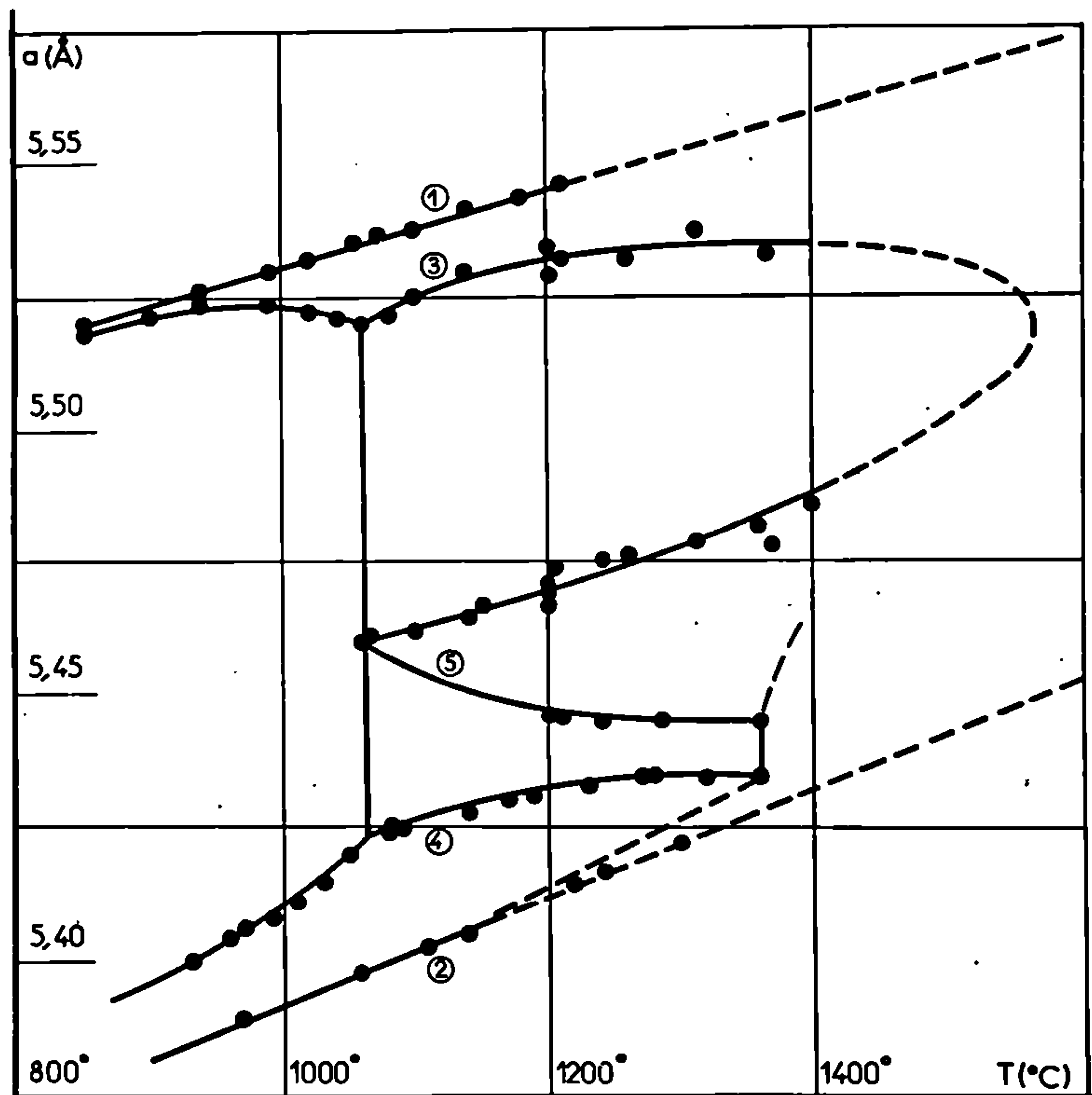


Fig. 1.

(1) UO_2 pur; (2) U_2N_3 pur; (3) solution solide UO_2 saturée; (4) solution solide U_2N_3 saturée; (5) solution solide monotectoïde.

$UON_{0,75}$. Au-dessus de 1070°C, la figure permet de suivre l'évolution des paramètres des solutions solides limites en équilibre de part et d'autre des deux domaines diphasés qui s'appuient sur la solution monotectoïde.

L'étroite analogie de structure cristalline existant entre UO_2 et U_2N_3 fait que l'on peut, en première approximation, considérer que les paramètres des phases observées varient linéairement en fonction de la composition. On peut ainsi transformer la figure 1 en un diagramme composition-température. La teneur en sesquinitrure obtenue par le biais de cette approximation pour le mélange monotectoïde pur est de 10 % supérieure à celle déterminée par l'analyse directe [1]. Pour cette raison, on a diminué de 10 % la teneur calculée en sesquinitrure des solutions solides basées sur UO_2. On obtient ainsi une courbe qui, prolongée vers les hautes tempé-

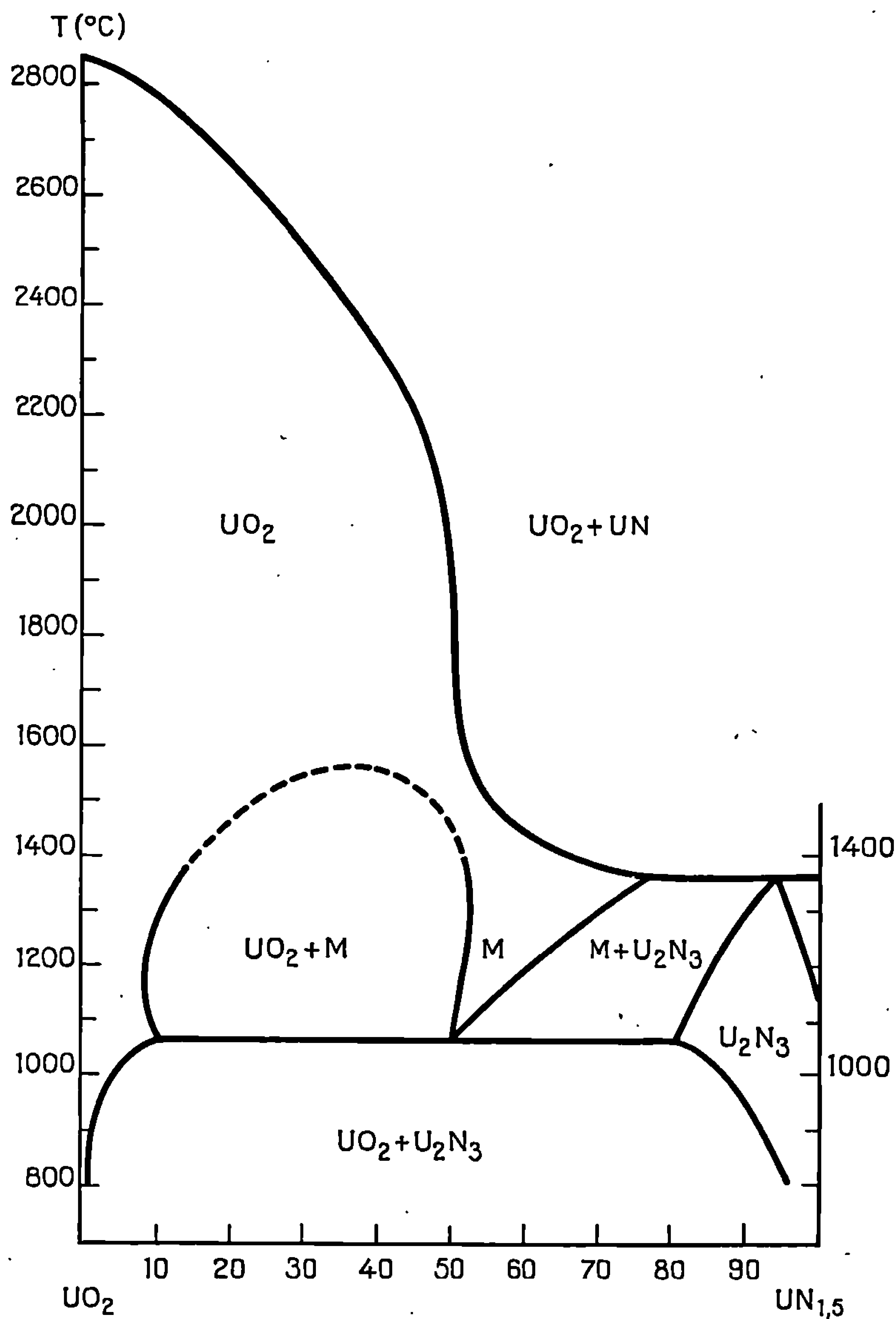


Fig. 2.

ratures grâce à des résultats acquis par ailleurs ([3]), constitue la coupe du diagramme ternaire U-O-N par le plan UO_2-U_2N_3 (*fig.* 2).

La température de dissociation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du sesquinitrure pur est fixée à 1130°C, conformément au diagramme binaire U-UN que nous avons proposé antérieurement ([4]). Le domaine du sesquinitrure hexagonal β n'apparaît pourtant pas sur la figure 2, car il ne possède pas d'extension appréciable dans le diagramme ternaire U-O-N.

D'autre part, la solution solide de formule $UN_{1,5(1-y)}O_{2y}$ basée sur le sesquinitrure cubique restant stable à une température bien supérieure

à 1130°C, la réaction à quatre phases correspondant à la décomposition de cette solution solide doit être du type péritectoïde. La diffraction des rayons X confirme expérimentalement l'existence de cette réaction, que l'on peut écrire



$$U_2N_{3(ss)} \rightleftharpoons UN_{(ss)} + UO_{2(ss)} + N_2.$$

La température du palier de réaction est estimée à 1360°C ± 30.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) P.-L. Blum, J. Laugier, J.-M. Martin et J.-P. Morlevat, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1456.

(2) J. Laugier, Rapport C. E. A. (à paraître).

(3) J.-M. Martin, *Thèse*, Grenoble, 1968 (à paraître).

(4) J. Laugier et J.-M. Martin, Lettre au *J. Mat. Nucl.*, 1968, 28, 2, p. 215.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Section de Métallurgie,*
B. P. n° 269, 38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Conductimétrie dans l'hexaméthylphosphorotriamide.* Note (*) de M. **Jean Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude par conductimétrie de $GeCl_4$ et VCl_4 dans l'hexaméthylphosphorotriamide permet d'observer leur dissociation ionique. La courbe $\log \Lambda = f(\log C)$ montre plusieurs particularités dont l'interprétation n'est pas simple. Une réaction du soluté avec le solvant est cependant certaine; nous avons, en effet, isolé deux composés, $GeCl_4$, 2 HMPT et VCl_4, 2 HMPT.

Poursuivant l'étude de réactions en solvant non aqueux avec $GeCl_4$ [1], notre choix s'est porté sur l'hexaméthylphosphorotriamide, ou HMPT, solvant dipolaire ($\mu = 4{,}31$ D), qui favorise la réactivité des anions et la solvatation des cations [2]. Une dissociation plus accentuée des solutés est possible dans HMPT, en raison de la constante diélectrique élevée de ce liquide ($\varepsilon = 30$).

Le solvant HMPT employé est rectifié deux fois sur tamis moléculaire et sur H_4AlLi. Un montage de Karl Fischer permet d'introduire le solvant et le soluté, sous argon, dans la cellule conductimétrique. La conductivité spécifique de HMPT, ainsi purifié, peut varier, suivant les manipulations, de 2 à $6.10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 20°.

Conductimétrie de $GeCl_4$. — La conductibilité évolue lentement avec le temps, surtout à partir de 10^{-2} moles $GeCl_4$/l.HMPT. Les courbes obtenues après deux ou trois jours sont peu différentes. La figure 1 réunit les courbes $\log \Lambda = f(\log C)$ (Λ, conductivité molaire; C, concentration molaire); la courbe I, 2 jours; la courbe II, 3 jours. Ces deux courbes sont analogues.

Plusieurs facteurs physiques interviennent et peuvent expliquer les valeurs plus élevées, portées en ordonnées pour l'expérience faite en deux jours : un manque de précision dans le domaine des fortes dilutions, une solvatation moins avancée, des équilibres non atteints. La stabilité des mesures est longue à obtenir dès 10^{-2} M.

Les tronçons linéaires (*a*) et (*b*) ont une même pente : — 0,43. A partir de $\log C = \bar{2}$, la variation de pente coïncide avec la formation de filaments blancs persistant dans la solution. Le minimum est au voisinage de $\log C = \bar{2}{,}2$, soit $C = 1{,}6.10^{-2}$ M. Les courbes présentent un maximum vers $\log C = \bar{2}{,}5$, soit $C = 3.10^{-2}$ M.

Nous ne pouvons pas actuellement formuler une interprétation de certains de ces résultats. Une étude est en cours sur la nature et le nombre d'ions fournis par $GeCl_4$ dans HMPT. Cependant les conductivités plus élevées que dans $POCl_3$, la valeur des pentes, le minimum et le maximum, marquent bien l'influence de la constante diélectrique plus élevée ici que

pour $POCl_3$ ($\varepsilon_{POCl_3} = 13,3$). Cela est en bon accord avec les travaux de Fuoss et Kraus [3] sur l'influence de la constante diélectrique du solvant sur la conductibilité.

Étude du composé $GeCl_4$, 2 HMPT. — L'apparition du précipité blanc observé à partir de $C = 10^{-2}$ M nous amène à rechercher une combinaison entre $GeCl_4$ et HMPT. Celle-ci est obtenue en mélangeant goutte à goutte $GeCl_4$ et HMPT dans un solvant anhydre tel que le benzène, le cyclohexane, ou le tétrachlorure de carbone. Un précipité blanc se forme. Après lavage à l'éther de pétrole et dessiccation sous vide, le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote par la méthode de Dumas, celui du chlore par potentiométrie, révèlent la composition $GeCl_4$, 2 HMPT. Ce résultat est confirmé par une publication récente de Mme F. Arnold-Leguillon [4]. Les spectres infrarouges que nous avons obtenus, sont analogues à ceux donnés par cet auteur. La bande de vibration $P \rightarrow O$ de HMPT à $1210\ cm^{-1}$ est abaissée à $1190\ cm^{-1}$ pour $GeCl_4$, 2 HMPT; la formation d'une liaison du type Ge—O—P est donc probable [5].

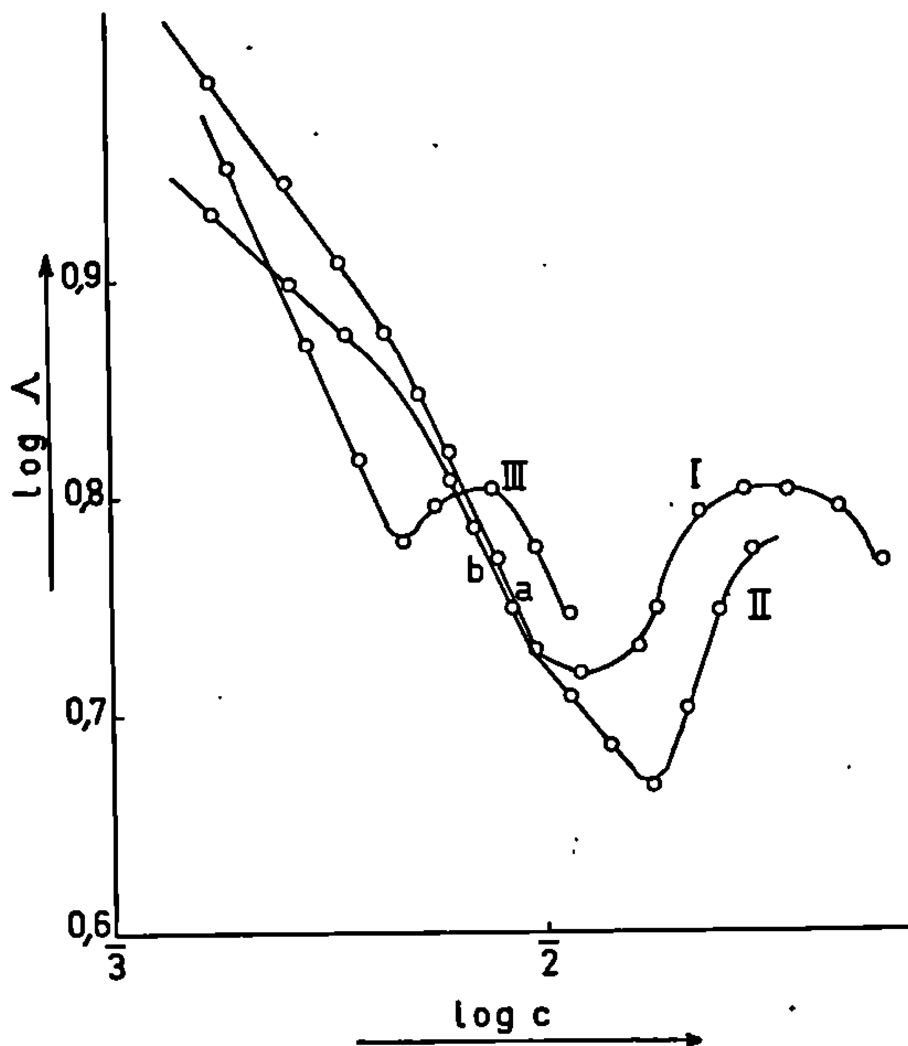


Fig. 1. — Variation de la conductivité molaire par addition de $GeCl_4$ en deux jours (I), en trois jours (II), et de VCl_4 (III) dans HMPT.

Étude conductimétrique dans le THF du couple $GeCl_4$/HMPT. — La difficulté d'interprétation des courbes I et II nous a conduit à étudier les associations possibles entre $GeCl_4$ et HMPT, en solution dans un solvant approprié. Nous avons choisi le tétrahydrofuranne qui est considéré comme inactif vis-à-vis de HMPT. La recherche réactionnelle organique dans HMPT se fait très souvent en présence de THF qui favorise

la solubilisation des produits de la réaction. Avec ce solvant, aucun précipité n'est apparu par addition de $GeCl_4$ avec HMPT, contrairement à ce qui est observé dans HMPT seulement.

Une première conductimétrie est entreprise en ajoutant $GeCl_4$ à une solution de HMPT dans le THF, $1,1.10^{-1}$ M ($\chi_{20°} = 0,032\ \mu\Omega^{-1}.cm^{-1}$). La courbe $\chi = f(C_{HMPT}/C_{GeCl_4})$ (*fig.* 2 *a*) manifeste deux parties rectilignes dont le prolongement marque une cassure en A, d'abscisse 2, ce qui caractérise le composé $GeCl_4$, 2 HMPT. La convexité très prononcée de

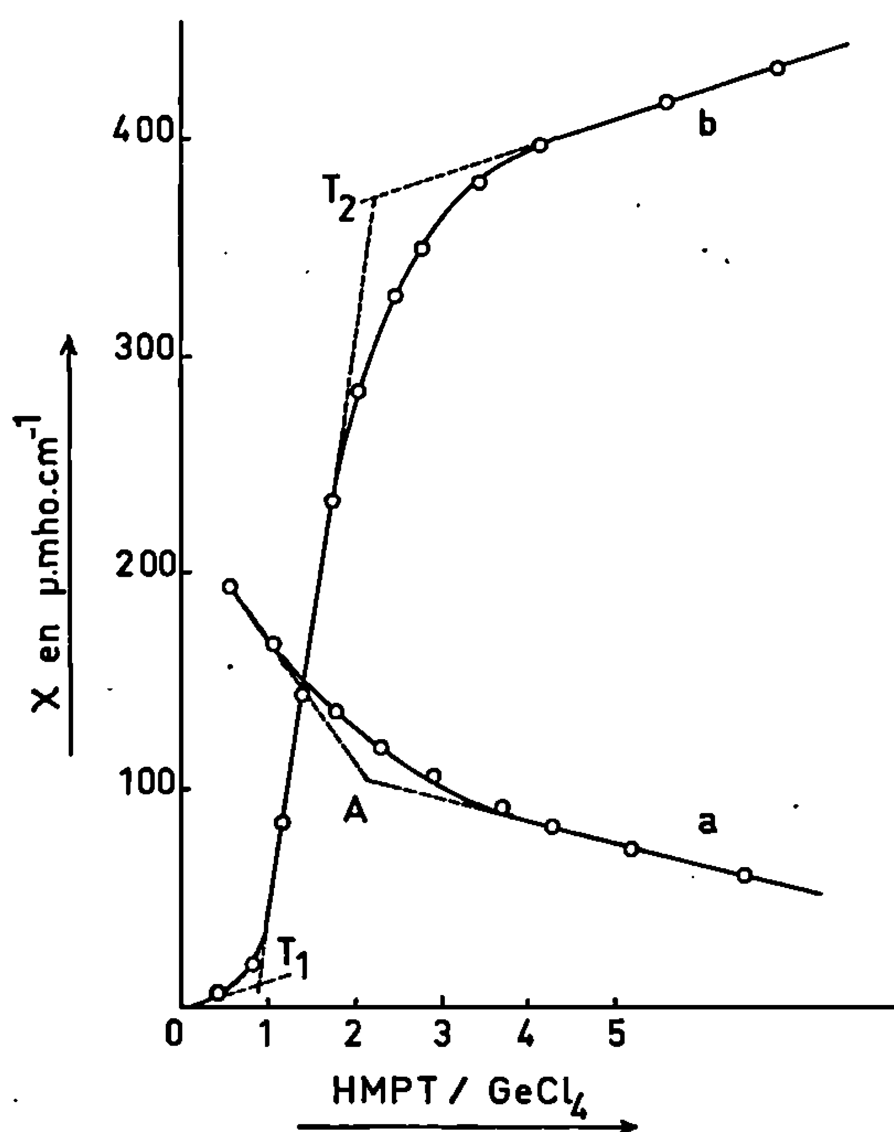


Fig. 2. — Variation de la conductivité spécifique de HMPT ou de $GeCl_4$ dans THF en fonction de l'addition respective de $GeCl_4$ (2 *a*) ou de HMPT (2 *b*).

la courbe est l'indice d'une dissociation avancée du complexe. Sa formation et sa dissociation s'accompagnent de la création d'espèces ioniques, car la conductivité spécifique varie de $0,032\ \mu\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à $190\ \mu\Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour une concentration molaire de $GeCl_4$ dans THF variant de 0 à 0,2 M.

Le mode opératoire inverse — addition de HMPT à une solution $6,28.10^{-2}$ M $GeCl_4$ dans THF — donne la figure 2 *b*. La courbe fait apparaître deux cassures T_1 et T_2 contrairement à la précédente. La première d'abscisse 1, est en faveur d'un composé équimoléculaire. La seconde correspond au composé détecté par le premier mode opératoire. Le faible décalage observé sur les abscisses est dû à l'erreur faite sur l'addition de HMPT (au 1/10 près). Les deux composés ainsi décelés, diffèrent par leur stabilité en solution, le composé 1-2 est de beaucoup le moins stable.

Une étude cryométrique est en cours en vue de préciser les phénomènes.

CONDUCTIMÉTRIE DE VCl_4. — VCl_4 est considéré comme un accepteur d'électrons ou d'ions Cl^- plus fort que $GeCl_4$. Une réactivité plus grande dans HMPT est donc possible. Les premiers résultats d'une étude en cours présentent une analogie certaine avec ceux obtenus pour $GeCl_4$ dans HMPT. La courbe $\log \Lambda = f(\log C)$ à 23°, pour une expérience de deux jours, rappelle celle qui correspond à $GeCl_4$ (*fig.* 1, III). Les mesures de conductibilité sont plus stables. Un minimum est encore observé mais pour une concentration plus faible. L'apparition de filaments bruns nous a conduit à rechercher, comme pour $GeCl_4$, s'il n'y avait pas union du soluté et du solvant. L'addition goutte à goutte de VCl_4 et HMPT dans le cyclohexane donne naissance à un précipité. Celui-ci, séparé, puis lavé à l'éther de pétrole, est séché sous vide. Le dosage du chlore, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, mené comme plus haut, conduit à la formule VCl_4, 2 HMPT. Une étude de ce composé dans THF sera entreprise.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) J. MARTIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 44.
(2) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.
(3) C. A. KRAUS et R. M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 21 et 3614; 58, 1936, p. 255.
(4) F. ARNOLD-LEGUILLON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2505.
(5) J. T. DONOGHUE, *Dissert. Abstr.*, 24, 1964, p. 3535.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Données cristallographiques sur les fluorures complexes hydratés de l'uranium* IV *et de zinc ou de manganèse.* Note (*) de

Mme **Pierrette Charpin**, M. **François Montoloy** et Mme **Martine Nierlich**, présentée par M. Francis Perrin.

Les résultats d'études sur monocristaux ont montré que les fluorures hydratés complexes d'uranium IV et de zinc ou de manganèse sont respectivement orthorhombique et monoclinique.

Ces fluorures ont été récemment obtenus par l'un de nous [1] en solution d'acide fluorhydrique à 40 %, sous forme de monocristaux de taille suffisante pour être étudiés par les techniques classiques de diffraction des rayons X.

1. UF_4, ZnF_2, 5 H_2O. — Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles dont l'axe de croissance est l'axe c d'un réseau orthorhombique. Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 14{,}34\,\text{Å}, \quad b = 15{,}72\,\text{Å}, \quad c = 8{,}05\,\text{Å}.$$

Les règles observées pour l'existence des réflexions sur les diagrammes de Weissenberg :

$$\begin{array}{lll} hkl: & h + k = 2n, & \\ ool: & (l = 2n), & \\ okl: & (k = 2n), & \\ hol: & (h = 2n), & l = 2n \end{array}$$

conduisent à deux groupes de symétrie indiscernable :

$$Cmc2_1 \quad \text{et} \quad Cmcm.$$

La densité calculée pour 8 molécules par maille (3,720) est en bon accord avec la densité mesurée (3,71 ± 0,02). Les diagrammes de poudre, exploitables jusqu'à un angle de diffraction de l'ordre de 25° pour la longueur d'onde du cuivre, ne permettent pas d'améliorer la précision sur les paramètres [2]. La succession des raies est donnée dans le tableau I.

2. UF_4, MnF_2, 3H_2O. — Les cristaux ont la forme d'aiguilles à base pseudo-hexagonale dont la symétrie est monoclinique, l'axe binaire se

TABLEAU I.

h k l.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	Int.
1 1 0	10,64	10,60	FF
2 0 0	7,17	7,17	F
0 2 1	5,62	5,62	f
1 3 0	4,92	4,917	F
3 1 0	4,56	4,576	mF
2 2 1	4,41	4,425	f
0 0 2	4,02	4,024	f
0 4 0	3,92	3,925	mF
1 1 2	3,76	3,763	m
4 0 0	3,58	3,586	m
0 2 2		3,582	
0 4 1	3,52	3,529	F
3 3 0		3,529	
2 0 2		3,511	
2 4 0	3,44	3,444	m
1 3 2	3,11	3,114	mf
1 5 0	3,07	3,068	f
4 2 1	3,028	3,023	m
3 1 2		3,021	
5 1 0	2,817	2,821	m
0 4 2		2,809	
5 1 1	2,652	2,665	F
3 5 0	2,621	2,625	F
0 6 0		2,616	
2 4 2		2,616	
4 2 2	2,520	2,534	f
2 6 0	2,445	2,457	f
1 5 2		2,439	
6 0 0	2,394	2,390	f
1 3 3	2,357	2,355	ff
3 1 3	2,311	2,314	f
5 1 2		2,311	
1 7 0	2,218	2,215	m
6 2 1	2,199	2,199	f
3 5 2		2,198	
1 7 1	2,138	2,136	m
3 3 3		2,136	
6 0 2	2,056	2,055	m
1 5 3	2,017	2,019	m
6 2 2	1,982	1,988	m
1 1 4		1,977	
5 1 3	1,944	1,944	m
7 3 0	1,912	1,908	ff
2 8 0	1,894	1,892	ff
3 5 3	1,876	1,876	ff
4 6 2	1,867	1,871	ff
3 1 4	1,846	1,842	ff
8 0 0	1,794	1,793	m

FF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; ff, très faible.

situant dans le plan de base. Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 12,37\,\text{Å},$$
$$b = 6,98\,\text{Å},$$
$$c = 8,06\,\text{Å},$$
$$\beta = 93^\circ 20.$$

Les conditions de réflexion observées :

$$hkl: \quad h + k = 2n,$$
$$hol: \quad (h = 2n), \qquad l = 2n,$$
$$oko: \quad (k = 2n)$$

sont celles du groupe C 2/*c*. La densité calculée pour 4 molécules par maille (4,398) est en bon accord avec la densité mesurée (4,41 ± 0,02).

Le diagramme Debye-Scherrer est donné dans le tableau II.

TABLEAU II.

h k l.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	Int.
1 1 0	6,10	6,08	F
1 1 1	4,77	4,79	mf
0 0 2	4,03	4,026	m
3 1 0	3,55	3,553	m
$\bar{2}$ 0 2	3,46	3,461	m
$\bar{1}$ 1 2	3,39	3,398	m
1 1 2	3,30	3,314	mF
$\bar{3}$ 1 1		3,304	
2 0 2		3,288	
0 2 1	3,19	3,202	f
3 1 1		3,189	
4 0 0	3,09	3,089	m
2 2 0	3,03	3,037	f
$\bar{3}$ 1 2	2,72	3,727	f
0 2 2	2,633	2,636	m
3 1 2	2,605	2,600	f
$\bar{4}$ 0 2	2,520	2,519	f
$\bar{2}$ 2 2	2,445	2,457	f
1 1 3		2,429	
2 2 2	2,395	2,393	mF
4 0 0		2,386	
4 2 0	2,318	2,313	m
1 3 0	2,277	2,286	f
5 1 1	2,206	2,206	m
$\bar{1}$ 3 1		2,205	
$\bar{5}$ 1 2	2,064	2,064	mf
6 0 0		2,059	
$\bar{4}$ 2 2	2,040	2,043	mf
$\bar{2}$ 2 3		2,039	
3 3 0	2,020	2,025	mf
5 1 2	1,970	1,971	m
4 2 2		1,970	
$\bar{2}$ 0 4	1,946	1,946	ff
$\bar{1}$ 1 4	1,927	1,926	f
1 1 4	1,893	1,894	mf
$\bar{6}$ 0 2	1,876	1,876	f
$\bar{3}$ 3 2	1,830	1,830	f
6 0 2	1,790	1,792	m
$\bar{3}$ 1 4		1,791	
$\bar{4}$ 2 3		1,791	
3 3 2		1,790	
6 2 0	1,771	1,773	f
$\bar{1}$ 3 3	1,747	1,749	f
$\bar{6}$ 2 1		1,749	
1 3 3	1,734	1,731	f
$\bar{4}$ 0 4		1,731	
3 1 4	1,713	1,714	ff
5 1 3		1,714	
6 2 1		1,714	
$\bar{2}$ 2 4	1,696	1,699	f
5 3 0		1,694	
2 2 4	1,659	1,657	f
2 4 1	1,647	1,648	f
5 3 1		1,645	
4 0 4		1,644	
0 4 2	1,605	1,601	f
$\bar{5}$ 3 2	1,583	1,583	ff
$\bar{1}$ 1 5	1,563	1,566	mf
$\bar{5}$ 1 4		1,564	
2 4 2	1,538	1,541	m
5 3 2		1,539	
4 4 0	1,519	1,519	f
$\bar{1}$ 3 4		1,518	
1 3 4	1,501	1,502	ff
$\bar{4}$ 4 1		1,500	
5 1 3	1,487	1,484	f
6 2 3	1,448	1,447	ff
$\bar{3}$ 3 4		1,447	
3 1 5	1,436	1,439	f
$\bar{2}$ 2 5		1,439	
$\bar{2}$ 4 3		1,433	

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) F. MONTOLOY et S. MARAVAL, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1309.

(2) M. TOURNARIE, *a. Actes du 4e Congrès international de Cybernétique*, Namur, 1964; *b. Actes du Colloque sur les Calculs cristallographiques*, Grenoble, 1965.

(Service de Documentation du C.E.A.,
B.P. no 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du dysprosium métallique par réduction de son oxyde à l'aide du thorium.* Note (*) de MM. **Gérard Schiffmacher** et **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen des possibilités thermodynamiques de réduction et des tensions de vapeur justifie l'emploi du thorium pour réduire les oxydes de terres rares. La préparation de dysprosium est ensuite décrite. La redistillation du métal obtenu, en présence de thorium, permet de le purifier, principalement en oxygène.

La préparation des métaux des terres rares se fait usuellement par réduction d'un de leurs composés.

Cette opération peut s'effectuer en phase condensée, par exemple : action du calcium sur un halogénure de terre rare, les possibilités de réduction sont alors déterminées par la variation d'enthalpie libre de la réaction. Les préparations par électrolyse s'effectuent également en milieu condensé.

Une autre voie classique, pour réaliser la réduction, consiste à éliminer au fur et à mesure le métal produit par distillation, les autres composés restant fixes. Les conditions opératoires sont alors choisies de manière à déplacer en permanence l'équilibre défini par les données thermodynamiques. Dans ces conditions, la réaction peut avoir lieu de façon complète. C'est la méthode employée pour la préparation des métaux de terres rares volatils (samarium, europium et ytterbium) par action du lanthane sur l'oxyde correspondant ([1]).

Nous avons essayé d'étendre cette méthode à l'élaboration d'autres métaux des terres rares et tout d'abord du dysprosium. Si l'on considère seulement les enthalpies de formation des oxydes (tableau I), il n'apparaît aucune possibilité de déplacement en phase condensée de l'oxyde de dysprosium, ni même de samarium par le lanthane ou le thorium.

C'est la grande différence entre les pressions de vapeur des métaux eux-mêmes (tableaux II et III) qui va permettre la production d'une vapeur métallique plus ou moins pure, ainsi que viennent de le montrer Kobisk et Grisham à Oak Ridge ([7]).

A ce point de vue, le thorium se présente comme très supérieur au lanthane pour l'élaboration du dysprosium.

Si nous considérons, en effet, la réaction (R étant le métal réducteur) :



$$\frac{1}{3}Ln_2O_3 + \frac{x}{y}R \rightarrow \frac{1}{y}R_xO_y + \frac{2}{3}Ln,$$

on peut déterminer à diverses températures la constante d'équilibre Kp d'après la relation

$$\Delta G_T = - RT \operatorname{Log} Kp, \quad \text{avec} \quad Kp = \frac{P_{Ln}^{\frac{2}{3}}}{P_R^{\frac{x}{y}}}.$$

Le tableau IV, établi d'après cette relation, donne la composition des phases vapeur en équilibre avec l'oxyde de dysprosium et les métaux réducteurs, lanthane et thorium.

TABLEAU I [(2), (3), (4)].

Valeur de ΔG^0_{fT} en kilocalories par atome d'oxygène.

T°K.	$\frac{1}{2} ZrO_2$.	$\frac{1}{2} ThO_2$.	$\frac{1}{3} La_2O_3$.	$\frac{1}{3} Sm_2O_3$.	$\frac{1}{3} Gd_2O_3$.	$\frac{1}{3} Dy_2O_3$.
1 600.......	—95,3	—110,8	—107,2	—110,9	—108,9	—111,8
1 800.......	—91,0	—106,4	—102,8	—106,5	—105,3	—107,3
2 000.......	—86,8	—101,8	— 97,2	— 99,2	— 98,9	—102,5

TABLEAU II [(5), (6)].

Pression de vapeur en torr.

T°K.	Th.	La.	Sm.	Gd.	Dy.	ThO_2.
1 600.......	$7,6.10^{-10}$	$3,6.10^{-5}$	60	$2,6.10^{-3}$	0,2	–
1 800.......	$7,6.10^{-8}$	$9,1.10^{-4}$	330	$4,6.10^{-2}$	2,2	9.10^{-10}
2 000.......	3.10^{-6}	$1,3.10^{-2}$	1250	$4,3.10^{-1}$	14,5	10^{-7}

TABLEAU III.

ΔG_T vaporisation en kilocalories.

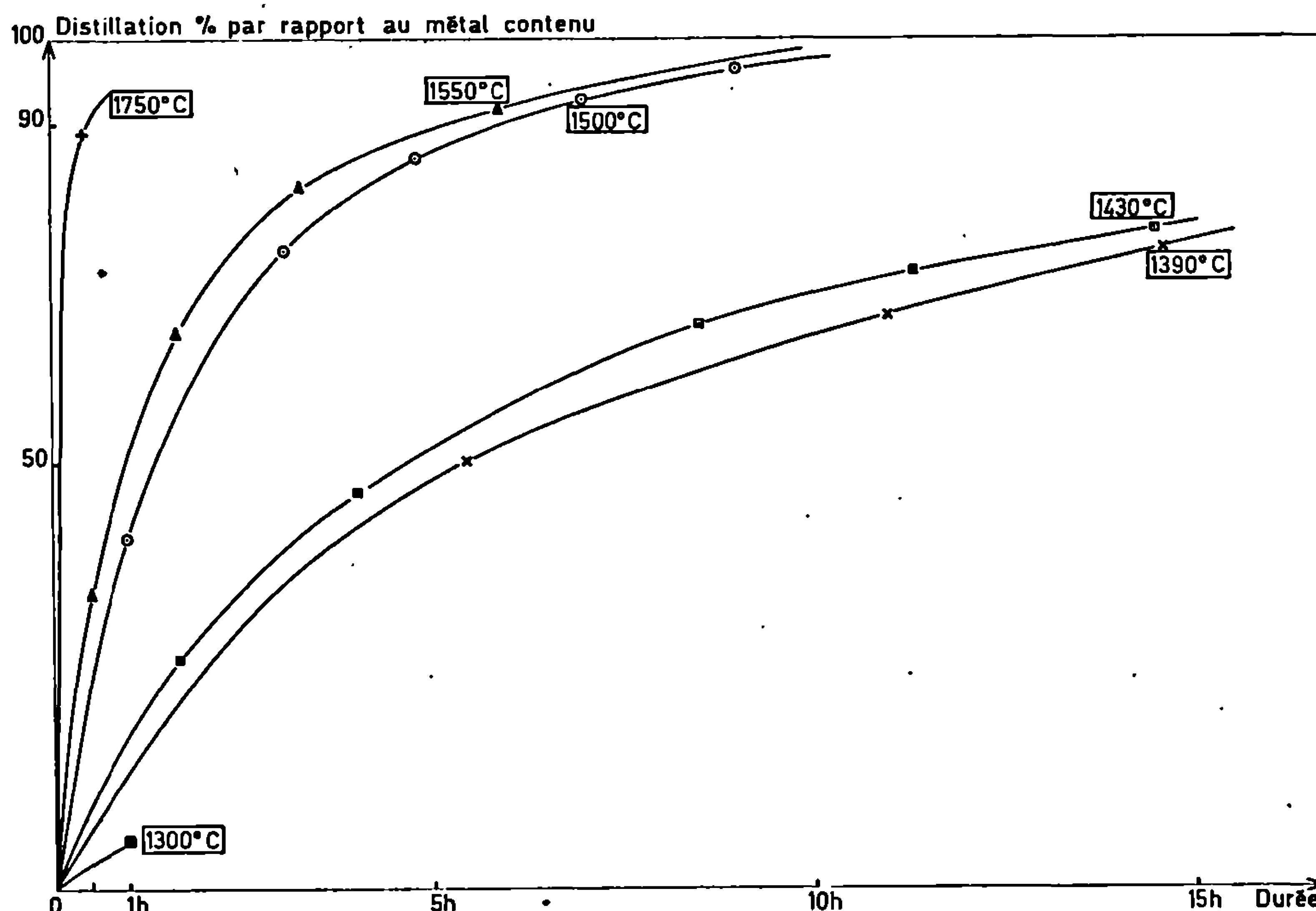
T°K.	Th.	La.	Sm.	Gd.	Dy.
1 600.........	88	53,7	6,7	35,2	25,4
1 800.........	82,6	48,4	1,8	30,1	21,1
2 000.........	77,2	43,1	–	25,0	15,8

TABLEAU IV.

	Réducteur Th.		Réducteur La.	
T°K.	P. équilibre, Dy en torr.	Teneur de la vapeur en Th.	P. équilibre, Dy en torr.	Teneur de la vapeur en La.
1 600.............	0,13	$6,10^{-9}$	0,03	10^{-3}
1 800.............	1,6	5.10^{-8}	0,32	3.10^{-3}
2 000.............	11,8	3.10^{-7}	2	10^{-2}

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Le mélange oxyde de dysprosium et copeaux de thorium (en excès de 50 % sur la stœchiométrie) est comprimé en pastille pour assurer le contact entre les réactifs et est placé dans un creuset de tantale. Le chauffage se fait dans un four à résistance interne

sous un vide de 10^{-5} torr. La température est mesurée par visée pyrométrique sur la pastille. Le distillat est recueilli sur une feuille de tantale. La figure donne les quantités distillées en fonction du temps et de la température. Le dysprosium distillé est récupéré par coulée dans une lingotière de cuivre refroidie, sous atmosphère d'argon. Chaque opération permet de préparer une dizaine de grammes de métal.



Le dosage du thorium a été fait par fluorescence X après oxydation du métal. Le dosage de l'oxygène a été fait par fusion réductrice sous courant d'argon par les laboratoires de l'I. R. S. I. D.

Le dysprosium métallique obtenu contient :

$$Th < 50.10^{-6},$$
$$O_2 = 550.10^{-6}.$$

Afin de réduire la teneur de ces impuretés, nous avons redistillé le dysprosium en présence de 10 % de thorium, pour fixer l'oxygène et éviter la formation de DyO volatil.

La redistillation a été faite à 1600°C dans le même appareil que celui qui avait servi à la préparation.

On obtient un métal très purifié :

$$\text{Th (indécelable)} = < 10.10^{-6},$$
$$O_2 = 70 \text{ à } 120.10^{-6}.$$

Le thorium paraît être un excellent désoxydant pour les métaux des terres rares.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) SPEDDING et DAANE, *J. of Metals*, 1954, p. 504.
(2) U. S. Bureau of Mines, Bull. 542, 1954.
(3) STULL et SINKE, *Therm. Prop. of Elem. A. C. S.* (Amer. Chem. Soc., 1956).
(4) AMES, WALSH et WHITE, *J. Phys. Chem.*, 71, n° 8, 1967, p. 2707.
(5) DARNELL, COLLUM et MILNE, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 341.
(6) SAVITSKII, TEREKHOVA et NAUMKIM, *Soviet. Phys. Usp.*, 6, n° 1, 1963, p. 123.
(7) KOBISK et GRISHAM, 7e R. E. Conf. (novembre 1968).

(*Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand*, 92-*Bellevue*, *Hauts-de-Seine*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude chimique et structurale des niobates de lanthanides* MNb_5O_{14}. Note (*) de M. **Daniel Bodiot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouvel oxyde double $NdNb_5O_{14}$ est préparé et identifié. Ce composé se dissocie thermiquement à 1080°C en Nb_2O_5 et $NdNb_3O_9$.

Des monocristaux de $LaNb_5O_{14}$ sont obtenus et étudiés par diffraction X. Les diagrammes de Weissenberg et de précession conduisent au groupe d'espace orthorhombique C_{2v}^9. Les spectres des composés $CeNb_5O_{14}$, $PrNb_5O_{14}$ et $NdNb_5O_{14}$ sont indexés par analogie dans le même système cristallin.

La préparation des composés MNb_5O_{14} pour M = La, Ce, Pr, a été précédemment décrite [(1), (2)], par union des deux oxydes générateurs dans le mélange stœchiométrique $5Nb_2O_5 + M_2O_3$, à 1000°C pendant 12 h.

1. Un composé nouveau, $NdNb_5O_{14}$, est obtenu, mais beaucoup plus difficilement, puisqu'il faut maintenir le mélange $5Nb_2O_5 + Nd_2O_3$ à 1000°C pendant deux semaines pour l'obtenir en phase pure. Son spectre Debye-Sherrer est très semblable à celui des composés MNb_5O_{14} déjà connus (3). Il subit une décomposition dans l'état solide, analogue à celles déjà rencontrées pour $CeNb_5O_{14}$ à 1180°C et $PrNb_5O_{14}$ à 1120°C, mais à température plus basse :



$$NdNb_5O_{14} \rightleftharpoons Nb_2O_5 + NdNb_3O_9.$$

Cette réaction n'est pas décelable à l'analyse thermique différentielle. Des trempes effectuées entre 1000 et 1100°C, suivies de contrôles radiocristallographiques, permettent de fixer la température de décomposition aux environs de 1080°C. Comme pour les composés correspondants du cérium et du praséodyme, la réaction inverse est possible, mais très lente; le mélange $Nb_2O_5 + NdNb_3O_9$ doit être maintenu à 1000°C pendant 15 jours pour obtenir $NdNb_5O_{14}$ pur.

Le composé $LaNb_5O_{14}$ étant à fusion congruente (1310°C), on constate donc une diminution de la stabilité thermique des composés MNb_5O_{14} de M = La à M = Nd. Le mélange $5Nb_2O_5 + Sm_2O_3$ conduit toujours, dans nos conditions expérimentales, à un excès de Nb_2O_5 à côté de $SmNbO_4$.

2. $LaNb_5O_{14}$ peut être obtenu en monocristaux par refroidissement très lent, dans l'air, du composé porté au-dessus de son point de fusion. Les cristaux sont jaunes, transparents, de forme plate et très allongée.

Les données cristallographiques de $LaNb_5O_{14}$ résultent de l'étude de la diffraction des rayons X au moyen d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession. Les diagrammes obtenus conduisent au groupe d'espace orthorhombique C_{2v}^9.

TABLEAU I.

	a.	*b*.	*c*.	d_{mes}.	Z.
$LaNb_5O_{14}$	20,12	12,42	7,74	5,53	8
$CeNb_5O_{14}$	20,04	12,41	7,73	5,72	8
$PrNb_5O_{14}$	19,99	12,42	7,70	5,70	8
$NdNb_5O_{14}$	19,92	12,42	7,69	5,72	8

Les diagrammes de poudre des trois autres composés $CeNb_5O_{14}$, $PrNb_5O_{14}$ et $NdNb_5O_{14}$, tous très semblables à celui de $LaNb_5O_{14}$, peuvent également s'indexer dans le même système cristallin. Les paramètres de tous ces composés sont rassemblés dans le tableau I.

La densité pienométrique de chacun de ces composés, mesurée à 0°C, conduit dans tous les cas à huit motifs MNb_5O_{14} par maille, en accord avec le groupe d'espace déterminé.

Le spectre de diffraction X, indexé, du composé nouveau $NdNb_5O_{14}$ est donné au tableau II.

TABLEAU II.

d_{obs}.	d_{calc}.	Intensité.	Indices.
10,02	9,96	f	2 0 0
6,22	6,21	ttf	0 2 0
5,27	5,27	tf	2 2 0
3,849	3,845	F	0 0 2
3,587	3,587	m	2 0 2
3,346	3,353	f	5 2 0
3,268	3,269	m	0 2 2
3,104	3,105	TF	0 4 0
3,067	3,068	tf	1 4 0
3,042	3,043	tf	4 0 2
2,933	2,928 2,933	TF	6 2 0 3 2 2
2,815	2,813 2,817	f	3 4 0 0 3 2
2,738	2,733	m	4 2 2
2,527	2,527	ttf	5 2 2
2,516	2,513	ttf	6 0 2
2,418	2,416	ttf	0 4 2
2,399	2,398	ttf	1 4 2
2,347	2,347	f	2 4 2
2,331	2,329	f	6 2 2
2,171	2,173	f	4 4 2
2,085	2,085	f	8 0 2
2,025	2,013	f	9 2 1
1,975	1,981	ttf	8 2 2
1,922	1,922	mF	0 0 4

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) A. CHRÉTIEN et D. BODIOT, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 882.
(2) DYER et WHITE, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63, 1964, p. 301.
(3) D. BODIOT, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 569.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractères cristallographiques des solutions solides* $Sr_3[U_xW_{1-x}Fe_2]O_9$. Note (*) de MM. **François Sevèque, Albert-José Dianoux** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des solutions solides $Sr_3[U_xW_{1-x}Fe_2]O_9$ met en évidence le passage pour x voisin de 0,52 d'une phase ordonnée type $Sr_3UFe_2O_9$ à une phase non ordonnée type $Sr_3WFe_2O_9$. La disparition de l'ordre cristallographique s'accompagne de la disparition de l'aimantation spontanée.

L'étude de la substitution de l'uranium par d'autres éléments dans les oxydes mixtes à structure perowskite nous a amenés à étudier la substitution de l'uranium par du tungstène dans l'oxyde mixte $Sr_3UFe_2O_9$ [(1), (2)]. On sait en effet que les deux phases limites de la solution solide présentent la particularité d'être l'une ordonnée ($x = 1$) et l'autre non ordonnée ($x = 0$) (3). Nous avons examiné comment se faisait le passage d'un état ordonné à un état désordonné en étudiant les solutions solides $Sr_3[U_xW_{1-x}Fe_2]O_9$.

Nous avons préparé différents termes de la solution solide en faisant varier la composition x de 0,1 en 0,1. Tous les recuits sont réalisés à l'air, à une température de 1300°C. Deux méthodes de préparation par recuit dans l'état solide ont été envisagées; la première par mélange des oxydes mixtes $Sr_3UFe_2O_9$ et $Sr_3WFe_2O_9$ préalablement formés, la seconde par synthèse directe entre WO_3, U_3O_8, Fe_2O_3 et $SrCO_3$ mélangés en proportions calculées. A la suite du dernier recuit les échantillons sont retirés du four de recuit et refroidis à l'air de leur température de formation à la température ambiante.

Le contrôle aux rayons X des phases obtenues montre qu'elles sont exemptes d'impuretés tout au moins dans la limite de sensibilité de la diffraction; on peut estimer la pureté minimale de ces phases à 99,5 %.

L'indexation de ces phases montre qu'elles sont cubiques; pour x compris entre 0 et 0,50 ($0 < x \leq 0,50$) tous les plans apparus sur les enregistrements peuvent s'indexer sur la base d'une maille cubique de paramètre de l'ordre de 4 Å; par contre, pour x compris entre 0,54 et 1 ($0,54 \leq x < 1$) l'apparition des raies de surstructures nous a obligés à doubler le paramètre de maille; c'est ce qui explique les valeurs très différentes reportées dans le tableau.

Notre étude montre que dans les conditions de préparation décrites précédemment, l'ordre cristallographique disparaît pour x compris entre 0,50 et 0,54. Cependant un travail complémentaire en cours de réalisation a été entrepris pour déterminer si la zone de disparition de l'ordre n'était pas influencée par la vitesse de refroidissement.

TABLEAU.

x.	a.	x.	a.
1,0	(8,066 ± 0,004) Å	0,50	(3,990 ± 0,002) Å
0,9	(8,050 ± 0,004) »	0,40	(3,980 ± 0,002) »
0,8	(8,033 ± 0,004) »	0,30	(3,970 ± 0,002) »
0,7	(8,016 ± 0,004) »	0,20	(3,961 ± 0,002) »
0,6	(7,996 ± 0,004) »	0,10	(3,951 ± 0,002) »
0,54	(7,986 ± 0,004) »	0 (*)	(3,942 ± 0,002) »

(*) Valeur extrapolée.

Ce phénomène de disparition de l'ordre cristallographique semble étroitement associé à la disparition de l'aimantation spontanée; nous avons en effet remarqué que toutes les phases présentant un ordre cristallographique sont attirables à l'aimant au-dessus de la température ambiante, alors qu'aucune aimantation spontanée même à la température d'ébullition de l'azote liquide n'a pu être décelée pour les phases ne présentant pas d'ordre cristallographique. Cette observation pourrait s'interpréter en admettant l'existence du ferrimagnétisme.

Nous nous proposons de développer l'étude magnétique de ces phases et de remplacer le tungstène et le strontium par d'autres éléments.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) J. BERTHON, C. ROPARS, J. C. BERNIER et P. POIX, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1304.

(2) J. BERTHON, C. ROPARS, J. C. BERNIER et P. POIX, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 377-382.

(3) G. BLASS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 993-1003.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,* Bâtiment 420, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* V^{III}-O-X (X = Cl, Br, I) : *Préparation de monocristaux et structure de* VOBr. Note (*) de Mme **Claire Levayer** et M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxybromure VOBr a été obtenu par réaction entre VBr_3 et l'anhydride arsénieux, et caractérisé pour la première fois par voie radiocristallographique. Des monocristaux se forment selon un processus de « transport » et permettent une étude structurale. VOBr cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 3{,}77_5$ Å; $b = 3{,}38_0$ Å; $c = 8{,}42_5$ Å. La maille élémentaire contient deux motifs VOBr. Le groupe d'espace est D_{2h}^{13}. Les coordonnées atomiques réduites ont été calculées. La structure de l'oxychlorure VOCl a été par ailleurs précisée.

Un oxybromure de vanadium VOBr a été signalé par Ruff et Lickfett (1) comme terme intermédiaire dans le processus de dégradation thermique de $VOBr_3$. Cependant ces auteurs ne soumettaient le produit obtenu à aucune étude chimique ou structurale.

Nous avons préparé l'oxybromure VOBr par réaction entre VBr_3 et divers oxydes. Le meilleur résultat est obtenu dans le cas de l'anhydride arsénieux. L'interaction entre un excès de bromure et As_2O_3, réalisée en tube scellé à 400°C pendant 6 jours, mène alors à un oxybromure VOBr obtenu très pur et se présentant sous forme de petits cristaux violets. L'excès de bromure VBr_3 assure une bonne cristallisation selon un processus de « transport » et évite que l'interaction ne se poursuive jusqu'au stade V_2O_3; il peut être aisément éliminé par une série de trois lavages à la diméthylformamide.

VOBr est hygroscopique; il se décompose au-delà de 350°C sous vide, en menant à V_2O_3 et VBr_3. Ce seuil peu élevé de décomposition thermique, conjugué à la stabilité de V_2O_3, explique l'échec des tentatives antérieures d'obtention de VOBr par transposition de la méthode utilisée par Schäfer pour VOCl (2) : interaction directe entre l'halogénure et l'oxyde.

Les monocristaux obtenus ont facilité l'étude structurale. La reconnaissance des éléments de symétrie, faite sur des diagrammes de Laue par transmission, permet de caractériser une maille orthorhombique. Des clichés de Bragg effectués selon l'axe de croissance, conjugués avec des diagrammes de précession de Buerger, conduisent ensuite aux trois paramètres. Après affinage par indexation des spectres de poudre, les valeurs de ces trois paramètres sont :

$$a = 3{,}775 \pm 0{,}004\ \text{Å}; \quad b = 3{,}380 \pm 0{,}004\ \text{Å}; \quad c = 8{,}425 \pm 0{,}007\ \text{Å}.$$

Le tableau I rassemble les distances réticulaires observées et les indices de Miller correspondants.

TABLEAU.

VOBr ($a = 3{,}77_5$; $b = 3{,}38_0$; $c = 8{,}42_5$).

h k l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{mes.}$
0 0 1	8,43	8,42	37
0 0 2	4,22	4,21	7
1 0 1	3,44	3,44	100
0 1 1	3,140	3,137	13
0 0 3	2,807	2,808	29
0 1 2	2,638	2,636	83
1 1 0	2,516	2,518	7
1 1 1	2,413	2,413	24
—	—	—	—
0 1 3	2,160	2,160	25
0 0 4	2,104	2,106	11
2 0 0 / 1 1 3	1,880	1,887 / 1,875	41
1 0 4	1,839	1,839	14
0 1 4	1,787	1,787	6
0 2 0	1 689	1,690	15
0 2 2	1,567	1,568	<5
2 1 2	1,537	1,535	16
1 2 1	1,519	1,517	11
0 2 3	1,451	1,448	5
2 1 3	1,422	1 421	5
2 2 0	1,261	1,259	7
1 1 6	1,228	1,226	6

VOCl ($a = 3{,}77$; $b = 3{,}30$; $c = 7{,}91$).

h k l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{mes.}$
0 0 1	7,95	7,91	100
1 0 1	3,40	3,41	41
0 0 3	2,63	2,63	5
0 1 2	2,53	2,53	44
1 1 1	2,36	2,37	11,5
0 1 3	2,05	2,05	7
0 0 4	1,974	1,977	8
2 0 0	1,883	1,890	6
2 0 1	1,832	1,838	5
1 1 3	1,804	1,808	8
1 0 4	1,751	1,752	<5
0 2 0	1,646	1,650	8
0 0 5	1,581	1,582	6
2 1 2	1,510	1,514	6
1 2 1	1,482	1,485	6
1 0 5	1,456	1,459	6
2 1 3	1,390	1,392	<5
2 0 4	1,364	1,366	<5
0 2 4	1,267	1,266	<5
2 2 1	1,223	1,226	<5
2 0 5	1,215	1,215	<5
3 1 1	1,161	1,161	<5
—	—	—	—

L'examen des indices de Miller attribués permet de dégager les règles suivantes : les raies d'indices h, k, o, n'apparaissent que si la somme $h+k$ est paire; les raies h, o, o et o, k, o n'existent respectivement que si $h=2n$ et $k=2n$. Ces conditions sont caractéristiques du groupe d'espace $Pmmn = D_{2h}^{13}$ [3]. La densité mesurée par voie pyenométrique ($d=4{,}04$) implique deux motifs VOBr par maille élémentaire ($d_{calc} = 4{,}53$). Dans le groupe de symétrie D_{2h}^{13}, pour qu'un atome n'ait qu'un seul homologue, il doit occuper l'une des deux positions suivantes :

2 (a) : 1/4, 1/4, z d'homologue 3/4, 3/4, $\bar{z}$;

2 (b) : 1/4, 3/4, z d'homologue 3/4, 1/4, $\bar{z}$.

Pour déterminer la position des atomes, nous avons conjugué une étude géométrique à une étude comparative des intensités observées et calculées.

L'accord le plus satisfaisant est obtenu avec :

2 V en 2 (a) avec $z=0{,}104$;

2 Br en 2 (b) avec $z=0{,}328$;

2 O en 2 (b) avec $z=0{,}963$.

Le coefficient de reliabilité $R = \sum |KF_o - K'F_c| / \sum KF_o$ est alors égal à 0,088.

La structure peut se décrire comme construite sur des feuillets métal oxygène, séparés par des couches d'halogène (*fig.* 1). Ehrlich et Seifert [4],

Carley et Roddy ([5]), à partir de spectres de poudre uniquement, ont suggéré pour VOCl une structure de ce type et avancé également le groupe d'espace D_{2h}^{13}. En reprenant pour VOCl la totalité de l'étude faite dans le cas de VOBr (y compris la méthode de préparation), nous avons pu préciser

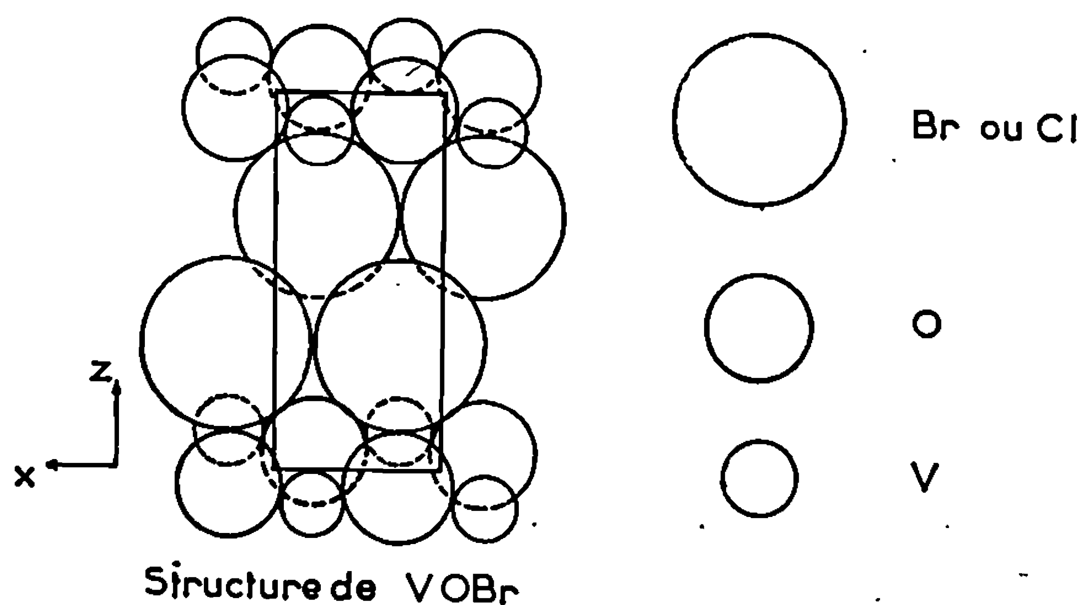


Fig. 1.

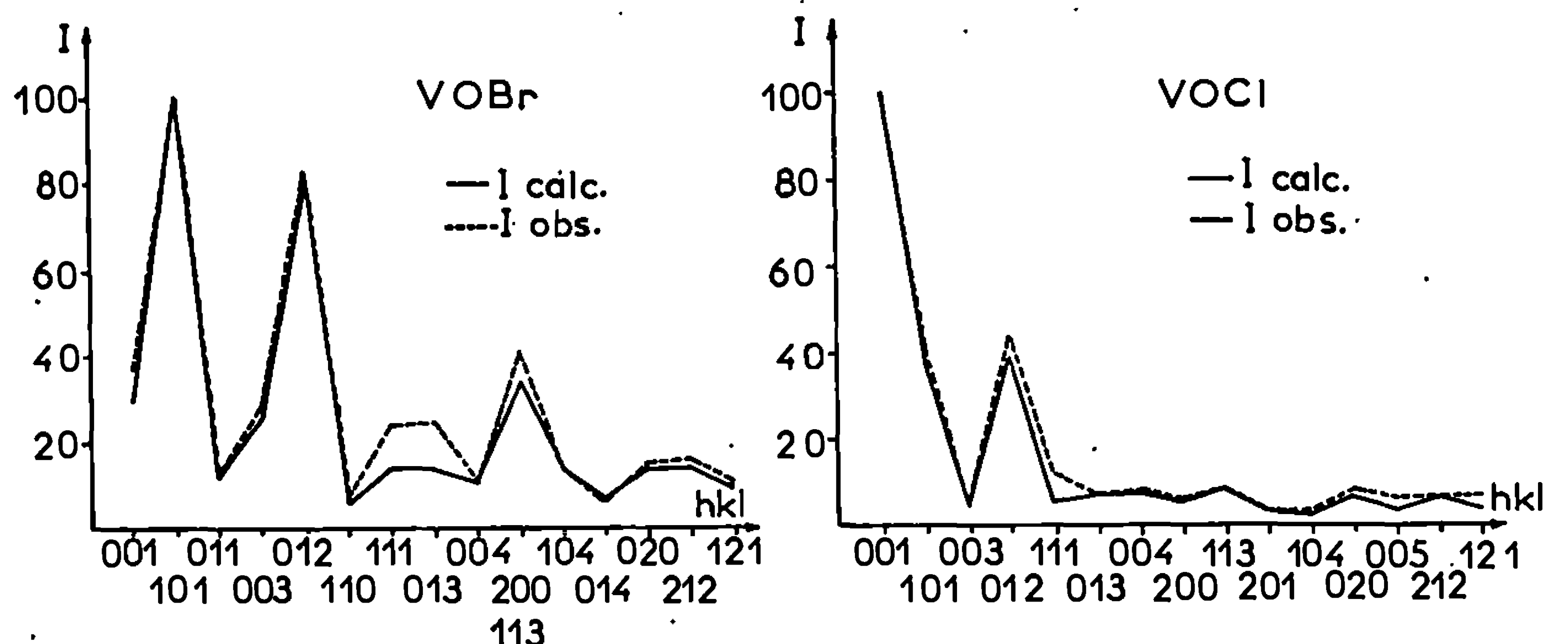


Fig. 2.

le spectre de poudre, donner aux intensités des raies des valeurs fort différentes de celles avancées par Carley et Roddy (tableau) et calculer les coordonnées atomiques réduites. Le groupe d'espace est D_{2h}^{13} avec deux motifs VOCl par maille élémentaire et les positions atomiques les plus satisfaisantes correspondent à :

2 V en 2 (*a*) avec $z = 0{,}111$;
2 Cl en 2 (*b*) avec $z = 0{,}335$;
2 O en 2 (*b*) avec $z = 0{,}960$.

Le coefficient de reliabilité est alors égal à 0,094. La figure 2 rend compte des intensités calculées et observées en fonction des différents plans réticulaires pour VOCl et pour VOBr.

L'augmentation du paramètre *c* lorsqu'on passe de VOCl à VOBr (8,42 Å au lieu de 7,91 Å) correspond bien au remplacement du chlore par le brome

dans deux couches halogénées. Par contre, les paramètres a et b sont très peu affectés par la substitution du brome au chlore ($a = 3{,}775$ Å pour VOBr et $a = 3{,}77$ Å pour VOCl; $b = 3{,}380$ Å pour VOBr et $b = 3{,}30$ Å pour VOCl). Ceci met en relief la rigidité des couches vanadium-oxygène.

Les tentatives de transposition de la méthode utilisée pour VOBr en vue de l'obtention d'un oxyiodure VOI, n'ont jusqu'à présent donné aucun résultat.

VOBr et VOCl appartiennent au type général des oxyhalogénures MOX à coordinence cationique octaédrique. Le vanadium a six plus proches voisins (quatre oxygène et deux halogène). L'oxygène et l'halogène ont respectivement quatre et deux voisins métalliques.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) O. RUFF et H. LICKFETT, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 44, 1911, p. 2534.
(2) H. SCHAFER et F. WARTENPFUHL, *J. Less. Common Metals*, 3, 1961, p. 29.
(3) *Tables internationales de radiocristallographie*, I, 1965, p. 48.
(4) P. EHRLICH et H. J. SEIFERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 301, 1959, p. 282.
(5) R. E. MC CARLEY et J. W. RODDY, *J. inorg. Nuclear chem.*, 15, 1960, p. 293.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une combinaison réticulaire de formule* $K_8H_2(AsO_4)_2As_2O_7$. Note (*) de MM. **Gérard Brun**, **Bernard Peltriaux** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le thermolyse de K_2HAsO_4 se fait en deux étapes. Il se forme d'abord la combinaison $K_4As_2O_7$, $2\,K_2HAsO_4$ ou $K_8H_2(AsO_4)_2As_2O_7$, qui se décompose en donnant du pyroarséniate neutre. Cette combinaison peut être isolée aussi par hydrolyse de $K_4As_2O_7$. Elle est caractérisée par radiocristallographie et par spectrographie infrarouge.

C. Duc Mauge ([1]) et Selva ([2]) ont signalé que la pyrolyse de l'orthoarséniate monoacide K_2HAsO_4 qui donne finalement du pyroarséniate neutre $K_4As_2O_7$ se fait en deux étapes. Au cours d'une première étape il se formerait une combinaison intermédiaire de formule globale $K_8H_2As_4O_{15}$ et de nature assez mal définie.

Nous avons repris l'étude de cette pyrolyse à la lumière des résultats obtenus pour le phosphate de potassium K_2HPO_4 [([3]), ([4])] par thermogravimétrie, analyse radiocristallographique et spectrographie infrarouge. Le sel de départ est l'hydrate K_2HAsO_4, $3H_2O$. Pour repérer les étapes de la déshydratation et les distinguer des différents processus de condensation de l'orthoarséniate, il est nécessaire d'utiliser, soit des régimes isothermes successifs, soit des vitesses de chauffe très lentes (environ 5°C/h). Une étude préalable nous a permis d'établir les deux équilibres de déshydratation suivants :



$$K_2HAsO_4,\ 3H_2O \rightleftharpoons K_2HAsO_4,\ H_2O + 2H_2O + \Delta H_1,$$



$$K_2HAsO_4,\ H_2O \rightleftharpoons K_2HAsO_4 + H_2O + \Delta H_2.$$

Les enthalpies d'hydratation ayant respectivement pour chacune de ces réactions les valeurs :

$$(\Delta H_1)_{303}^{323} = -14\,000 \text{ cal/mole},$$

$$(\Delta H_2)_{293}^{333} = -12\,000 \text{ cal/mole}.$$

La thermogravimétrie de l'arséniate anhydre K_2HAsO_4 obtenu au terme de ces réactions, donne des résultats nets. La figure 1 schématise une des courbes obtenues. Les deux paliers de poids constant extrêmes correspondent respectivement à l'orthoarséniate K_2HAsO_4 jusque vers 150°C et au pyroarséniate $K_4As_2O_7$ au-dessus de 320°C. A mi-chemin s'amorce vers 200°C un palier intermédiaire dû à la formation d'une combinaison. Cette dernière perd un peu d'eau à mesure que la température s'élève mais sa décomposition proprement dite n'intervient qu'au-dessus de 280°C.

A chacune des deux étapes, conduisant pour la première à la formation de la combinaison intermédiaire, pour la deuxième au pyroarséniate, correspond la perte d'une moitié de l'eau de constitution de l'orthoarséniate K_2HAsO_4.

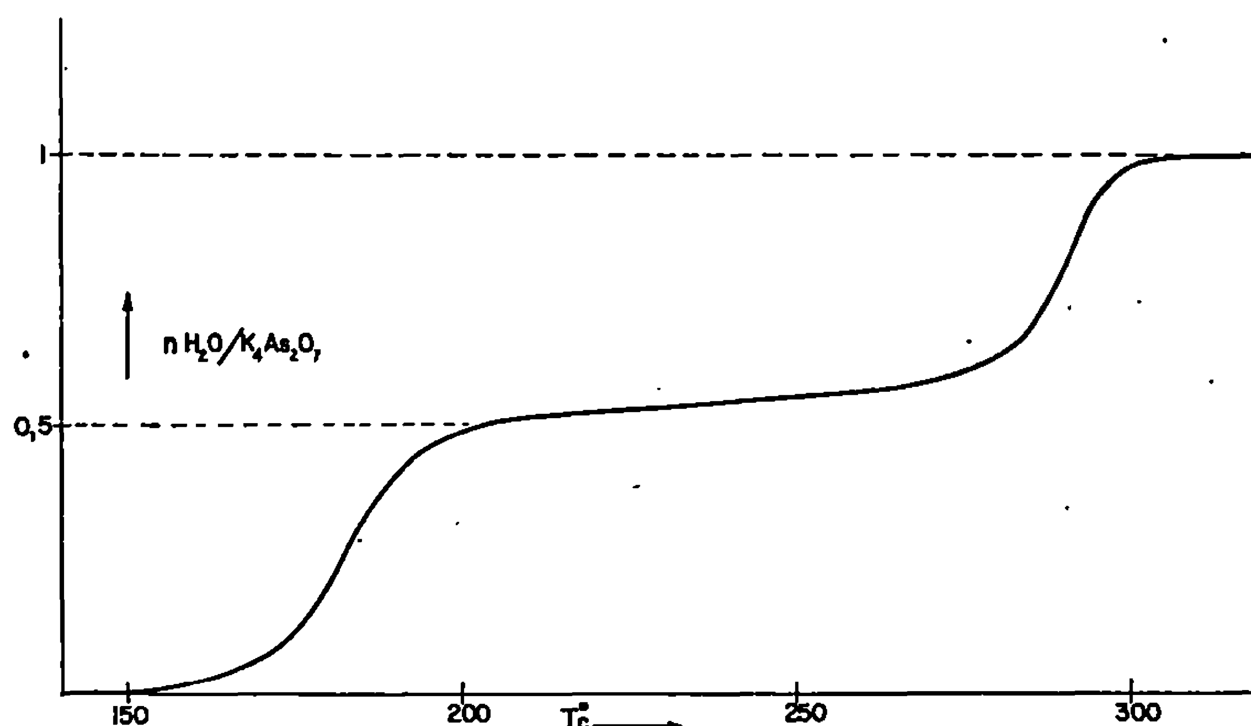


Fig. 1. — Courbe de thermopesée de K_2HAsO_4. Vitesse de chauffe : 5°C/h.

Cette combinaison peut également être obtenue à 60°C sous vide en partant, soit du trihydrate K_2HAsO_4, $3H_2O$, soit du sel anhydre. Avec le trihydrate, réactions de déshydratation et de condensation se poursuivent lentement mais de façon continue.

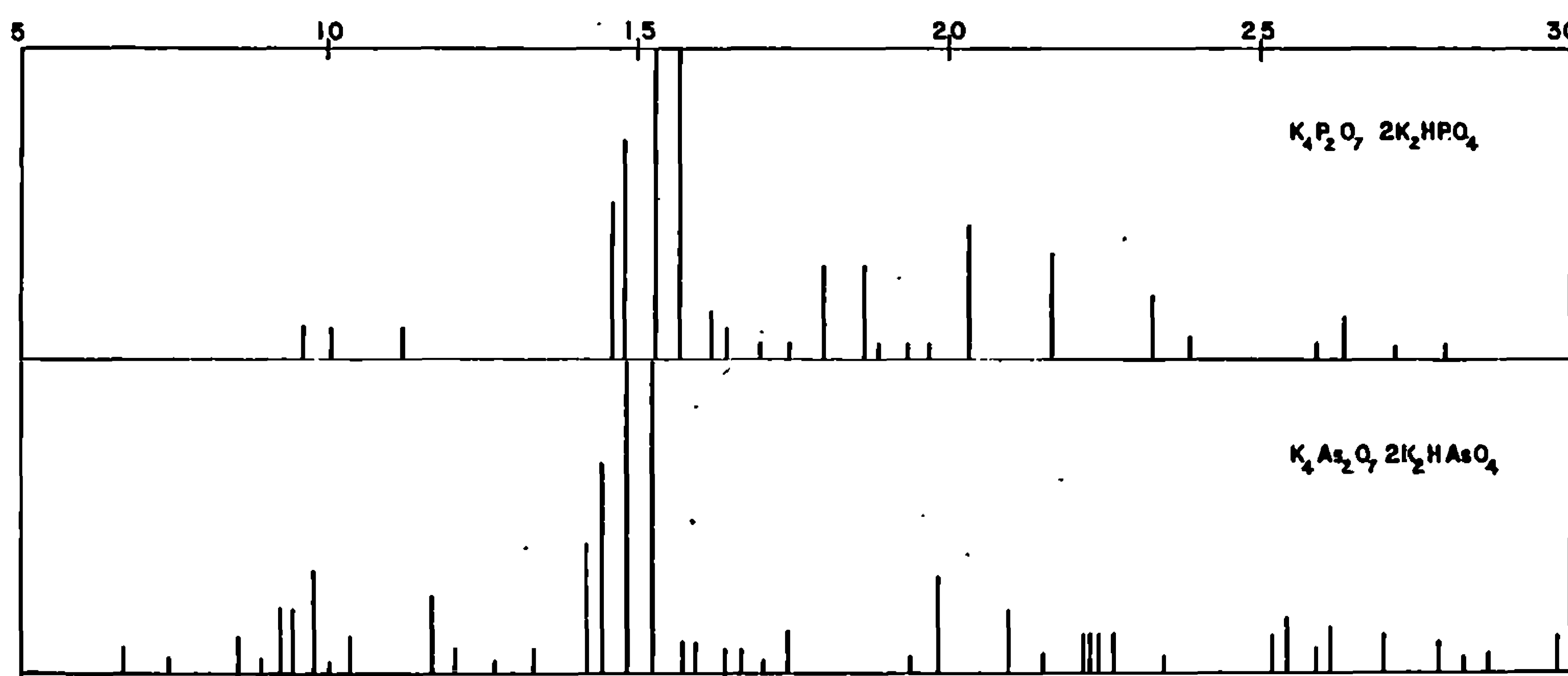


Fig. 2. — Diagrammes Debye-Scherrer. Rayonnement CuK_α.
Angles de Bragg en degrés.

L'examen aux rayons X de cette combinaison révèle une phase cristalline nouvelle, distincte des arséniates connus. La figure 2 où sont représentés schématiquement les diagrammes Debye-Scherrer de la combinaison $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ et du produit intermédiaire

obtenu montre qu'il s'agit vraisemblablement de structures isomorphes.

Les spectres infrarouges obtenus avec les mêmes échantillons solides ont été comparés à ceux des arséniates $K_4As_2O_7$ et K_2HAsO_4 et du mélange de ces deux sels (*fig.* 3). On y trouve les bandes caractéristiques des ions orthoarséniate et pyroarséniate avec des glissements de fréquences

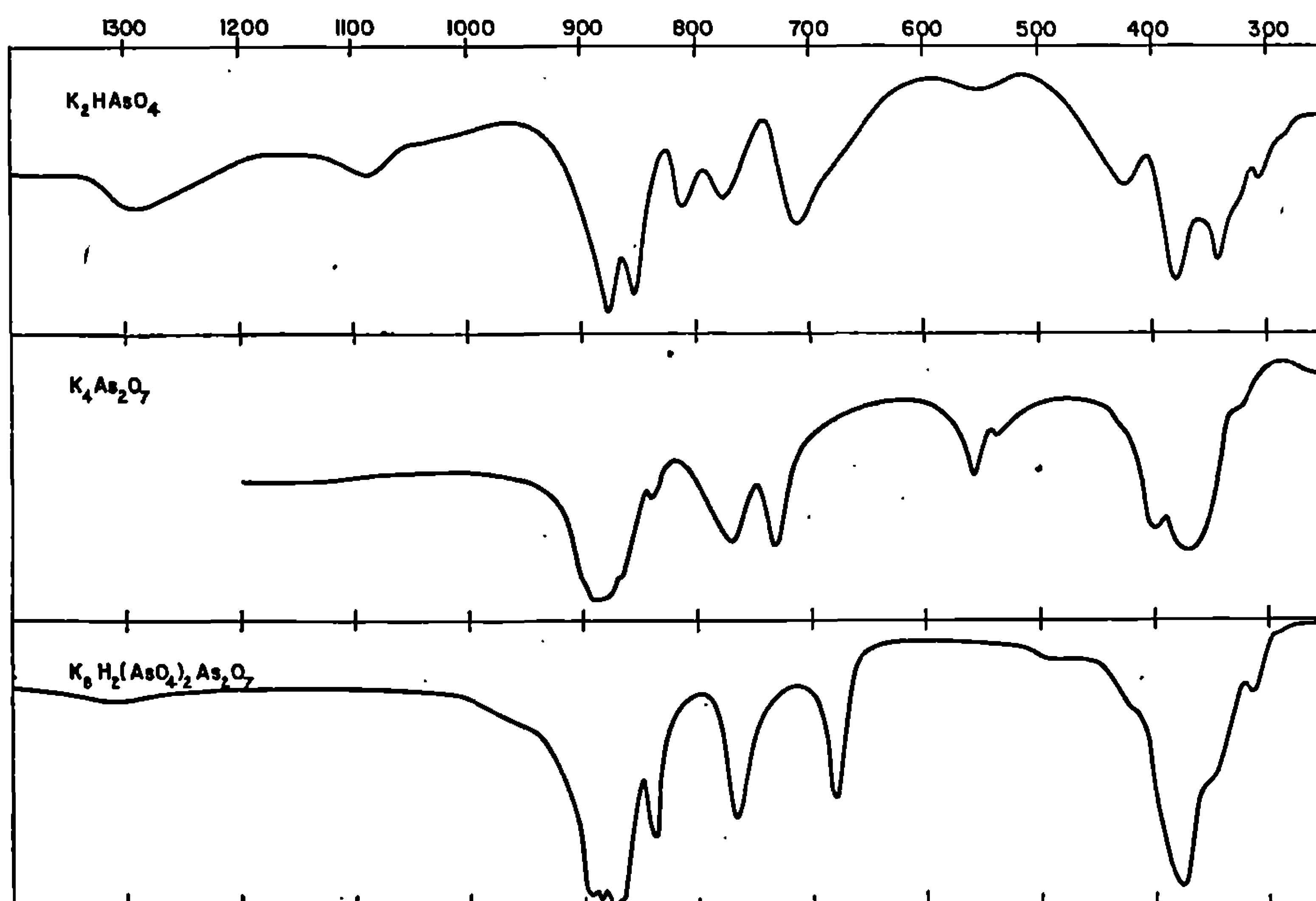
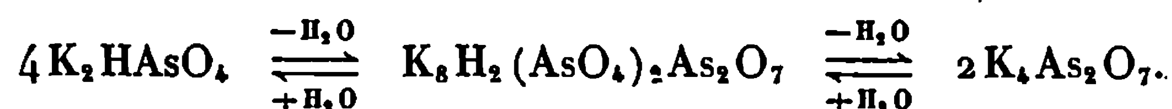


Fig. 3. — Spectres infrarouges.
Fréquences en cm^{-1}.

en tous points semblables à ceux que nous avons déjà notés pour la combinaison $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$.

Le produit intermédiaire a donc pour formule $K_4As_2O_7$, $2\,K_2HAsO_4$ ou $K_8H_2(AsO_4)_2As_2O_7$. Il se forme par thermolyse de l'orthoarséniate K_2HAsO_4 ou de ses hydrates. Il s'obtient aussi par hydrolyse du pyroarséniate $K_4As_2O_7$. Cette hydrolyse est spontanée à l'air à la température du laboratoire; sous une tension de vapeur trop élevée, elle se poursuit jusqu'à l'orthoarséniate. L'ensemble des réactions étudiées peut être résumé par le schéma



$$4\,K_2HAsO_4 \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} K_8H_2(AsO_4)_2As_2O_7 \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} 2\,K_4As_2O_7.$$

Dans des conditions comparables, le composé $K_8H_2(AsO_4)_2As_2O_7$ a un domaine d'existence thermique plus grand que son homologue

$K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ et il est beaucoup plus sensible à l'hydrolyse.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) C. Duc Mauge, *Ann. Chim.*, 13, n° 3, 1958, p. 815.
(2) L. Selva, *Thèse*, Strasbourg, 1935, p. 76.
(3) G. Brun et P. Silber, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4223 et 261, 1965, p. 5512.
(4) G. Brun, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 856.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par radiocristallographie, spectrométrie infrarouge et résonance magnétique nucléaire des amidures de calcium et de strontium.* Note (*) de MM. **Patrick Bouclier, Josik Portier, Georges Turrell, Jean Dufourcq** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

$Ca(NH_2)_2$ et $Sr(NH_2)_2$ comportent deux variétés allotropiques, l'une quadratique de type anatase, l'autre cubique de type NaCl désordonné. Leurs spectres d'absorption infrarouge ont été interprétés, les constantes de force du groupement NH_2^- calculées. Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont expliqués sur la base des résultats obtenus par voie radiocristallographique et par spectrométrie infrarouge.

R. Juza a montré que l'action de l'ammoniac liquide à 20°C sur le calcium et le strontium conduisait à un amidure α quadratique de type anatase ([1]). La décomposition de l'ammoniacate de calcium à cette température mène à une seconde variété β de l'amidure de type NaCl désordonné ($a = 5{,}147$ Å). La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectue irréversiblement au-delà de 80°C. Dans le cas du strontium la réaction précédente donne un mélange $\beta + \alpha$ à 20°C, α pur à 80°C.

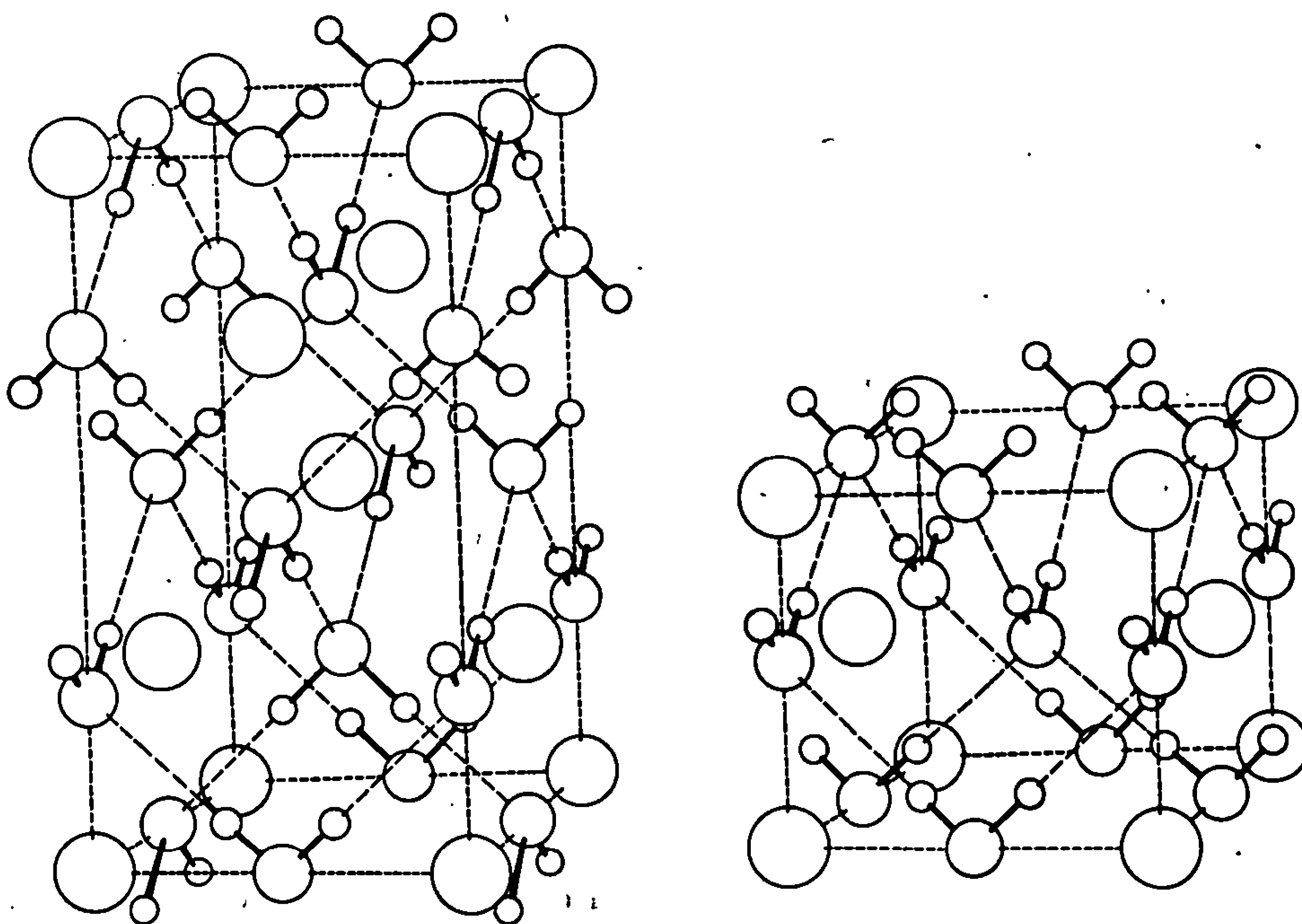
P. Bouclier, A. Novak, J. Portier et P. Hagenmuller ont donné dans une Note précédente les spectres d'absorption infrarouge de ces variétés β ([2]).

Nous avons attribué aux mailles élémentaires des symétries aussi élevées que possible compte tenu de la symétrie C_{2v} du groupement NH_2^-. On aboutit au groupe D_{4h}^{19} dans le cas de α, C_{2v}^1 dans celui de β. La figure donne les orientations proposées pour les ions NH_2^-. Pour la phase β elles sont en fait équivalentes dans les trois directions de l'espace dans un ordre à grande distance.

L'application de la méthode décrite par S. Bagavantam et T. Venkatarayudu ([3]) permet de prévoir sur la base des deux groupes choisis que chacune des trois vibrations internes de NH_2^- isolé éclate en deux composantes pour α, en quatre pour β. Le dédoublement prévu des bandes d'absorption de α proviendrait de l'interaction des ions NH_2^- situés dans des plans parallèles voisins, le dédoublement supplémentaire annoncé pour β de l'interaction des ions NH_2^- voisins d'un même plan. En fait, ce dernier est le seul observable : le spectre infrarouge de α comporte trois bandes fondamentales, celui de β, six.

A basse température les spectres de résonance protonique à 25 MHz présentent l'allure caractéristique d'une structure rigide. Les largeurs de raies ΔH et les seconds moments S sont donnés au tableau I. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectue sans modification sensible du spectre. On note une faible diminution des seconds moments entre les basses et hautes températures.

La formule de Van Vleck permet de calculer la variation du second moment rigide théorique en fonction de la géométrie de NH_2^- et de la structure du réseau. La comparaison des abaques obtenues en fonction de la distance N—H et de l'angle $\widehat{HNH}$ avec S_{obs} permet de définir des



domaines dont la surface est liée à l'incertitude expérimentale. Aux limites de ces domaines correspondent les valeurs extrêmes possibles pour N—H et $\widehat{HNH}$ (tableau II).

TABLEAU I.

	— 160°C.		+ 20°C.		+ 80°C.	
	ΔH (G).	S_{obs} (G²).	ΔH (G).	S_{obs} (G²).	ΔH (G).	S_{obs} (G²).
$Ca(NH_2)_2\alpha$	15,5	27,5 ± 1	14,6	24,6 ± 1	12,2	22,8 ± 1
$Ca(NH_2)_2\beta$	–	–	13,1	23,7 ± 1	12,2 (*)	22,8 ± 1 (*)
$Sr(NH_2)_2\alpha$	13,2	23,6 ± 1	13,1	20 ± 1	–	–

(*) Avant transformation en phase α.

TABLEAU II.

	r_{H-H} (Å).	r_{N-H} (Å).	$\widehat{HNH}$ (°).
$Ca(NH_2)_2$	1,64 ± 0,03	1 à 1,05	100 à 116
$Sr(NH_2)_2$	1,66 ± 0,03	1 à 1,05	103 à 116

La faible variation de S_{obs} avec la température exclut tout mouvement de réorientation autour d'un axe d'ordre supérieur à 2. Les valeurs obtenues sont compatibles avec un mouvement de réorientation d'ordre π autour de l'axe de symétrie de NH_2^-, et un mouvement de libration. L'équation de T. P. Das [4] permet de lui attribuer une amplitude de 15 à 19°; elle est du même ordre de grandeur que celle calculée à partir de la fréquence de libration observée en infrarouge (11°) [5].

Ce travail fera l'objet de deux Mémoires détaillés dans *The Journal of Molecular Structure.*

(*) Séance du 6 janvier 1968.

(1) R. Juza et H. Schumacker, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 324, 1963, p. 278.

(2) P. Bouclier, A. Novak, J. Portier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 875.

(3) S. Bagavantam et T. Venkatarayudu, *Theory of Groups and its Applications to Physical Problems*, Andhra University Press, Waltair, India, 1951.

(4) T. P. Das, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 763.

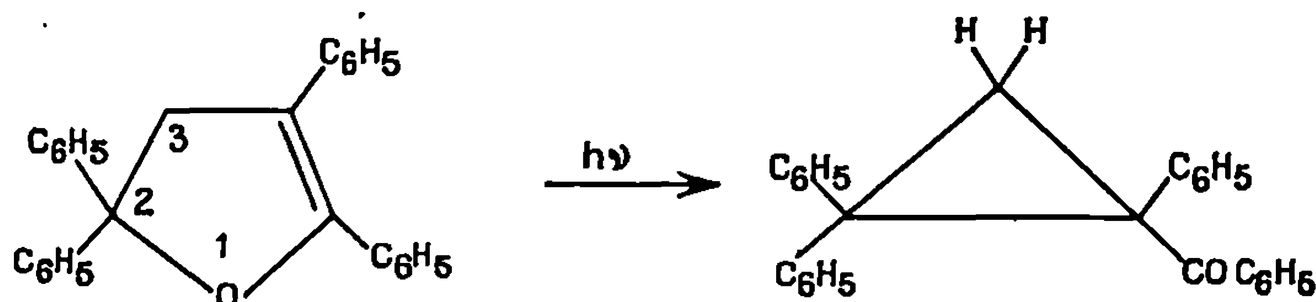
(5) J. M. Emsley et J. A. S. Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 57, 1961, p. 1248.

(Service de Chimie minérale structurale et Laboratoire de Spectroscopie infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associés au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde et Institut de Magnétochimie « Brivazac », 33-Pessac, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'isomérisation photochimique du diméthyl-3.4 méthylpropényl-2 dihydro-2.3 furanne.* Note (*) de M. **Pierre Scribe**, Mme **Dominique Hourdin** (1) et M. **Joseph Wiemann**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'étude stéréochimique des aldéhydes cyclopropaniques formés dans l'isomérisation photochimique des isomères *cis* ou *trans* du diméthyl-3.4 méthylpropényl-2 dihydro-2.3 furanne, nous a permis de distinguer deux isomérisations simultanées : la photoisomérisation du dihydrofuranne en aldéhyde cyclopropanique selon un mécanisme concerté et la photoisomérisation *cis* ⇌ *trans* des isomères cyclopropaniques formés selon un mécanisme biradicalaire.

D. W. Boykin et R. E. Lutz ont montré que l'irradiation aux rayons ultraviolets des dérivés dihydro-2.3 furanniques substitués conduisait à une rupture de la liaison hétéroxyde C_2—O et à la formation d'une cétone cyclopropanique (2).

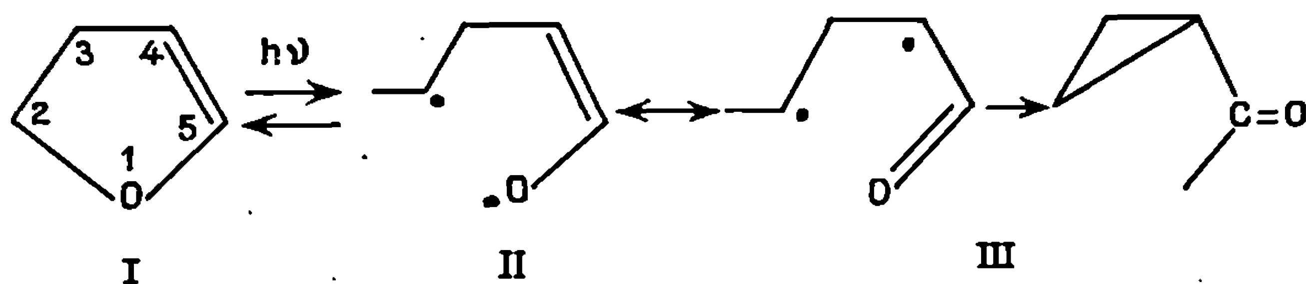


Plusieurs études ont été faites, depuis, à ce sujet [(3), (4)] et dans une publication précédente (5), nous avions montré que la photoisomérisation des phényl-2 dihydro-2.3 furannes était toujours accompagnée d'une photoisomérisation *cis* ⇌ *trans* des aldéhydes ou cétones cyclopropaniques formés.

Les processus primaires de la photoisomérisation des dihydro-2.3 furannes sont encore inconnus. On ignore complètement la nature des transitions qui conduisent à l'état excité et sa multiplicité.

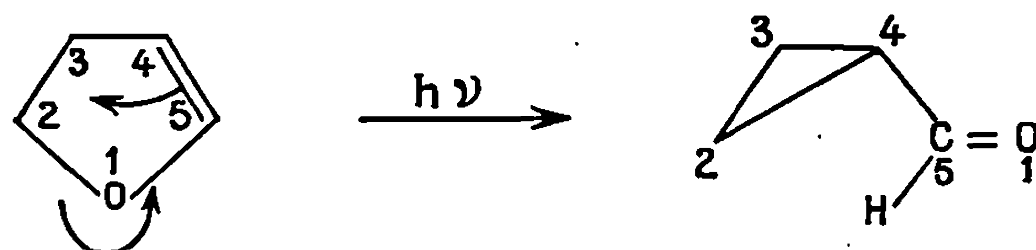
Il est cependant possible de concevoir deux mécanismes de formation, très différents, des dérivés cyclopropaniques :

a. un mécanisme procédant par un intermédiaire biradicalaire :



où la rupture de la liaison C_2—O conduirait à un biradical II qui se cycliserait sous la forme III.

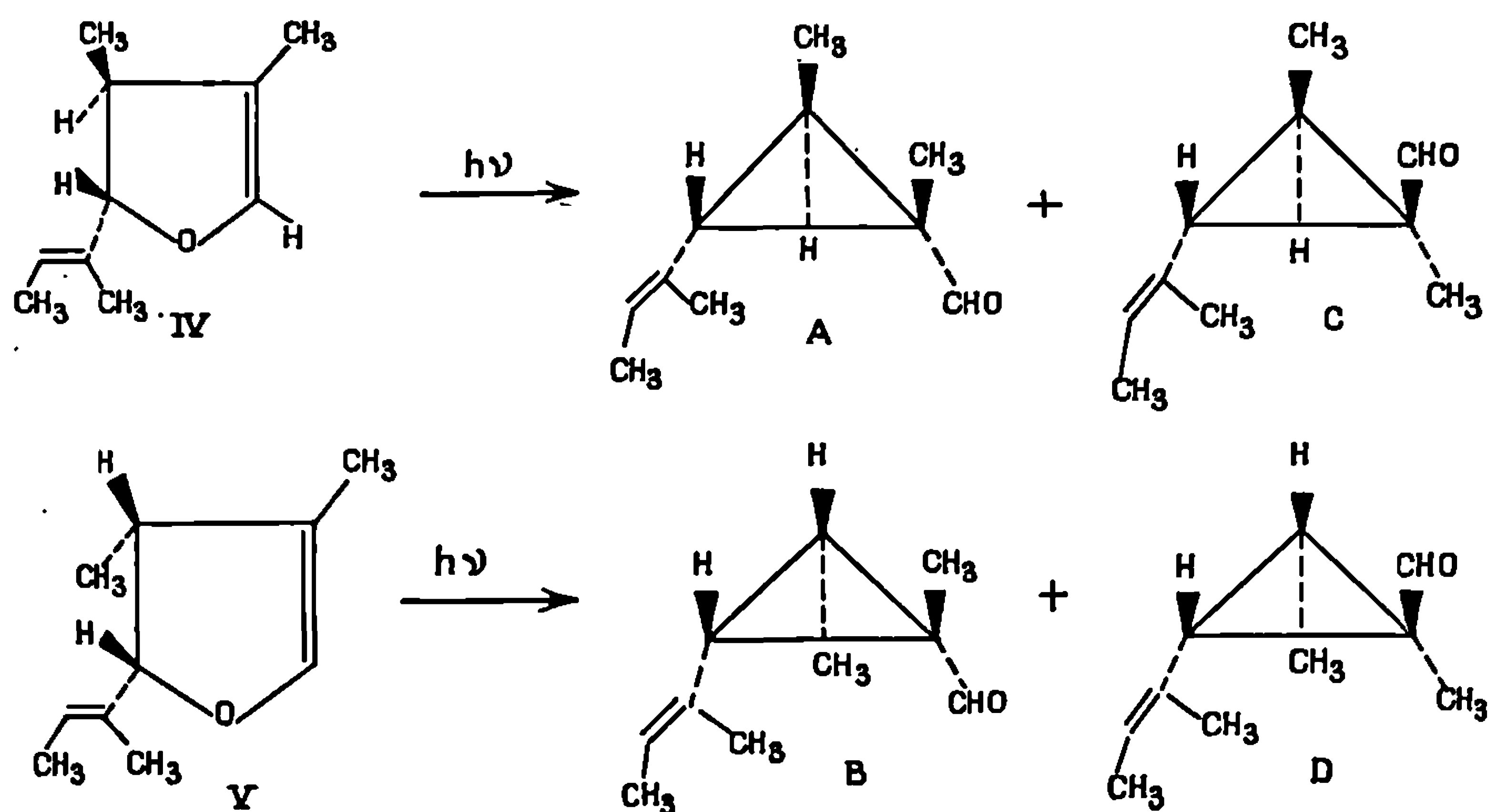
b. un mécanisme concerté où la rupture de la liaison $C_2—O$ s'effectuerait simultanément à la formation de la liaison $C_2—C_4$.



Il était donc intéressant d'effectuer les photoisomérisations de dihydro-2.3 furannes substitués de façon asymétrique en position 2 et 3 et de réaliser les irradiations sur des isomères *cis* et *trans* purs. En effet, le mécanisme (*a*) devrait conduire au même mélange des quatre isomères cyclopropaniques quel que soit l'isomère dihydrofurannique de départ alors que dans le mécanisme (*b*), chaque isomère dihydrofurannique devrait conduire à un mélange de deux isomères cyclopropaniques où la configuration de la liaison $C_2—C_3$ est conservée.

Nous avons choisi pour cela le diméthyl-3.4 méthylpropényl-2 dihydro-2.3 furanne dont on sépare, après plusieurs distillations successives sur une colonne à bande tournante les deux isomères *cis* et *trans* purs ([10]).

Les irradiations ont été effectués sur 3,05 g de chaque isomère IV et V dans 800 cm³ d'éther à l'aide d'une lampe « Hanovia » (haute pression de mercure 450) placé dans un manchon réfrigérant en quartz, à circulation d'eau, plongeant dans la solution. Des prélèvements effectués toutes les minutes dans la solution irradiée et dosés en R. M. N. ([11]) ont montré que dans un premier temps l'irradiation de IV conduisait aux seuls isomères A et C dans un rapport $C/A \simeq 1$ et l'irradiation de V aux seuls isomères B et D dans un rapport $D/B \simeq 1$.



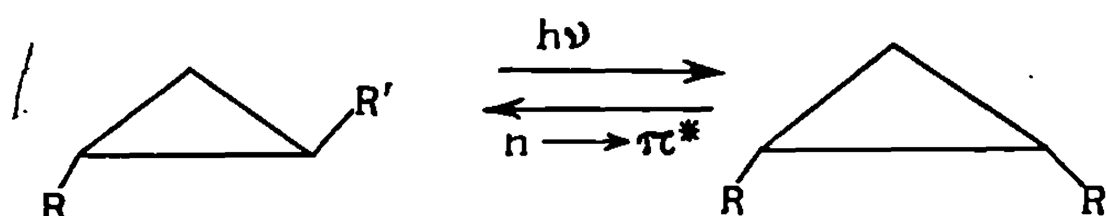
Lorsqu'on prolonge l'irradiation, les quatre isomères A, B, C, D apparaissent dans la solution quel que soit l'isomère dihydrofurannique de départ en raison d'une isomérisation *cis* ⇌ *trans* des aldéhydes cyclopropaniques formés. Le mélange n'évolue d'ailleurs pas vers un équilibre photostationnaire des quatre isomères en raison d'une polymérisation importante qui accompagne toujours la photoisomérisation *cis* ⇌ *trans* des aldéhydes ou cétones cyclopropaniques irradiés dans un appareillage de quartz.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous le pour-cent d'aldéhyde cyclopropanique formé et la proportion en pour-cent des différents isomères dans les irradiations IV et V.

	Temps (mm).	% ald. cyclop.	A.	B.	C.	D.
IV (*trans*)...........	40	50	72	5	16	7
V (*cis*).............	30	50	20	30	Traces	50

La photoisomérisation *cis* ⇌ *trans* des cétones ou même des carbures cyclopropaniques a déjà fait l'objet de plusieurs études [(6), (7), (8)]. L'hypothèse d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ conduisant à un intermédiaire ouvert et biradicalaire a été retenu pour expliquer ce phénomène.


$R = C_6H_5$, C_6H_5CO et $R' = C_6H_5$—CO.



Nous avons également toujours observé une isomérisation *cis* ⇌ *trans* des aldéhydes et cétones cyclopropaniques formés dans les photoisomérisations des dihydro-2.3 furannes substitués et nous avons montré que pour $R = C_6H_5$ et $R' = CHO$ ou CH_3—CO le rapport *trans/cis* est toujours inférieur à 1 [(5), (9)].

Ces photoisomérisations effectuées successivement en présence de pipérylène, et de benzophénone subissent d'ailleurs un effet d'extinction très nette.

Il faut donc distinguer deux photoisomérisations simultanées : l'isomérisation des dihydro-2.3 furannes en aldéhydes cyclopropaniques d'une part, et l'isomérisation *cis* ⇌ *trans* des isomères formés d'autre part.

Au cours de la première photoisomérisation, la configuration de la liaison C_2—C_3 se trouvant conservée, l'hypothèse d'un mécanisme concerté semble être plus satisfaisant pour expliquer les résultats obtenus. Même en tenant compte de l'isomérisation *cis* ⇌ *trans* des aldéhydes cyclopropaniques où les isomères A, B, C, D tendent vers un équilibre cinétique,

un intermédiaire biradicalaire dans la photoisomérisation de IV et V devrait conduire à un même mélange des quatre isomères cyclopropaniques quel que soit l'isomère dihydrofurannique de départ.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) Cette Note est une partie de la thèse d'Université de Mme Dominique Hourdin, soutenue le 25 octobre 1968 à Paris.

(2) D. W. Boykin et E. R. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5046.

(3) D. E. Mac Greer, M. G. Winje et R. S. Mac Daniel, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1417.

(4) J. Wiemann, N. Thoai et F. Weisbuch, *Tetrahedron Letters*, 34, 1965, p. 2983.

(5) P. Scribe, M. R. Monot et J. Wiemann, *Tetrahedron Letters*, 51, 1967, p. 5157.

(6) G. W. Griffin, E. J. O'Connell et H. A. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1001.

(7) G. W. Griffin, J. Covel et R. C. Petterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1410.

(8) G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. Deboer et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2532.

(9) P. Scribe, M. R. Monot et J. Wiemann, Travaux non publiés.

(10) D. Hourdin, *Thèse de Doctorat d'Université*, octobre 1968, Paris.

(11) Les protons aldéhydes des quatre isomères A, B, C, D ont des déplacements chimiques nettement distincts et respectivement entre 8,65 et $9{,}30.10^{-6}$, ce qui nous a permis, par l'intégration de l'ensemble du signal aldéhydique et du proton éthylénique en α de l'oxygène à $5{,}96.10^{-6}$ dans IV ou V, de connaître avec une bonne précision la quantité d'aldéhyde cyclopropanique formée ainsi que la proportion de chaque isomère dans la solution.

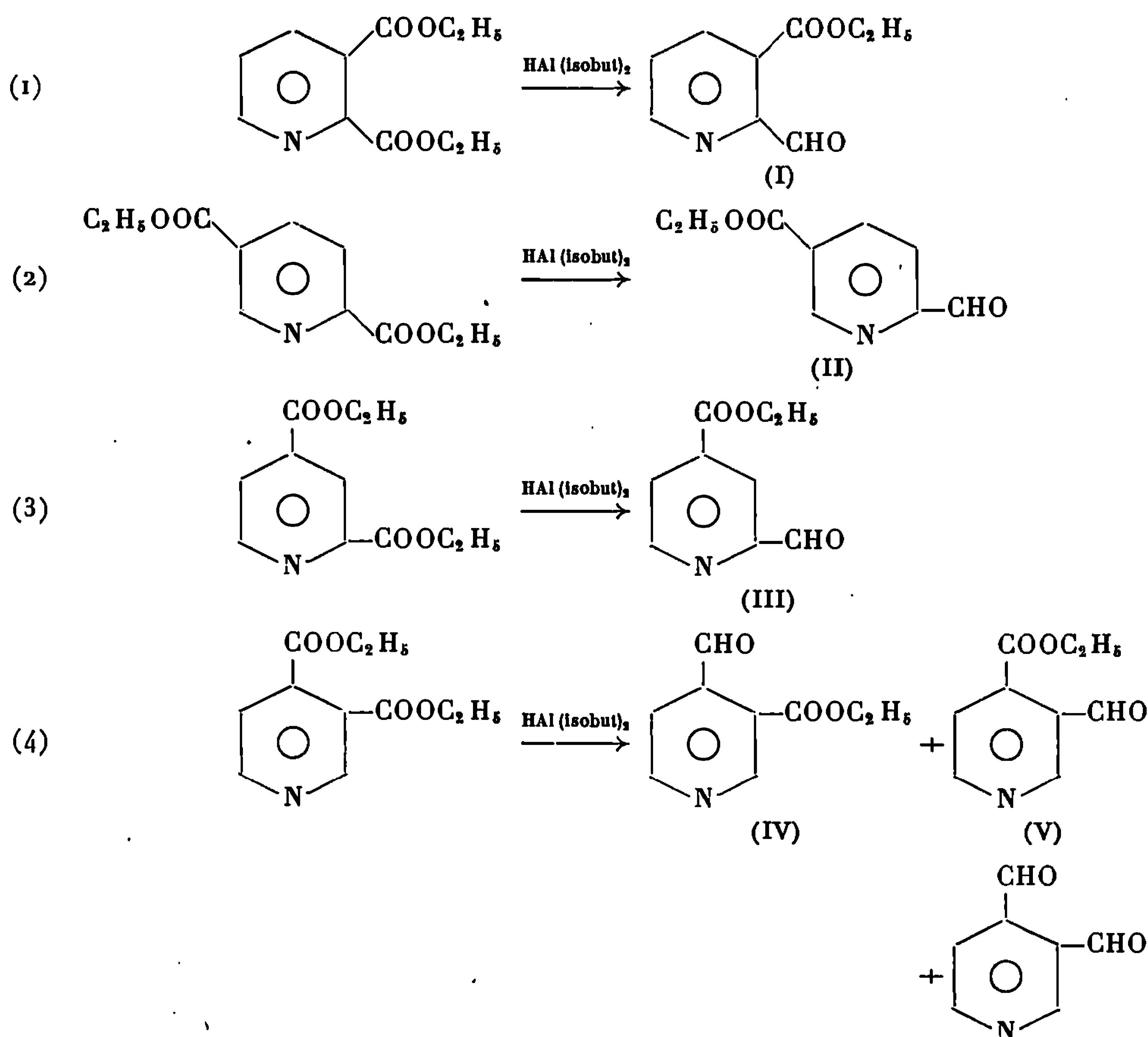
(Laboratoire de Chimie organique structurale,
Faculté des Sciences,
8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction sélective des pyridinedicarboxylates d'éthyle dissymétriques.* Note (*) de MM. **Guy Quéguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Les pyridinedicarboxylates d'éthyle dissymétriques sont réduites sélectivement par l'hydrure de diisobutylaluminium en formylpyridinecarboxylates d'éthyle. On précise la structure des aldéhyde-esters pyridiniques ainsi obtenus.

Nous avons déjà décrit la préparation des diformylpyridines par réduction des pyridinedicarboxylates de méthyle ou d'éthyle à l'aide des hydrures mixtes [1]. Or, si l'on utilise une quantité d'hydrure juste nécessaire pour réduire une seule fonction ester, on observe sauf dans le cas de la pyridine dicarboxylate d'éthyle-3.4, la formation d'un seul aldéhyde-ester au lieu des deux possibles lorsque le diester de départ est dissymétrique; on isole outre le produit principal de la réaction de faibles quantités de dialdéhyde et de diester non transformé. La réduction qui est conduite à — 70°C avec l'hydrure de diisobutylaluminium est donc sélective.

Dans le cas de la pyridine dicarboxylate d'éthyle-3.4 on obtient un mélange des deux aldéhydes-esters possibles.



Les réactions ci-dessus précisent comment se sont effectuées les réductions étudiées.

Nous décrivons les composés (I), (II), (III), (IV) et (V). Les données relatives à leurs spectres de résonance magnétique nucléaire sont rassemblées plus loin en un tableau.

1° *Formyl-2 pyridinecarboxylate d'éthyle-3* (I); liquide incolore, n_D^{20} 1,5224.

Analyse : $C_9H_9NO_3$, calculé %, C 60,33; H 5,03; N 7,82; trouvé %, C 59,6; H 5,0; N 7,9.

Cet aldéhyde ester se condense avec l'hydrazine en donnant l'hydroxy-5 pyrido-[2.3-*d*] pyridazine identique au produit déjà décrit par S. Kakimoto et K. Tonooka (²).

2° *Formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5* (II); liquide incolore; n_D^{23} 1,527.

Analyse : $C_9H_9NO_3$, calculé %, C 60,33; H 5,03; N 7,82; trouvé %, C 60,3; H 5,5.

Ce composé (F 161°C) n'a pas encore été décrit à notre connaissance; toutefois sa phénylhydrazone a déjà été préparée *in situ* à partir du mélange résultant de l'ozonolyse de la styryl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5 (³). La phénylhydrazone que nous avons préparée directement est identique à la précédente ce qui confirme la structure proposée pour le composé (II).

3° *Formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-4* (III), solide blanc : F 63°C.

Analyse : $C_9H_9NO_3$, calculé %, C 60,33; H 5,03; N 7,82; trouvé %, C 60,6; H 5,6; N 7,6.

Ce composé est oxydé par l'eau oxygénée en acide pyridine carboxylique-2 carboxylate d'éthyle-4 dont la décarboxylation permet d'obtenir la pyridine carboxylate d'éthyle-4 identifiée par ses spectres infrarouge et de R. M. N.

L'acide pyridine carboxylique-2 carboxylate d'éthyle-4 est un produit blanc, F 156°C.

Analyse : $C_9H_9NO_4$, calculé %, C 55,38; H 4,62; N 7,18; trouvé %, C 55,6; H 4,6; N 7,5.

4° *Réduction de la pyridine dicarboxylate d'éthyle*-3.4. — Lorsqu'on réduit la pyridine dicarboxylate d'éthyle-3.4 par l'hydrure d'aluminium et de lithium on isole un mélange contenant en proportions égales le dialdéhyde (⁴) et le diester.

Par contre, en réduisant le même composé par l'hydrure de diisobutylaluminium on observe la formation des deux aldéhyde-esters possibles en même temps que celle du dialdéhyde; la réduction n'est pas sélective : il se forme la même quantité des deux aldéhyde-esters.

On a isolé les deux isomères.

1° Formyl-3 pyridine carboxylate d'éthyle-4 (A).

Analyse : $C_9H_9NO_3$, calculé %, C 60,33, H 5,03; N 7,82; trouvé %, C 59,7; H 5,0; N 7,6.

Tableau des spectres de R. M. N. des aldéhyde-esters.

Produit.	Protons aldéhydiques. 2.	3.	4.	Protons aromatiques. 2.	3.	4.	5.	6.
Formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-3........	10,30	–	–	–	–	8,10	7,56	8,84
Formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-4........	10,14	–	–	–	8,47	–	8,10	8,95
Formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5........	10,27 $J_1 = 1$ Hz	–	–	–	8,12	8,60 ($J_1 = 1$ Hz, 3–4)	–	9,49
Formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-6........	10,19	–	–	–		Massif 8,15 (3–5)		–
Formyl-3 pyridine carboxylate d'éthyle-5........	–	10,19	–	9,42	–	8,72	–	9,23
Formyl-4 pyridine carboxylate d'éthyle-3........	–	–	10,75	9,3	–	–	7,3	8,96
Formyl-3 pyridine carboxylate d'éthyle-4........	–	10,68	–	9,17	–	–	7,8	8,95

Solvant : $CDCl_3$; référence interne T. M. S.; signaux en parties par million.
Les spectres de R. M. N. sont dus à Mme Salaün.

2° Formyl-4 pyridine carboxylate d'éthyle-3 (B).

Analyse : $C_9H_9NO_3$, calculé %, C 60,33; H 5,03; N 7,82; trouvé %, C 59,6; H 5,0; N 7,8.

L'identification de ces produits est faite grâce à l'étude de leurs spectres de R. M. N. En particulier le proton de (A) situé en ortho de la fonction aldéhyde est plus fortement déblindé que le proton 2 de B.

Notons que la réduction de la pyridine dicarboxylate d'isopropyle, par l'hydrure de diisobutyl-aluminium, conduit uniquement aux deux mono-aldéhydes toujours obtenus en proportions égales.

Nous avons aussi préparé les aldéhydes-esters résultant de la réduction des pyridines dicarboxylates d'éthyle-3.5 et -2.6 symétriques. Le réducteur utilisé ici est l'hydrure d'aluminium et de lithium. Nous obtenons ainsi :

1° *La formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-6* : Liquide incolore; n_D^{20} 1,5310.

Analyse : $C_9H_9NO_3$, calculé %, C 60,33; H 5,03; N 7,82; trouvé %, C 60,3; H 5,5; N 7,4.

L'acide formyl-2 pyridinecarboxylique-6 et son ester méthylique ont été isolés, selon un autre procédé, par W. Mathes, W. Sauermilch et T. Klein [(4), (5)].

2° *La formyl-3 pyridine carboxylate d'éthyle-5* : Solide incolore; F 47°C.

Analyse : $C_9H_9NO_3$, calculé %, C 60,33; H 5,03; N 7,82; trouvé %, C 59,9; H 5,2; N 7,6.

L'homologue méthylique de ce composé a déjà été isolé par nous (1) au cours de la préparation de la diformyl-3.5 pyridine.

Par réduction ménagée des pyridinedicarboxylates d'éthyle-2.3, -2.4, -2.5, composés dissymétriques, nous n'avons pu observer que la formation d'un seul isomère.

Des deux fonctions ester la fonction située en 2 est la plus réactive vis-à-vis de l'hydrure de diisobutylaluminium à — 70°C.

Par contre, dans le cas de la pyridine dicarboxylate d'éthyle ou d'isopropyle-3.4 les deux fonctions semblent être réduites aussi aisément l'une que l'autre par les deux hydrures utilisés.

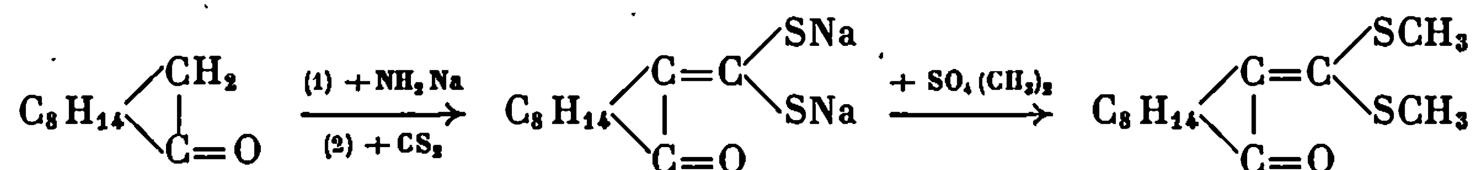
(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) G. Quéguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1335.
(2) S. Kakimoto et S. Tonooka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 153.
(3) H. Plieninger et T. Suehiro, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 882.
(4) W. Mathes et W. Sauermilch, *Chem. Ber.*, 86, 1953, p. 584.
(5) W. Mathes, W. Sauermilch et T. Klein, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1868.

*(Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,*
B. P. n° 8, *Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et la structure de quelques dérivés du (+)-α-dimercapto-méthylène camphre.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Lamazouère**, MM. **Jean Sotiropoulos** et **Pierre Bédos**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthylation du dérivé sodé de l'α-dimercapto-méthylène camphre, obtenu par condensation du sulfure de carbone avec le camphre sodé, a été réalisée par L. Tchougaeff et G. Pigoulewsky [1] à l'aide du sulfate diméthylique; A. Thuillier et J. Vialle [2] ont montré que le produit de cette réaction est le diméthyl-mercapto-méthylène camphre :

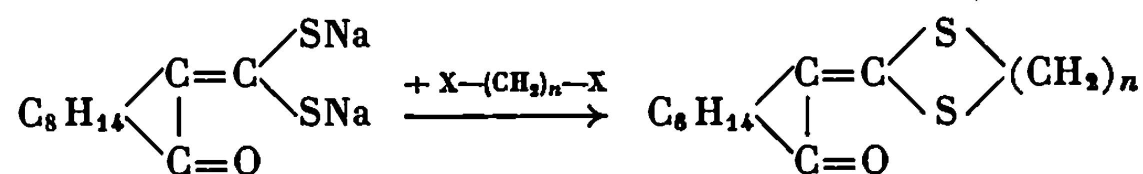


Désirant préparer quelques dérivés du dimercapto-méthylène camphre pour étudier leur conformation, nous avons utilisé le principe de cette méthode en remplaçant le sulfate diméthylique par quelques dérivés halogénés. La solution toluénique du dimercapto-méthylène camphre sodé fraîchement préparée est directement utilisable pour cette condensation qui s'effectue à l'ébullition avec un bon rendement.

Les α-bis-[alkylthio]-méthylène camphres ainsi obtenus sont des liquides jaunes, à l'exception de l'α-bis-[benzylthio]-méthylène camphre, qui est cristallisé.

			$[\alpha]_D$.
(I)	α-bis-[méthylthio]-méthylène camphre.......	$É_{0,8}$ 149°	+422°
(II)	α-bis-[éthylthio]-méthylène camphre.......	$É_{0,2}$ 147	+317
(III)	α-bis-[propylthio]-méthylène camphre.......	$É_{0,2}$ 170	+320
(IV)	α-bis-[butylthio]-méthylène camphre.......	$É_{0,2}$ 172	+288
(V)	α-bis-[benzylthio]-méthylène camphre.......	F 67	+186

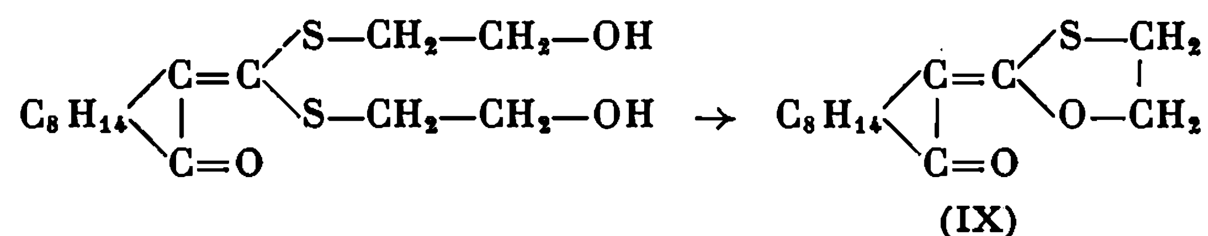
D'autre part, la mise en œuvre des dérivés dihalogénés $X-(CH_2)_n-X$ a permis la préparation de dérivés du camphre présentant un hétérocycle à deux atomes de soufre et $n+1$ atomes de carbone :



			F.	$[\alpha]_D$.
(VI)	($n = 2$)	α-dithiolanne méthylène camphre.....	110°	+346°
(VII)	($n = 3$)	α-dithianne méthylène camphre.....	78	+384
(VIII)	($n = 4$)	α-dithiépanne méthylène camphre.....	105	+489

A ce groupe de produits, on doit rattacher l'α-oxathiolanne méthylène camphre préparé en mettant en œuvre dans la réaction ci-dessus la monochlorhydrine du glycol; l'α-bis-[β'-hydroxy-éthyl-α'-thio]-méthylène

camphre engendré n'a pas été isolé à l'état pur, mais nous a permis de réaliser la synthèse du dérivé hétérocyclique soufré et oxygéné par élimination d'un groupement [hydroxy-éthyl-thio]. En effet, chauffé avec du sulfate acide de potassium, il se décompose en donnant l'α-oxathiolanne méthylène camphre, F 78°, $\alpha_D + 256°$.



Analyse : $C_{13}H_{18}O_2S$, calculé %, C 65,54; H 7,55; S 13,44; trouvé %, C 65,02; H 7,56; S 13,46.

Les spectres d'absorption infrarouge de ces composés mettent en évidence deux bandes $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ conjuguées nettement déplacées vers les basses fréquences. La première présente un abaissement de l'ordre de 35 à 45 cm^{-1}. Le déplacement exceptionnel de la bande $\nu_{C=C}$ ne peut pas être attribué à un simple effet de conjugaison (O=C—C=C—).

	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).	(VI).	(VII).	(VIII).	(IX).
$\nu_{C=O}$	1704	1704	1709	1709	1704	1695	1695	1695	1704
$\nu_{C=C}$	1534	1536	1534	1534	1536	1563	1550	1558	1603

(Solutions M/5 dans le tétrachlorure de carbone.)

L'examen de ce tableau suggère immédiatement deux remarques :

1° Les fréquences des bandes relatives au carbonyle et à la double liaison sont groupées autour de deux valeurs qui différencient les dérivés non cycliques des dérivés cycliques :

$\nu_{C=O}$: 1704 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$: 1534 cm^{-1} pour les dérivés non cycliques;

$\nu_{C=O}$: 1695 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$: 1550 cm^{-1} pour les dérivés cycliques.

2° Le remplacement d'un atome de soufre (VI) par un atome d'oxygène (IX) dans les dérivés cycliques présente une influence très marquée sur les fréquences des bandes $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$.

Ceci montre, dans ce cas, la participation des atomes de soufre à l'effet de conjugaison.

Les spectres d'absorption en ultraviolet représentés par le tableau suivant ont été enregistrés avec des solutions dans le dioxanne.

	λ (*).	ε.	λ_{max}.	ε_{max}.	λ_{max}.	ε_{max}.
(I)............	375	625	323	12 875	–	–
(II)...........	375	625	325	12 000	–	–
(III)..........	380	425	324	11 500	–	–
(IV)...........	375	450	325	12 500	–	–
(V)............	375	560	330	11 900	–	–
(VI)...........	345	750	322	19 650	270	4 000
(VII)..........	370	875	322	18 500	270	3 750
(VIII).........	370	800	328	21 000	275	4 500
(IX)...........	345	250	290	16 500	–	–

(*) Les valeurs données dans cette colonne correspondent à des épaulements.

Dans tous les cas, apparaît une bande de faible intensité, se situant vers 375 nm (ép.), attribuable à la transition Q ← N ($n \rightarrow \pi^*$). Elle est suivie d'une bande plus intense vers 325 nm, probablement due à la transition V ← N ($\pi \rightarrow \pi^*$). Le fort déplacement bathochrome de cette bande suggère, comme dans les spectres infrarouges, une forte conjugaison; elle est très certainement due à la participation des paires d'électrons libres des deux atomes de soufre.

Cependant, dans le cas des dérivés non cycliques [(I), (II), (III), (IV), (V)], l'intensité relativement modérée (ε de l'ordre de 12 000) de la bande V ← N ne traduit pas totalement cette partipation. En effet, la représentation géométrique de la molécule révèle un empêchement stérique entre l'atome d'oxygène du carbonyle du camphre et l'un des atomes de soufre, qui pourrait imposer une torsion à la liaison éthylénique, compromettant ainsi la planéité du système conjugué.

Par contre, la bande de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ subit un effet hyperchrome dans les dérivés (VI), (VII) et (VIII) cycliques. Dans ces produits, une certaine rigidité du système cyclique semble imposer aux orbitales des atomes de soufre une position déterminée par rapport au système conjugué O=C—C=C<. D'autre part, les modèles moléculaires montrent que l'ensemble de la double liaison et du cycle pentagonal [3] ou du cycle heptagonal ne diffère pas trop d'un plan tandis qu'avec le cycle hexagonal il en diffère sensiblement. Cette disposition voisine du plan permet un recouvrement plus complet des orbitales non liées des atomes de soufre avec les orbitales π de la liaison éthylénique.

A tous ces effets, il est probable que s'ajoute l'interaction des orbitales 3 *d* des gem-soufres, communément admise pour l'interprétation des spectres d'absorption de produits analogues (mercaptals).

De plus, apparaît, dans le cas des dérivés cycliques, une troisième bande, vers 270 nm, dont l'identité n'est pas encore établie.

L'étude du dichroïsme circulaire a été effectuée avec le dichrographe « Roussel-Jouan » 1886 A.

		(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).	(VI).	(VII).	(VIII).	(IX).
$n \rightarrow \pi^*$	λ...	380	375	365	375	375	355	375	385	365
	$\Delta\varepsilon$...	—0,56	—0,82	—0,56	—0,75	—0,99	—0,37	—0,6	—0,22	—0,04
$\pi \rightarrow \pi^*$	λ...	300	300	325	322	325	315	325	320	300
	$\Delta\varepsilon$...	+12,5	+11,2	+11,2	+11,2	+9,9	+13,1	+16,9	+16,9	+9,4

Les courbes obtenues montrent que tous ces dérivés du camphre dextrogyre possèdent un dichroïsme négatif, de faible intensité ($\Delta\varepsilon < 1$), dans la bande d'absorption relative à la transition $n \rightarrow \pi^*$. Par contre, dans la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ se manifeste un dichroïsme positif plus intense ($\Delta\varepsilon$: 7 à 16). Le sens de l'effet Cotton

relatif à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ donne le sens de la déformation du chromophore O=C—C=C< [4]. Tous ces produits, ainsi que tous les dérivés endocétoniques α, β éthyléniques issus du (+)-camphre jusqu'ici étudiés [(5), (6)], présentent donc la même chiralité.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) L. Tchougaeff et G. Pigoulewsky, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 388.

(2) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2194.

(3) R. C. Cookson, C. H. Cooper et J. Hudoc, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 1004.

(4) C. Djerassi, R. Records, E. Bunnenberg, K. Mislow et A. Moscowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 870.

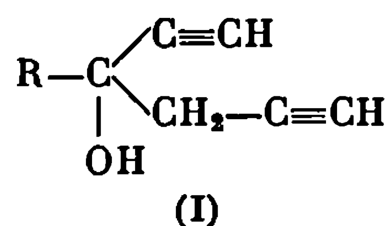
(5) J. Sotiropoulos et P. Bedos, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1392.

(6) J. Sotiropoulos, *Thèse*, Toulouse, décembre 1968, n° 334.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alcools tertiaires α, β'-diacétyléniques vrais*. Note (*) de M. **Dominique Plouin**, Mlle **Suzanne Jacquet** et M. **René Glénat**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé une série d'alcools α, β'-diacétyléniques vrais :



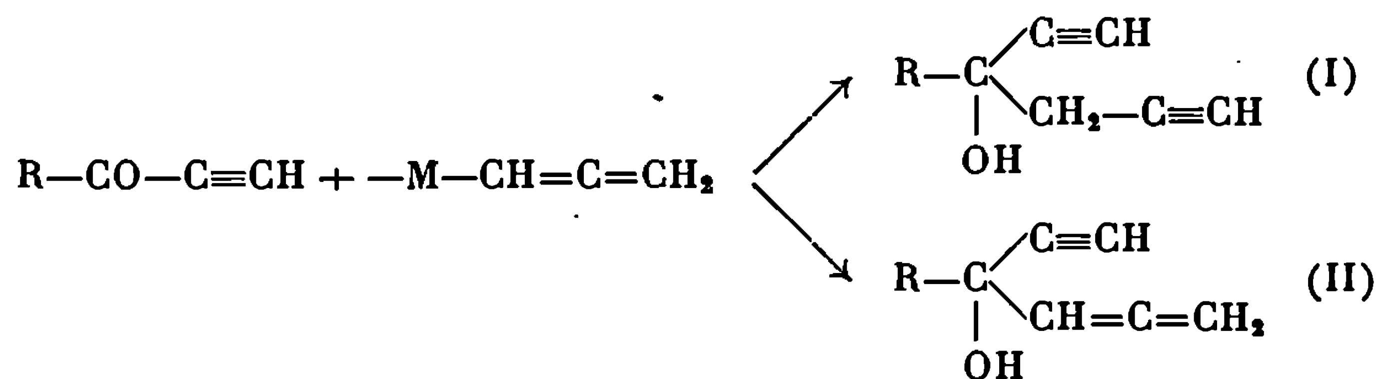
Quelques alcools diacétyléniques, analogues ont déjà été décrits :

— par F. Sondheimer ([1]) qui a préparé l'hexadiyne-1.5 ol-3 et l'hexadiyne-1.4 ol-3;

— par M. Gaudemar ([2]) qui, en condensant un dérivé aluminique ou zincique du bromure de propargyle sur des aldéhydes α-acétyléniques, obtient une série d'alcools secondaires R—C≡C—CHOH—CH_2—C≡CH.

Pour notre part, et ce sera l'objet de cette Note, nous avons étudié l'addition des dérivés organométalliques du bromure de propargyle sur des cétones acétyléniques R—CO—C≡CH.

Compte tenu de la réactivité particulière des dérivés métalliques en question, nous pouvions envisager l'obtention de deux isomères :



Les travaux antérieurs de C. Prévost, M. Gaudemar et coll. [([3]) à ([6])] ont en effet mis en évidence :

— la structure allénique des organométalliques du bromure de propargyle;

— leur transformation partielle presque inévitable, sauf à basse température, en organométalliques de structure —M—CH_2—C≡CH;

— l'addition par transfert électronique circulaire de ces organométalliques sur la fonction carbonylée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nous avons utilisé :

1° Les procédés mis au point par M. Gaudemar [(4), (7), (8)] qui mettent en œuvre :

a. le bromure d'allényl magnésium préparé à basse température dans l'éther. L'addition de la fonction carbonylée s'effectue également à basse température, et on termine par un bref temps de chauffage;

b. le bromure d'allényl-aluminium.

2° La technique de Humphlett (9) qui consiste à ajouter le mélange bromure et cétone en solution dans le solvant, au magnésium dans l'éther au reflux.

Les cétones R—CO—C≡CH provenaient de l'oxydation sulfochromique dans l'acétone des alcools correspondants ([10), (11), (12)].

— Dans tous les cas, nous avons obtenu exclusivement l'isomère (I). Les alcools non encore décrits à notre connaissance, figurent avec leurs constantes caractéristiques ainsi que les résultats d'analyse dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I.

Alcools R—C(OH)(C≡CH)—CH_2—C≡CH

R.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	Rdt (%). (a).	(b).	(c).	Trouvé %. C.	H.	Calculé %. C.	H.
CH_3	33/5	1,4645	37	40	37	77,17	7,39	77,79	7,40
C_2H_5	45/6	1,4665	40	48	40	77,82	8,15	78,68	8,19
i-C_3H_7	54/5	1,4658	40	50	45	78,66	8,78	79,41	8,88
CH_3—CH=CH—	45/11	1,4860	32	–	40	80,37	7,32	80,59	7,46
C_6H_5	107/2	1,5471	25	20	12	82,42	6,09	84,75	5,88

(a) Procédé de M. Gaudemar avec magnésium.
(b) Procédé de M. Gaudemar avec aluminium.
(c) Technique de W. J. Humphlett.

Quelques résultats d'analyse, particulièrement pour le phényl-3 hexadiyne-1.5 ol-3, ne sont pas satisfaisants. Ceci a probablement pour origine une instabilité du produit : en infrarouge, on remarque l'apparition d'une bande ν(C=O) au bout d'un temps variable de stockage.

L'étude des spectres R. M. N. (enregistrés sur « Perkin-Elmer R 10 » avec le tétraméthylsylane comme référence interne et CCl_4 comme solvant) et infrarouge (enregistrés sur « Perkin-Elmer 521 ») sont en accord avec la structure proposée. Les caractéristiques principales de ces spectres sont mentionnées dans le tableau II.

L'absence générale de l'isomère (II) s'explique bien dans le cas des synthèses effectuées selon le procédé de M. Gaudemar (avec aluminium et magnésium) et de plus, confirme les résultats de ce dernier (2) qui,

dans le cas particulier des alcools R—C≡C—CHOH—CH_2—C≡CH (le métal étant l'aluminium) n'a pas observé la formation d'alcool acétylénique allénique.

Par contre, la technique de Humphlett aurait dû nous conduire à un mélange des deux isomères (I) et (II) puisque les synthèses sont effectuées en utilisant le magnésium à la température d'ébullition de l'éther. En fait, nous l'avons dit, il n'en est rien, et ce résultat est contradictoire avec celui que nous avions déjà mentionné lors de la synthèse des alcools $R(R')C(OH)$—CH_2—C≡CH qui, préparés par cette technique, comportaient un pourcentage assez élevé d'alcool $R(R')C(OH)$—CH=C=CH_2 [13], en conformité avec les conclusions de C. Prévost, M. Gaudemar et coll.

Afin de confirmer cet aspect de la synthèse étudiée, nous avons préparé le magnésien du bromure de propargyle au reflux dans l'éther puis condensé la cétone acétylénique dans les mêmes conditions. Nous savons en effet que, à cette température, le magnésien se transforme facilement en MCH_2—C≡CH [4].

Pourtant, dans ce cas, nous constatons que :

— le seul produit formé est l'alcool (I) pur;

— le rendement est plus faible que celui des synthèses précédentes;

— la quantité de résidus lourds de distillation est plus importante.

Supposant que ces résidus provenaient de la polymérisation des alcools (II) nous avons vérifié que le produit brut, avant distillation, ne contenait pas d'isomère allénique (II); le spectre infrarouge en effet ne présente pas de bande caractéristique vers 1950 cm^{-1}.

TABLEAU II.

Caractéristiques R. M. N. et infrarouge des alcools

R—C(OH)(C≡CH)(CH$_2$—C≡CH), avec C≡CH (*a*), CH_2—C≡CH (*b*), OH (*c*)

R.	$\delta_a.10^{-6}$.	$\delta_b.10^{-6}$.	$\delta_c.10^{-6}$.	J_{bc}.
CH_3	2,34	1,98	2,54	2,6
C_2H_5	2,33	1,98	2,52	2,7
i-C_3H_7	2,35	2,01	2,55	2,6
CH_3—CH=CH	2,57	2,05	2,57	2,65
C_6H_5	2,57	1,95	2,73	2,7

	Bandes infrarouges en cm^{-1}.
ν(OH)	3 400 à 3 460
ν(≡C—H)	3 281 à 3 298
ν(C≡C)	2 114 à 2 119
ν(C—C≡)	947 à 966
δ(≡C—H)	641 à 651

Il semblerait donc que le mécanisme d'addition de l'organométallique sur les cétones acétyléniques soit différent de celui qui a été proposé pour l'addition sur les cétones saturées ou éthyléniques ([5]). La suggestion d'un autre mécanisme que le transfert circulaire avait d'ailleurs déjà été émise par M. Gaudemar ([10]).

En conclusion, les synthèses magnésiennes semblent de bonnes méthodes d'obtention des alcools tertiaires α, β'-diacétyléniques vrais purs, dans les conditions que nous avons utilisées.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) F. Sondheimer, Y. Amiel et Y. Gaoni, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1771.
(2) M. Gaudemar et S. Travers, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 139.
(3) C. Prévost, M. Gaudemar, L. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar et M. Andrac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.
(4) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (13), 1956, p. 161.
(5) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(6) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1475.
(7) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 64.
(8) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1303.
(9) W. J. Humphlett, B. P. n° 719.095, 24 octobre 1954.
(10) R. Bowden, I. H. Heilbron, E. R. H. Jones et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 39.
(11) N. J. Leonard et J. A. Adamcik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1874.
(12) M. Barrelle et R. Glénat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 453.
(13) D. Plouin, R. Glénat et R. Heilmann, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 191.
(14) M. Gaudemar et R. Couffignal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 42.

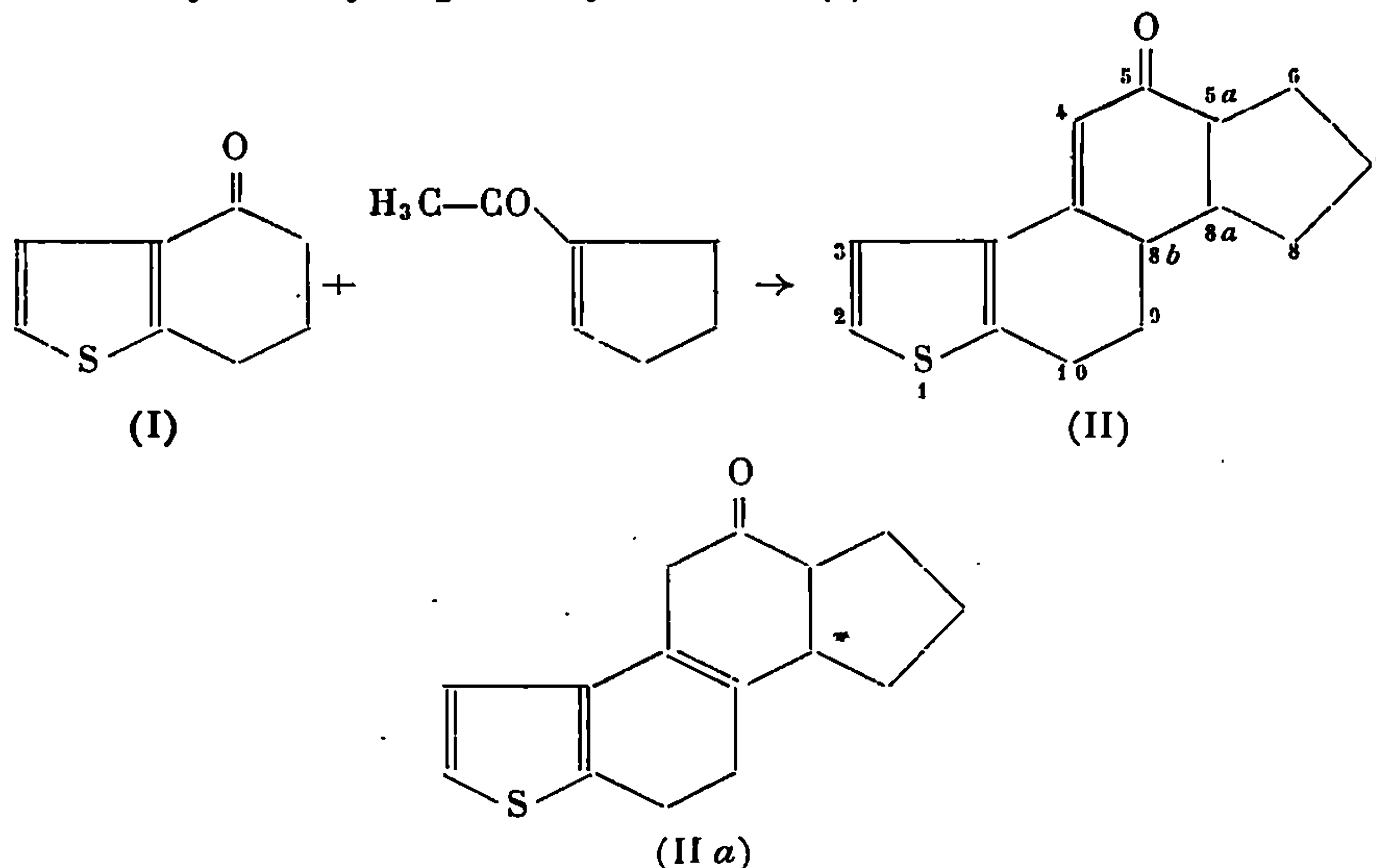
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences,*
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du dihydro-6.7 8 H cyclopenta-[6.7] naphto-[2.1-b] thiophène et de son dérivé méthylé en -5.* Note (*) de MM. **Georges Jacob** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont effectué la synthèse du dihydro-6.7 8 H cyclopenta-[6.7] naphto-[2.1-b] thiophène et de son dérivé méthylé en -5 au moyen de la méthode de Peak et Robinson, par condensation de l'oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[b] thiophène avec l'acétyl-1 cyclopentène-1, la cétone tétracyclique obtenue étant ensuite réduite puis déshydrogénée.

En utilisant la méthode générale décrite par Rapson et Robinson ([1]) et D. Cagniant ([2]) de synthèse des composés chryséniques par condensation des acyl-1 cyclohexène-1 avec les α-tétralones substituées nous avons étendu cette étude à la série des oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[b] thiophènes substitués ou non.

Dans la présente Note nous décrivons les différents produits obtenus par condensation de l'oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[b] thiophène (I) avec la méthyl Δ_1-cyclopentényl-cétone ([4]).



(I) (II)

(II a)

La cétone tétracyclique obtenue se présente sous la forme conjuguée de structure (II) et non sous la forme isomère (II a) non conjuguée, théoriquement possible. Par contre, (II) existe sous trois formes isomères :

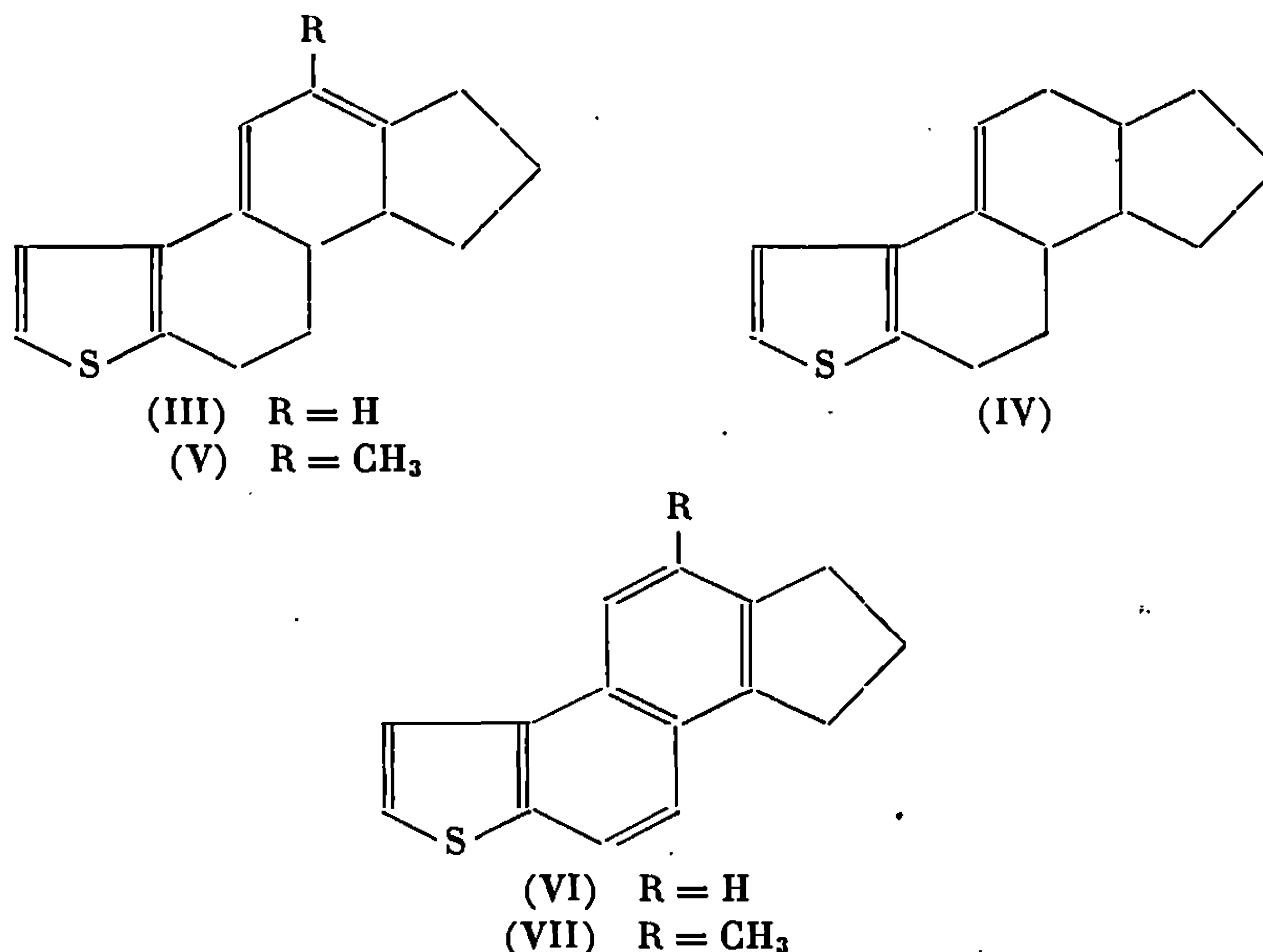
a. F 125-126°, ν(C=O) à 1635 cm^{-1}, λ_{max} 307 nm (log ε 4,27);

b. F 155-156°, ν(C=O) à 1650 cm^{-1}, λ_{max} 310 nm (log ε 4,28);

c. F 169-170°, ν(C=O) à 1650 cm^{-1}, λ_{max} 304 nm (log ε 4,29);

correspondant vraisemblablement à des configurations différentes des carbones asymétriques en 5 *a*, 8 *a* et 8 *b*.

La réduction de ce mélange d'isomères par $LiAlH_4$ conduit à l'hexahydro-6.7.8 *a*.8 *b*.9.10 8*H* cyclopenta-[6.7] naphto-[2.1-*b*] thiophène (III), le carbinol intermédiaire attendu n'ayant pas été isolé par suite de sa déshydratation spontanée. Par contre la réduction de (II) par $LiAlH_4+AlCl_3$, selon la technique de Brewster et Bayer ([5]), permet d'accéder à l'octahydro-5.5 *a*.6.7.8 *a*.9.10 8*H* cyclopenta-[6.7] naphto-[2.1-*b*] thiophène (IV). La déshydrogénation de (III) et (IV) par le soufre ([6]) conduit au dihydro-6.7 8 *H* cyclopenta-[6.7] naphto-[2.1-*b*] thiophène (VI), un des isologues sulfurés du cyclopenténo-1.2 phénanthrène.



La cétone (II) traitée par le bromure de méthylmagnésium donne d'emblée l'hexahydro-6.6.8 *a*.8 *b*.9.10 méthyl-5 8*H* cyclopenta-[6.7] naphto-[2.1-*b*] thiophène (V) sans isolement du carbinol intermédiaire attendu. La déshydrogénation de (V) par le soufre donne le dihydro-6.7 méthyl-5 8 *H* cyclopenta-[6.7] naphto-[2.1-*b*] thiophène (VII).

Description des composés obtenus. — (I) préparé selon Fieser et Kennelly ([3]). Octahydro-5.5 *a*.6.7.8 *a*.8 *b*.9.10 oxo-5 8*H* cyclopenta-[6.7] naphto-[2.1-*b*] thiophène (II), $C_{15}H_{16}OS$, cristaux incolores (éthanol), dont nous avons déjà donné les points de fusion des trois isomères isolés, qui ne donnent aucun des dérivés caractéristiques habituels.

(III) $C_{16}H_{18}S$, cristaux incolores (éthanol), F 100-102°.

(IV) $C_{15}H_{18}S$, cristaux incolores (éthanol), F 61-63°.

(V) $C_{16}H_{18}S$, cristaux incolores (éthanol), F 100-100°,5.

(VI) $C_{15}H_{12}S$, paillettes incolores (éthanol), F 160-161°; absorption ultraviolette : λ_{max} : 297 nm (log ε 4,06), 307 nm (log ε 4,06), 324 nm (log ε 3,44), 340 nm (log ε 3,39), 256 nm (log ε 4,54), 247 nm (log ε 4,62).

(VII) $C_{16}H_{14}S$, paillettes incolores (éthanol), F 118-118°,5; absorption ultraviolette, λ_{max} : 338 nm (log ε 3,21), 322 nm (log ε 3,59), 312 nm (log ε 4,08), 300 nm (log ε 4,14), 258 nm (log ε 4,72).

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) W. S. Rapson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1285; D. H. Crowfoot, W. S. Rapson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 757.
(2) D. Cagniant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4674 et 5590.
(3) L. F. Fieser et R. G. Kennelly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1611.
(4) P. F. Casals, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 254.
(5) J. M. Brewster et H. D. Bayer, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 116.
(6) A. Wesley Horton, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 761.

(Laboratoire de Chimie organique, C. S. U. de Metz, Ile du Saulcy, 57-Metz, Moselle.)

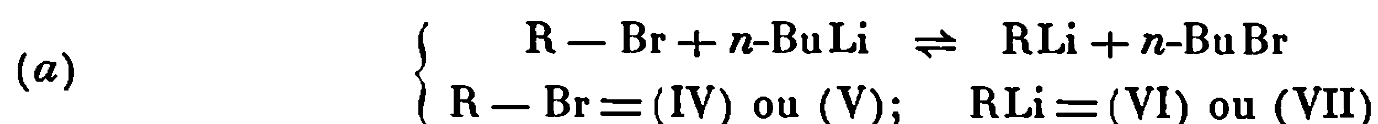
CHIMIE ORGANIQUE. — *Lithiation de la bromo-5-désoxyuridine triméthylsilylée. Influence de l'hexaméthylphosphotriamide. Nouvelle synthèse de la thymidine méthyle* ^{14}C *et obtention simultanée de méthyl-6 désoxyuridine (isothymidine).* Note (*) de MM. **Louis Pichat, Bernard Massé, Joël Deschamps** et **Philippe Dufay**, présentée par M. Henri Normant.

La bis-O-3'.5'-triméthylsilyl-bromo-5-désoxy-2'-uridine (IV) (3,5 mMoles) est lithiée dans le mélange éther + T. H. F. à — 40°C pendant 8 mn par 6,2 mMoles de *n*-Bu Li. Après addition de 8 % de hexaméthylphosphotriamide, le lithien intermédiaire est traité à — 60°C par 1,5 mMoles de $^{14}CH_3I$. La thymidine méthyle ^{14}C (activité spécifique : 50 mCi/mMole), après purifications chromatographiques, est isolée avec un rendement de 63 %/$^{14}CH_3I$. Simultanément, il y a formation de 12 %/$^{14}CH_3I$ de méthyl-6 ^{14}C-désoxyuridine (« isothymidine »), inconnue jusqu'à présent, et dont la structure est établie par R. M. N. et par hydrolyse. La préparation de carboxy-5-^{14}C désoxyuridine est également mentionnée.

La thymidine (II) radioactive joue un rôle considérable en biologie moléculaire, d'où notre intérêt pour l'obtention de thymidine méthyle ^{14}C. Ulbricht [1] a préparé (II) par action de $^{14}CH_3I$ sur l'intermédiaire tétralithié (VIII) dérivé de (I) avec un rendement de 10 % par rapport à l'iodure de méthyle. Le mauvais rendement est dû au caractère hétérogène de la réaction par suite de l'insolubilité du lithien dans le tétrahydrofuranne (T. H. F.) utilisé comme solvant réactionnel. L. Birkofer [2] a montré que la triméthylsilylation (en abrégé : « silylation » ou T. M. S.) assure, en synthèse organique, une protection avantageuse des groupes hydroxyles, amino et thiols et confère aux molécules protégées d'excellentes solubilités dans les solvants aprotoniques, d'où la possibilité de travailler en milieu homogène. A notre connaissance, ce groupe protecteur n'a pas été utilisé en synthèse de nucléosides.

La « silylation » de la bromo-5 désoxy-2'-uridine (I) dans la pyridine, à température ambiante, par un mélange d'hexaméthyldisilazane (H. M. D. S.) et de triméthylchlorosilane (T. M. C. S.) selon Sweeley [3], nous a fourni un produit vitreux auquel nous attribuons la structure (IV). Son spectre infrarouge [$\nu_{max}^{CCl_4}$(cm^{-1}) : 3170, 3050 (NH); 1700-1690 (CO); 1245, 1105, 845 ($SiMe_3$) est comparable à celui du dérivé « silylé » (III) (F 118°C)] obtenu dans les mêmes conditions à partir de thymidine (II) et décrit entre temps [4]. Le traitement [5] de (IV) en solution benzénique par le T. M. C. S. en présence de triéthylamine à reflux (2 h) « silyle » le noyau pyrimidine et fournit le composé silylé (V) vitreux dont toutes les fonctions OH et NH sont protégées, mais qui contient encore un peu de (IV).

La lithiation des composés bromés silylés (IV) et (V), en solution T. H. F. par le *n*-butyllithium dans l'éther a été étudiée. La réaction équilibrée



$$(a)\quad \begin{cases} R - Br + n\text{-}BuLi \rightleftharpoons RLi + n\text{-}BuBr \\ R - Br = (IV) \text{ ou } (V); \quad RLi = (VI) \text{ ou } (VII) \end{cases}$$

a donné un rendement satisfaisant en R Li. Le temps de lithiation est très important (8 mn). Un excès de butyllithium ne peut être utilisé car nous avons déterminé par chromatographie gazeuse que $I^{14}CH_3$ serait alors consommé par la réaction parasite (Rdt 40 % à — 35°C) :



$$n\text{-BuLi} + ICH_3 \rightleftharpoons n\text{-BuI} + {}^{14}CH_3Li.$$

En employant un excès de dérivé silylé (IV) par rapport à *n*-BuLi, la réaction d'équilibre (*a*) est défavorisée au profit de la réaction de métallation en N_3 du noyau pyrimidine. Le composé (V) n'aurait pas présenté cet inconvénient. Malheureusement, bien que la lithiation en 5 de (V) se fasse normalement, tous nos essais de méthylation de son dérivé lithié (VII) par la réaction (*b*) ont échoué :



$$(b) \qquad R - Li + {}^{14}CH_3I \rightarrow R - {}^{14}CH_3 + LiI.$$

Les températures optimales trouvées sont pour la lithiation (*a*) : — 40°C, pour la méthylation (*b*) : — 60°C. A températures plus élevées, les résultats ne sont plus reproductibles. Les proportions de réactifs ont une grande importance. En utilisant 0,55 mMole de (IV), 1 mMole *n*-BuLi, 0,5 mMole ${}^{14}CH_3I$, nous avons obtenu la thymidine méthyle ${}^{14}C$ (II) avec un rendement de 19 %/${}^{14}CH_3I$, pure radiochimiquement.

L'influence du *solvant est prépondérante.* Alors que le rendement en thymidine (II) est nul en opérant dans l'hexane, il atteint 30 % dans le « diglyme » ou le « monoglyme » en utilisant 3,5 mMoles de (IV), 6,2 mMoles *n*-BuLi, 1,56 mMoles ${}^{14}CH_3I$. Avec les mêmes proportions de réactifs, l'addition de 8 % d'hexaméthylphosphotriamide (H. M. P. T.) [8] au mélange éther-T. H. F. après la lithiation (*a*) et avant la méthylation (*b*) augmente considérablement le rendement (63 %/${}^{14}CH_3I$) en thymidine pure (II), activité spécifique : 50 mCi/mMole, et provoque la formation d'un autre produit. Celui-ci est isolé avec un rendement de 12 % par rapport à ${}^{14}CH_3I$ au cours de la purification chromatographique de la thymidine. Nous lui attribuons la structure de la méthyl-6 désoxy-2′ uridine (IX), inconnue à ce jour, que nous proposons d'appeler « isothymidine ». Sa formation s'explique, soit par l'attaque nucléophile du *n*-BuLi sur l'hydrogène en 6, favorisée par le H. M. P. T. qui favorise également la méthylation, soit par réarrangement du lithien (VI) initialement formé selon la réaction (*a*). Cette structure repose sur les résultats expérimentaux suivants :

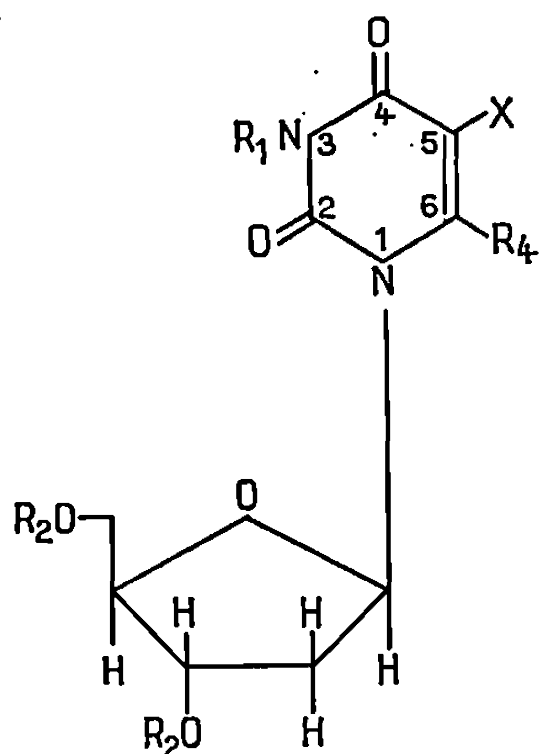
a. en chromatographie en couche mince le produit a un R_f différent de la N_3-méthyldésoxyuridine (X) ou de la N_3-méthylthymidine (XI) préparées selon [6] qui auraient résulté d'une méthylation en N_3 respectivement des lithiens (VI) et (XII);

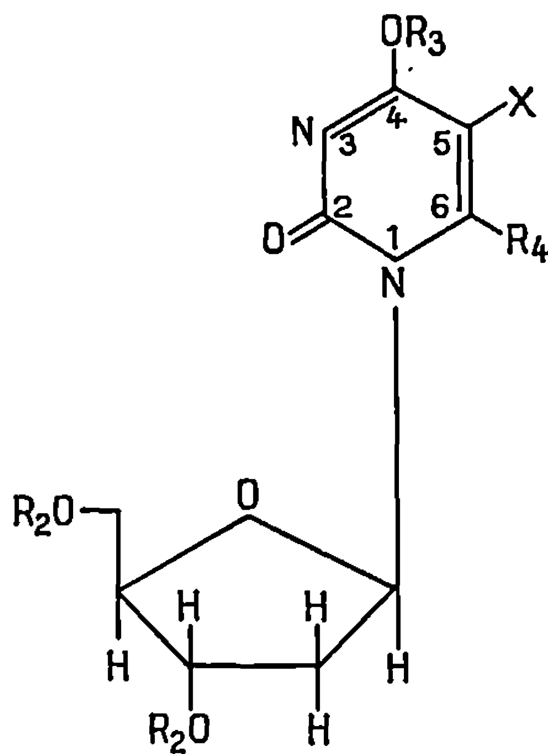
b. le spectre de résonance magnétique nucléaire (solvant D.M.S.O.D_6) qui ne comporte pas de signal à δ : 8.10^{-6} (absence de proton H_6)

présente bien un signal à δ : $5{,}5.10^{-6}$ (proton $\underline{H}_5$) et un signal à δ : $2{,}3.10^{-6}$ ($C_6 - \underline{CH}_3$);

c. l'hydrolyse chlorhydrique de l'isothymidine (IX) fournit bien le méthyl-6 uracile de même R_f qu'un échantillon authentique dans trois systèmes de solvants.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
R_4 :	H	H	H	H	H	H	H	H	CH_3	H	H	H	H
X :	Br	CH_3	CH_3	Br	Br	Li	Li	Li	H	H	CH_3	CH_3	CO_2H
R_3 :	-	-	-	-	$SiMe_3$	-	$SiMe_3$	-	-	-	-	-	-
R_1 :	H	H	H	H	-	Li	-	Li	H	CH_3	CH_3	Li	H
R_2 :	H	H	$SiMe_3$	$SiMe_3$	$SiMe_3$	$SiMe_3$	$SiMe_3$	Li	H	H	H	$SiMe_3$	H





La (carboxy-5-^{14}C) désoxyuridine (XIII) a été obtenue par carbonatation du lithien (VI) dérivé de (IV) avec un rendement de 15 %/$^{14}CO_2$ en opérant en milieu éther + T. H. F. avec une proportion $^{14}CO_2$/(VI) = 2. Il y a simultanément carbonatation de la liaison N_3—Li de (VI); le N-carboxyl formé régénère le $^{14}CO_2$ par hydrolyse faiblement acide. La méthode décrite dans ([7]) ne serait pas applicable à la préparation de (XIII) marqué. L'addition de H. M. P. T. n'améliore pas le rendement en (XIII) et l'on n'observe pas la formation de carboxy-6 désoxy-2′ uridine. La carbonatation du lithien (VII) a échoué tout comme sa méthylation.

La méthylation par CH_3I et la carbonatation des lithiens dérivés des bromo-5 (ou 6) O-bis-triméthylsilyl; O-bis-diméthylsilyl; O-bis-*t*-butyl-uraciles feront l'objet d'une autre Note.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

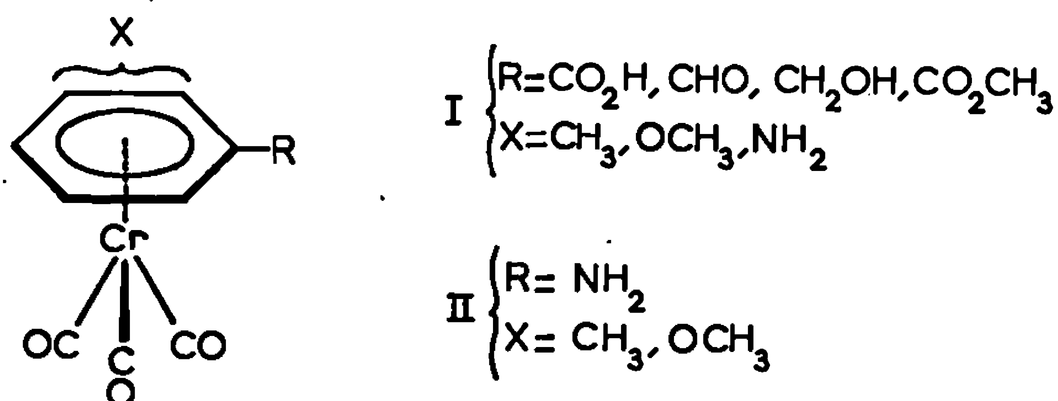
(1) T. L. V. ULBRICHT, *Tetrahedron*, 6, 1959, p. 225.
(2) L. BIRKOFER et A. RITTER, *Angewandte Chemie Int. Edit.*, 4, 1965, p. 417.
(3) C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA et W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2497.
(4) Y. SASAKI et T. HASHIZUME, *Anal. Biochemistry*, 16, 1966, p. 1.
(5) T. NISHIMURA et I. IWAI, *Chem. Pharm. Bull.*, 12, 1964, p. 352.
(6) J. A. HAINES, C. B. REESE et LORD TODD, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1406.
(7) N. ISENBERG et C. HEIDELBERGER, *J. Medicinal Chemistry*, 10, 1967, p. 970.
(8) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.

(*Service des Molécules marquées, C. E. N.-Saclay,*
B. P. nº 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de composés optiquement actifs en série du benchrotrène.* Note (*) de MM. **René Dabard, André Meyer** et **Gérard Jaouen**, présentée par M. Henri Normant.

Dédoublement en antipodes optiques d'acides racémiques dérivés du benchrotrène et préparation d'esters, d'aldéhydes et d'amines optiquement actifs à partir de ces acides.

Les dérivés du benchrotrène, disubstitués en ortho ou méta par des groupements différents, sont dissymétriques; on peut donc espérer les dédoubler en antipodes optiques. Caïs ([1]) a ainsi obtenu, pour la première fois, les deux formes actives de l'acide *m*-méthoxybenchrotrénoïque. Depuis, quelques exemples de résolution dans cette série ont été signalés [([2]), ([3])], mais aucune étude d'ensemble n'a été réalisée. Nous avons entrepris l'étude systématique des configurations de tels inverses optiques; dans ce but, nous avons tenté de dédoubler des acides ou des aldéhydes (I) et des amines (II), dérivés du benchrotrène.



Acides et esters. — La synthèse des acides racémiques est réalisée par saponification des esters méthyliques, eux-mêmes obtenus par condensation directe de l'ester benzoïque correspondant et du chrome hexacarbonyle. Nous avons ainsi préparé l'acide *o*-aminobenchrotrénoïque ($C_{10}H_7NO_5Cr$), $F_{déc}$ 200°C [ester méth. ($C_{11}H_9NO_5Cr$), F 198°C] et l'acide *m*-aminobenchrotrénoïque ($C_{10}H_7NO_5Cr$), $F_{déc}$ 190°C [ester méth. ($C_{11}H_9NO_5Cr$), F 145°C]. Les autres acides nécessaires à notre étude sont connus [([1]), ([3])].

Le dédoublement de ces racémiques est réalisé par l'emploi de bases actives. Les sels diastéréoisomères sont séparés par cristallisation dans le mélange acétone-acétate d'éthyle ou dans l'acétonitrile. Les acides dédoublés sont ensuite traités par le diazométhane, pour conduire aux esters correspondants.

Le tableau I indique les agents de dédoublement utilisés et rassemble les caractéristiques des acides et esters optiquement actifs.

TABLEAU I.

Agent de dédoublement.	Acides (I), $R = CO_2H$. F (°C).	Forme lévogyre $[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$).	Forme dextrogyre $[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$).	Esters (I), $R = CO_2CH_3$. F (°C).	Forme lévogyre $[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$).	Forme dextrogyre $[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$).
o-CH_3 :						
Cinchonidine	181	−108 ± 3° (c = 1,12)	–	86	−103° (c = 1,11)	–
Brucine		–	+107 ± 3° (c = 1,25)		–	+102° (c = 0,70)
m-CH_3 :						
Brucine	184	−118 ± 3° (c = 1,73)	–	122	−113° (c = 0,77)	–
Cinchonidine		–	+117 ± 3° (c = 1,25)		–	+112° (c = 1,02)
m-OCH_3 :						
Brucine	157	−139 ± 3° (c = 1,15)	–	78	−154° (c = 0,79)	–
Quinidine		–	+140 ± 3° (c = 1,2)		–	+156° (c = 1,01)
o-NH_2 :						
Quinine	195 (déc.)	−188 ± 3° (c = 0,70)	–	137	−221° (c = 0,81)	–
Quinidine		–	+190 ± 3° (c = 0,66)		–	+222° (c = 0,59)
m-NH_2 :						
Quinine	190 (déc.)	−232 ± 3° (c = 0,71)	–	148	−354° (c = 0,59)	–
–		–	–		–	–

ALDÉHYDES ET ALCOOLS. — La synthèse des alcools racémiques peut se faire, avec des rendements de 55 à 60 %, soit par condensation de l'alcool benzylique correspondant sur le chrome hexacarbonyle au sein d'un mélange : éther dibutylique-heptane, soit par réduction par $LiAlH_4$, à la température ambiante, de l'acide benchrotrénoïque correspondant ([3]). Nous avons appliqué ces modes opératoires à l'acide *m*-méthoxybenchrotrénoïque et à deux acides aminobenchrotrénoïque : le *m*-méthoxyhydroxyméthylbenchrotrène ($C_{11}H_{10}O_5Cr$) fond à 106°C, l'*o*-aminohydroxyméthylbenchrotrène ($C_{10}H_9NO_4Cr$) à 90° et le *m*-aminohydroxyméthylbenchrotrène ($C_{10}H_9NO_4Cr$) à 109°C.

Les aldéhydes racémiques sont préparés par condensation de l'acétal éthylique correspondant sur le chrome hexacarbonyle, suivie d'une hydrolyse acide [([3]), ([4])]. Nous avons ainsi synthétisé l'*o*-méthylformylbenchrotrène ($C_{11}H_8O_4Cr$), F 75°C, le *m*-méthylformylbenchrotrène ($C_{11}H_8O_4Cr$), F 47°C, le *m*-méthoxyformylbenchrotrène ($C_{11}H_8O_5Cr$), F 62-63°C, *l'o*-ami-

TABLEAU II.

X.	Aldéhydes (I), R = CHO. F (°C).	Dérivés de l'acide lévogyre $[\alpha]_D^{20}$ (CHCl$_3$).	Dérivés de l'acide dextrogyre $[\alpha]_D^{20}$ (CHCl$_3$).	Alcools (I), R = CH$_2$OH. F (°C).	Dérivés de l'acide lévogyre $[\alpha]_D^{20}$ (CHCl$_3$).	Dérivés de l'acide dextrogyre $[\alpha]_D^{20}$ (CHCl$_3$).
o-CH$_3$......	100	— 666° (c = 0,71)	+ 660° (c = 0,8)	100	— 16° (c = 1,06)	+ 18° (c = 1,11)
m-CH$_3$......	72	— 326° (c = 0,80)	+ 316° (c = 0,83)	99	— 7° (c = 1,11)	+ 7° (c = 1,98)
m-OCH$_3$.....	69	— 800° (c = 0,66)	+ 806° (c = 0,63)	76	— 8° (c = 1,02)	+ 8° (c = 1,08)
o-NH$_2$......	137	–	— 110° (c = 0,51)	96	–	— 12° (c = 0,855)
m-NH$_2$.....	91	— 980° (c = 0,62)	–	93	— 20° (c = 0,58)	–

noformylbenchrotrène ($C_{10}H_7NO_4Cr$), F 114°C et le *m*-aminoformylbenchrotrène ($C_{10}H_7NO_4Cr$), F 99°C.

Les tentatives de dédoublement de ces aldéhydes ont échoué. L'action de la menthylhydrazine conduit bien à deux menthylhydrazones diastéréoisomères que l'on sépare, en partie, par une série de cristallisations dans des mélanges méthanol-eau; mais, la libération de l'aldéhyde actif par échange fonctionnel [5] ou par hydrolyse [6] n'a jamais pu être réalisée. Les aldéhydes actifs peuvent cependant être préparés, en même temps que les alcools actifs correspondants, en réduisant les acides précédents par un excès de $LiAlH_4$, dans l'éther anhydre, à — 15°. Les rendements sont respectivement de 10 à 20 % en aldéhyde et de 70 à 60 % en alcool.

Le tableau II résume les caractéristiques des aldéhydes et des alcools actifs obtenus.

AMINES. — Les amines racémiques (II) s'obtiennent aisément par condensation directe de l'aniline correspondante sur le chrome hexacarbonyle; Nicholls et Whiting [7] ont ainsi préparé l'*o*-méthylaminobenchrotrène et le *m*-méthylaminobenchrotrène. Par la même méthode, nous avons préparé l'*o*-méthoxyaminobenchrotrène ($C_{10}H_9NO_4Cr$), F 127°C et le *m*-méthoxyaminobenchrotrène ($C_{10}H_9NO_4Cr$), F 160°C.

La faible basicité de ces diverses amines rend très difficile leur séparation par salification à l'aide d'acides actifs. Toutefois, les amines méthylées optivement actives ont pu être obtenues par réduction, au moyen de $LiAlH_4$ et $AlCl_3$, dans l'éther anhydre et à 25°C, des acides aminobenchrotrénoïques correspondants. L'acide *o*-aminobenchrotrénoïque dextrogyre conduit ainsi à l'*o*-méthylaminobenchrotrène lévogyre, F 142°C $[\alpha]_D^{20}$-25°

($CHCl_3$, c = 0,85), l'acide *m*-aminobenchrotrénoïque lévogyre au *m*-méthyl-aminobenchrotrène lévogyre, F 158°C, $[\alpha]_D^{20} - 15°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}63$).

Les études relatives aux corrélations de configurations dans ces diverses séries sont en cours et seront publiées ultérieurement.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) A. Mandelbaum, Z. Neuwirth et N. Caïs, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 902.
(2) H. Falk, K. Schlögl et W. Steyrer, *Monatsh.*, 97, 1966, p. 1029-1044.
(3) R. Dabard et A. Meyer, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 903.
(4) E. Mostardini, F. Calderazzo et R. Ercoli, *Chim. Ind.*, 42, 1960, p. 1231.
(5) R. B. Woodward, T. P. Rowman et G. C. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1940, p. 20.
(6) H. Falk et K. Schlogl, *Monatsh.*, 96, 1964, p. 267.
(7) B. Nichölls et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 551.

(*Laboratoire de Chimie organique E,*
Faculté des Sciences,
quai Dujardin, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures du pouvoir rotatoire de mélanges de p-azoxyanisol et de benzoate de cholestérol, et essai de vérification de la théorie de De Vriès.* Note (*) de M. **Pierre Chatelain** et Mme **Monique Brunet-Germain**, présentée par M. Jean Wyart.

Les mélanges de *p*-azoxyanisol et de benzoate de cholestérol à faible teneur en benzoate de cholestérol donnent des cristaux-liquides à structure cholestérique. Des mesures du pouvoir rotatoire spécifique et du pas ont été faites qui permettent une vérification quantitative de la théorie de Mauguin-De Vriès.

Dans des travaux antérieurs [(1), (2)] la théorie de Mauguin-De Vriès (3) a été vérifiée avec une assez bonne approximation dans le cas de mélanges de *p*-azoxyphénétol et de benzoate de cholestérol. Cette théorie donne la valeur du pouvoir rotatoire d'une préparation monocristal-liquide cholestérique en fonction de la longueur d'onde, des indices n_1 et n_2 des lamelles biréfringentes et du pas p de leur empilement hélicoïdal. Nous avons pensé intéressant de reprendre ce travail pour des mélanges de *p*-azoxyanisol et de benzoate de cholestérol, qui donnent aussi des cristaux-liquides à structure cholestérique, dans un domaine de température de 30° inférieur à celui des mélanges de Cano. Il faut noter que pour nos mélanges titrant en poids 5, 10, 15, 20/100 en benzoate de cholestérol, les températures de transformation isotrope t_{fi} sont les mêmes que celle du *p*-azoxyanisol pur : 134°.

Mesures. — 1° *Pouvoir rotatoire spécifique.* — La méthode de mesure au microscope polarisant (2) a été utilisée en l'améliorant par introduction

Tableau I.

Pouvoir rotatoire en degrés par millimètre.

λ (Å)...	6 438.	5 890.	5 461.	5 086.	4 916.	4 800.	4 678.
			Mélange 20/100.				
132°...	2 500	3 000	3 900	5 000	6 000	6 900	8 400
130....	3 100	3 800	4 800	6 400	7 500	8 500	10 000
125....	4 100	5 200	6 800	8 800	10 200	11 500	13 200
120....	4 900	6 100	7 900	10 400	12 100	13 600	15 700
115....	5 300	6 700	8 700	11 700	13 800	15 400	17 700
110....	5 800	7 400	9 600	12 800	14 900	16 800	19 400
100....	6 800	8 700	11 300	14 800	17 300	19 300	22 200
90....	7 900	10 200	13 000	16 900	19 600	22 000	25 200

λ (Å)...	6 438.	5 890.	5 461.	5 086.	4 916.	4 800.	4 678.
			Mélange 15/100.				
132°...	3 200	4 300	5 600	7 300	8 700	10 000	11 500
130....	4 000	5 300	6 900	9 000	10 800	12 100	14 000
125....	5 300	7 100	9 200	12 100	14 400	16 000	18 600
120....	6 300	8 300	10 800	14 100	16 900	18 800	22 100
115....	6 900	9 100	11 900	15 800	18 700	21 100	24 800
110....	7 600	10 000	13 000	17 200	20 500	22 900	26 800
100....	8 800	11 600	15 000	19 900	23 600	26 600	30 900
90....	10 000	13 200	17 200	22 700	26 800	30 300	34 900
			Mélange 10/100.				
132°...	4 500	6 000	7 800	10 700	12 700	15 000	17 700
130....	5 600	7 400	9 800	13 300	16 000	18 600	21 500
125....	7 700	10 000	13 300	17 700	21 400	24 500	27 800
120....	9 400	12 200	16 000	21 100	25 300	28 800	32 800
115....	10 600	13 900	18 200	23 900	28 500	32 200	37 000
110....	11 500	15 000	20 000	26 500	31 200	35 200	40 600
100....	13 000	17 200	22 700	30 500	35 700	40 200	46 500
90....	14 600	19 200	25 400	33 800	39 900	44 900	52 000
			Mélange 5/100.				
132°...	10 000	13 300	17 800	24 200	28 600	31 800	37 700
130....	12 400	16 600	21 600	29 000	33 800	37 800	43 700
125....	16 200	21 400	27 700	36 800	42 900	48 000	54 500
120....	18 800	24 700	32 100	42 500	49 200	55 200	62 600
115....	20 800	27 500	35 800	47 100	54 500	60 800	69 100
110....	22 800	30 000	38 800	50 700	58 800	65 500	74 500
100....	25 900	34 000	43 900	57 100	66 200	73 100	83 700
90....	28 200	37 200	48 000	62 200	71 900	79 400	90 600

d'une translation de la préparation (tableau I). Les erreurs de mesure sont de l'ordre de 5 %.

2° *Pas.* — Ils ont été mesurés à partir des discontinuités de Grandjean obtenues entre plan et lentille cylindrique frottés, avec des erreurs de l'ordre de 10 % (tableau II).

TABLEAU II.

Pas en fonction du titre et de la température.

Titre.......	5/100.	10/100.	15/100.	20/100.
134°.......	3,04 μ	1,52 μ	1,01 μ	0,76 μ
130........	3,08	1,54	1,03	0,77
125........	3,12	1,56	1,04	0,78
120........	3,15	1,57	1,05	0,78
115........	3,16	1,58	1,05	0,79

REMARQUES. — I. Il est facile de voir que le pouvoir rotatoire et le pas sont proportionnels à l'inverse du titre pour une longueur d'onde et une température données. Il en résulte que, dans les mêmes conditions, le pouvoir rotatoire est proportionnel au pas.

II. En comparant le pouvoir rotatoire spécifique de ces mélanges à celui des mélanges de *p*-azoxyphénétol et de benzoate de cholestérol, les valeurs mesurées diffèrent de 10 % au plus, à condition de les comparer ux mêmes températures réduites $\theta = t_{fi} - t$ [4]. Par exemple poura $\lambda = 5086$ Å et $\tau = 5/100$ pour les mélanges benzoate-azoxyanisol (B. A.), $t_{fi} = 134^\circ$ et benzoate-azoxyphénétol (B. P.), $t_{fi} = 164^\circ$ nous obtenons :

θ.....	34°.	29°.	24°.	19°.	14°.	9°.	4°.
B. A...	57 100	54 000	50 700	47 100	42 500	36 800	29 000
B. P...	65 000	60 200	55 400	50 500	45 400	39 300	29 800

Les pas étant très voisins, les écarts sont dus au fait que la biréfringence du *p*-azoxyphénétol est plus élevée, aux mêmes températures réduites, que celle du *p*-azoxyanisol alors que les indices sont plus faibles.

VÉRIFICATION DE LA THÉORIE DE MAUGUIN-DE VRIÈS. — Cette similitude de résultats permet de prévoir que nous devons retrouver des vérifications analogues à celle de Cano. Tous les calculs ont été faits, dans le cas de nos mélanges, en admettant que les valeurs des indices n_1 et n_2 sont égales, en première approximation, aux valeurs n_e et n_0 des indices du *p*-azoxyanisol pris aux mêmes températures [5].

Effectivement les résultats expérimentaux et théoriques présentent un aussi bon accord pour toutes les comparaisons relatives. Le calcul des valeurs absolues du pouvoir rotatoire a été fait seulement dans le cas du 5/100 (mélange pour lequel l'hypothèse relative aux indices n_1 et n_2 paraît la plus valable).

Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant le calcul sans aucune autre approximation [6]. Mais alors que Cano et Martin arrivent en général à une bonne coïncidence avec les résultats expérimentaux, nous observons des écarts systématiquement trop forts (10 à 25 % lorsque la température passe de 100 à 132°) ; cette erreur provient sans doute de ce que la biréfringence du benzoate est inférieure à celle du *p*-azoxyanisol mais cela ne permet pas d'interpréter complètement l'écart. Il faut sans doute admettre que l'angle des directions moyennes des molécules de *p*-azoxyanisol avec l'axe hélicoïdal s'écarte de 90°, de plus en plus quand la température s'élève, ou bien que la théorie de De Vriès n'est qu'une première approximation.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) R. CANO et P. CHÂTELAIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 352.

(2) R. CANO, *Thèse*, 1966, Inscription au C. N. R. S. n° AO-1130.

(3) HL. DE VRIÈS, *Acta Crist.*, 4, 1951, p. 219.

(4) MAIER et SAUPE, *Z. Naturforschung*, 14 *a*, n° 10, 1959, p. 882 et 15 *a*, n° 4, 1960, p. 287.

(5) P. Chatelain et M. Germain, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 127. Dans cette Note les températures indiquées ne sont pas les températures réelles mais les températures repérées, car il existe une importante différence de température entre la préparation et le thermomètre. Pour connaître les indices aux températures réelles il faut diminuer de 3° toutes les températures données dans cette Note.

(6) R. Cano et J. C. Martin, Publication à paraître dans le *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie* en 1969.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleur massique des différentes formes de nitrate de cobalt tétrahydraté et dihydraté, de* 120 *à* 330°K. Note (*) de

Mlles **Anne-Marie Martre**, **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. René Lucas.

La chaleur massique des hydrates du nitrate de cobalt a été mesurée par une méthode d'analyse enthalpique différentielle. A côté des variétés « normales » (N) de tétrahydrate et de dihydrate, deux autres variétés « métastables » (M) ont été mises en évidence après un cycle thermique particulier de l'hexahydrate.

Si l'on représente, en première approximation, la chaleur massique de ces différentes formes par une loi linéaire en fonction de la température, on a

$$c_N = 0,142 + 0,92.10^{-3}(T - 120) \quad \text{et} \quad c_M = 0,116 + 0,98.10^{-3}(T - 120)$$

pour les formes N et M du tétrahydrate de 120 jusqu'à 270 et 250°K et

$$c_N = 0,150 + 0,63.10^{-3}(T - 120) \quad \text{et} \quad c_M = 0,115 + 0,81.10^{-3}(T - 120)$$

pour les formes N et M du dihydrate de 120 jusqu'à 330 et 270°K.

Les chaleurs massiques ont été mesurées par la méthode d'analyse enthalpique différentielle (A. E. D.) décrite précédemment (1) pour l'étude de l'hexahydrate, en températures croissantes, à partir de 100°K ou à partir de la température ordinaire. Cette méthode a été utilisée sous sa forme relative puisque nous avons déterminé les quantités de chaleur après un étalonnage préalable de l'appareil, dans les mêmes conditions expérimentales en prenant pour référence la chaleur massique du chlorure de potassium.

Si l'on admet une incertitude expérimentale de 2 % sur ce coefficient d'étalonnage qui s'ajoute à celle, du même ordre, provenant de la dispersion pour chaque série de six à huit expériences, on peut estimer que la chaleur massique est déterminée à 4 % près environ.

Plusieurs procédés de déshydratation ont été employés pour préparer le tétrahydrate et le dihydrate à partir du nitrate de cobalt hexahydraté du commerce :

a. Déshydratation dans un dessiccateur à acide sulfurique. — A la température ordinaire et à la pression atmosphérique, le tétrahydrate est obtenu en quelques dizaines d'heures et il faut ensuite plusieurs jours pour transformer complètement de tétrahydrate en dihydrate (2).

b. Déshydratation sous vide. — A la température ordinaire et sous une pression de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} mm de mercure, le tétrahydrate s'obtient en 1 ou 2 h. Dans les mêmes conditions de pression et chauffé au voisinage de 50°C il est transformé en dihydrate en une dizaine d'heures.

c. Déshydratation après A. E. D. — Il ne s'agit pas réellement d'un mode nouveau de déshydratation mais plutôt de la déshydratation d'une forme particulière d'hexahydrate.

Nous avons déjà signalé pour l'hexahydrate [(1), (3)], un diagramme d'A. E. D. inhabituel au réchauffement, au cours duquel les deux transformations de 240 et 293°K (B et C) sont remplacées par une transformation unique (K) commençant, suivant les expériences, entre 253 et 270°K. Nous avons constaté que l'obtention de ce diagramme était liée à la mise sous vide de l'échantillon et, par l'emploi de récipients rendus volontairement étanches ou non étanches, nous pouvons maintenant obtenir, soit les deux transformations B et C, soit la transformation K. De plus, dans ce dernier cas, en continuant l'A. E. D. au-dessus de la température ordinaire on observe toujours, après K, une très forte réaction endo-

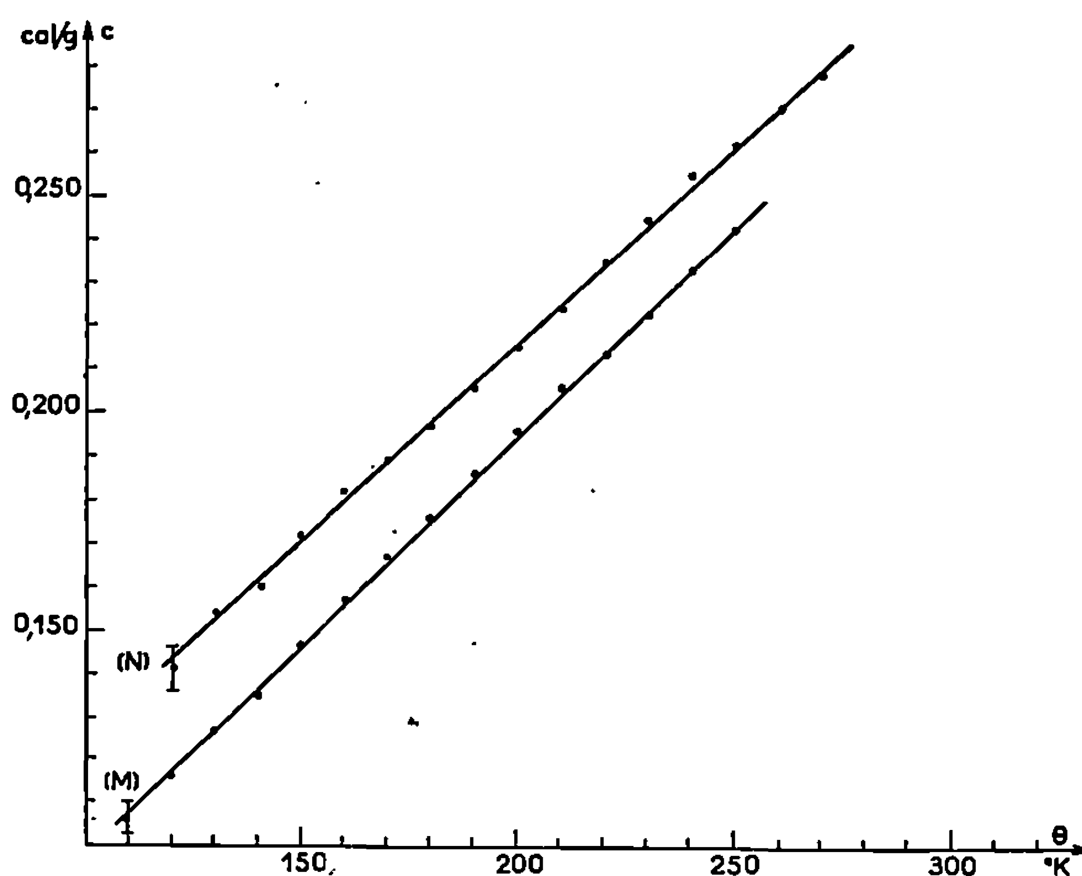


Fig. 1.

thermique, de l'ordre de 6 à 8 fois K, qui correspond à la transformation de l'hexahydrate en tétrahydrate. En effet, à la fin de cette réaction, vers 330°K, l'échantillon ne présente aucune trace de fusion (alors que l'hexahydrate est fondu à cette température) et il a subi une diminution de masse correspondant au départ de 2 molécules d'eau par molécule d'hexahydrate.

Notons encore que pour ces expériences d'A. E. D. sur les hydrates, nous avons vérifié, par pesées de l'échantillon avant et après les expériences, qu'il n'y avait pas d'évolution de composition pendant la durée du cycle thermique.

Chaleurs massiques du tétrahydrate (*fig.* 1). — Les chaleurs massiques ont été mesurées pour les trois types d'échantillons dont la préparation est décrite ci-dessus.

Pour les deux premiers, les résultats sont les mêmes et sont représentés par la courbe N. Cependant, on peut signaler, pour les échantillons préparés sous vide, que toutes les courbes enregistrées n'ont pas été utilisables

pour les calculs, certaines présentant des irrégularités importantes qui semblent correspondre à une mauvaise stabilité de l'hydrate. Il en a été de même pour toutes les tentatives d'A. E. D. faites au-dessus de la température ordinaire.

Pour le troisième type, la chaleur massique est représentée par la courbe M, limitée à 250°K car la dispersion devient rapidement importante au-dessus de cette température.

Nous avons voulu vérifier si le fait que la déshydratation ait lieu ou non à l'intérieur du récipient (tassement de l'échantillon) ou celui que l'hexahydrate soit refroidi à 80°K avant sa déshydratation ne sont pas susceptibles

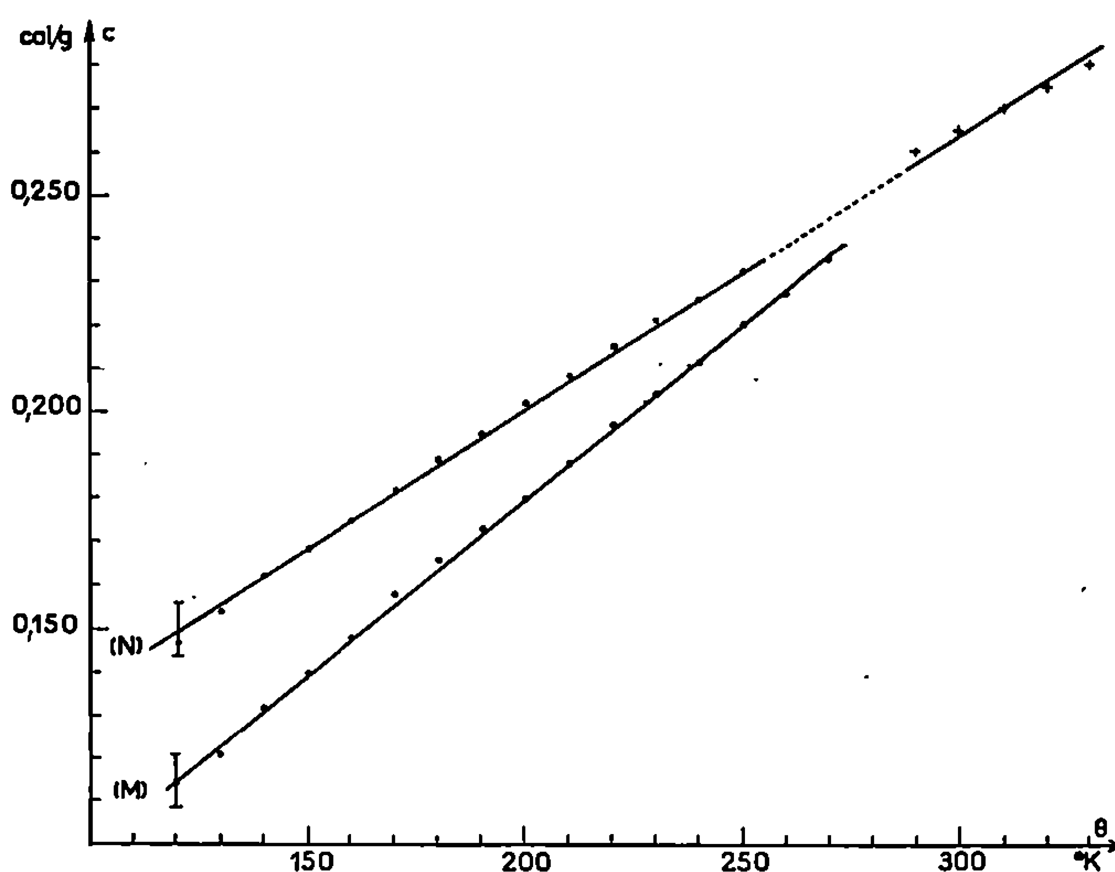


Fig. 2.

de modifier les valeurs calculées à partir de courbes d'A. E. D. Pour cela nous avons :

— Déshydraté sous vide l'hexahydrate du commerce placé à l'intérieur du récipient (non étanche) servant ensuite pour l'A. E. D. du tétrahydrate. Ceci conduit à une courbe N que l'on ait ou non rendu le récipient étanche pour cette expérience.

— Refroidi à 80°K à la pression atmosphérique, l'hexahydrate placé dans le récipient et, après retour à la température ordinaire, déshydraté comme dans le cas précédent. On obtient également une courbe N.

— Exécuté deux A. E. D. successives sur un même échantillon sans ouverture du récipient, chacun des résultats M ou N au premier cycle reste inchangé au deuxième.

— Enfin transvasé l'échantillon entre deux A. E. D. successives : les résultats de type N ne sont pas modifiés et ceux de type M au premier cycle deviennent de type N au second.

Après ces expériences de contrôle, il semble bien que l'on puisse affirmer l'existence de deux variétés de tétrahydrate, l'une « normale » (courbe N)

et celle que l'on propose d'appeler « métastable » (courbe M) puisqu'un simple transvasement la fait revenir à la variété normale. C'est celle obtenue par déshydratation d'une forme particulière de l'hexahydrate.

CHALEURS MASSIQUES DU DIHYDRATE (*fig.* 2). — Comme pour le tétrahydrate on obtient deux valeurs différentes de la chaleur massique suivant les conditions de préparation. La courbe N correspond aux dihydrates préparés, soit sous vide, soit au dessiccateur; les points de 290 à 330°K sont ceux d'expériences faites seulement à partir de la température ordinaire. La courbe M correspond au dihydrate préparé par déshydratation du tétrahydrate « métastable ».

On a pu vérifier que pour 2 A. E. D. successives sans ouverture du récipient, chacun des résultats M ou N au premier cycle reste inchangé au second, tandis qu'après un premier cycle de type M, un transvasement du produit provoque une évolution vers un résultat de type N au deuxième cycle. Tandis que cette transformation de M en N était totale pour le tétrahydrate, ici elle est quelquefois partielle et l'on obtient alors des valeurs intermédiaires entre N et M, mais le transvasement provoque toujours au deuxième cycle une augmentation de la chaleur massique.

Il semble donc que pour le dihydrate, on ait également mis en évidence l'existence de deux variétés que l'on peut encore appeler « normale » (N) et « métastable » (M) différant par leurs chaleurs massiques tout au moins à basse température.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

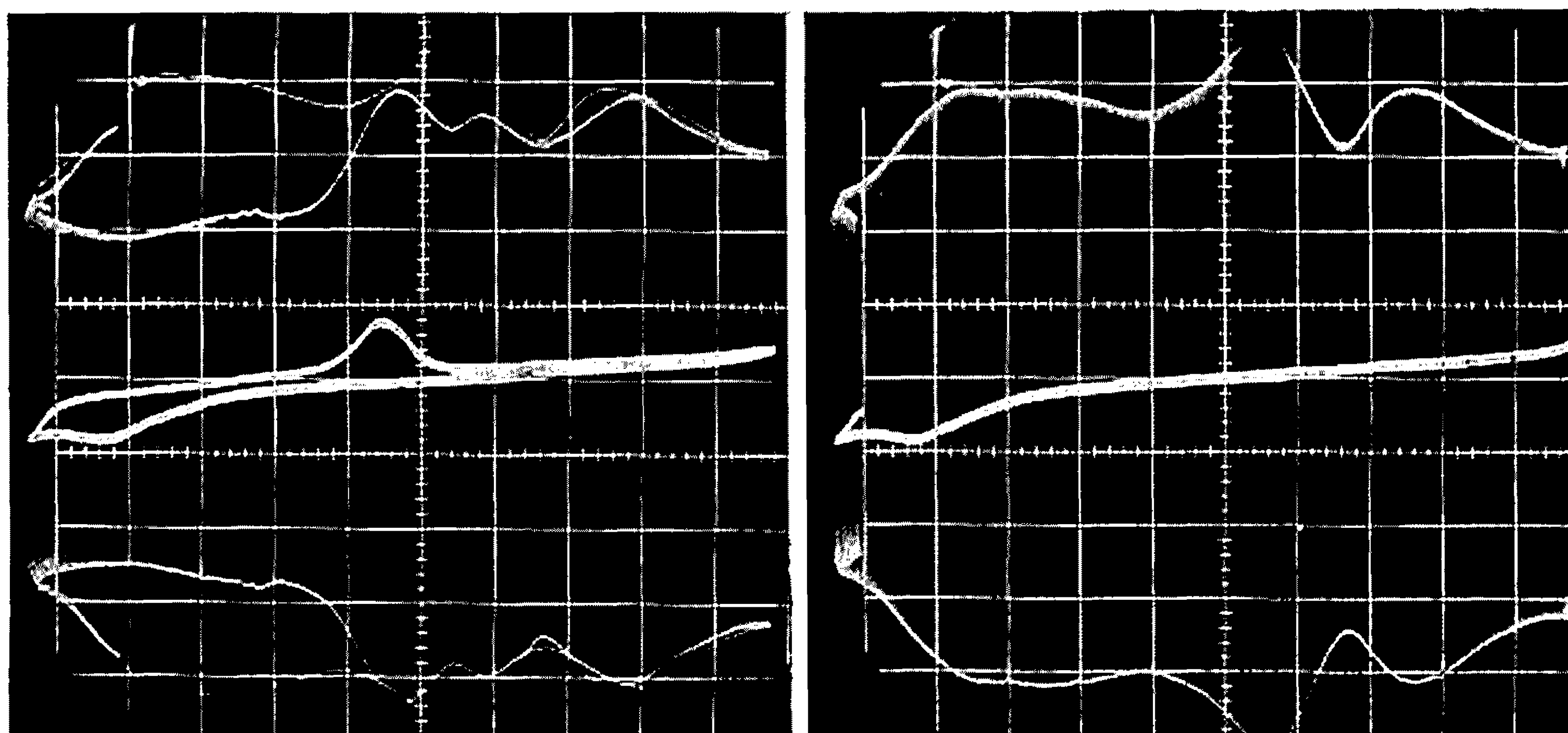
(1) P. POUILLEN et J. SAUREL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1627.
(2) P. POUILLEN, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1965.
(3) P. POUILLEN et J. SAUREL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1661.

(Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes capacité différentielle-potentiel de l'interface or monocristallin-solutions diluées neutres de sulfate de potassium.* Note (*) de Mlles **Antoinette Hamelin**, **Micheline Sotto** et M. **Georges Valette**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes capacité différentielle-potentiel de l'interface électrodes planes d'or d'orientations cristallographiques {110}, {100} et {111} — solutions de sulfate de potassium de concentrations 0,01, 0,005 et 0,0025 M, sont données. Seul le plan {110} met en évidence un minimum marqué de la capacité différentielle s'accentuant avec la dilution.

Nous avons déjà montré que les courbes capacités différentielle-potentiel C(V) d'une électrode plane monocristalline au contact d'une solution neutre de sulfate de potassium dépendent de l'orientation cristallographique du plan en contact avec la solution [(1), (2)].



(*a*) Balayage anodique et cathodique. (*b*) Balayage anodique.

Fig. 1. — Plan (110); vitesse de balayage : 23,5 mV.s^{-1}; fréquence : 15 Hz; Axe X : 0,2 V/carreau, extrémité droite du domaine de potentiel balayé — 0,77 V (e. c. s.). Axe Y : courant de réduction porté suivant le sens positif.

Nous exposerons ici les mesures faites en utilisant des solutions neutres 0,01, 0,005 et 0,0025 M en sulfate de potassium. Les préparations des électrodes et des solutions ont été décrites précédemment (1).

Les orientations cristallographiques des électrodes données ici sont les orientations moyennes des surfaces repérées aux rayons X, à l'échelle microscopique les surfaces présenteraient au contact de la solution des facettes d'orientations cristallographiques différentes.

Les mesures ont été effectuées à basses fréquences (12 à 30 Hz) afin que les approximations faites dans la mesure de l'admittance restent

valables (³). Le montage décrit (²) a été adapté aux mesures à plus basses fréquences en montant deux amplificateurs sélectifs en série, l'un ayant une sélectivité variable; en augmentant la sélectivité le temps de réponse de l'amplificateur augmente, les mesures ont donc été faites en balayant le domaine de potentiel étudié à 23,5 mV/s.

La figure 1 donne les oscillogrammes des enregistrements simultanés des courbes C(V) et intensité-potentiel I(V) obtenus pour le plan (110)

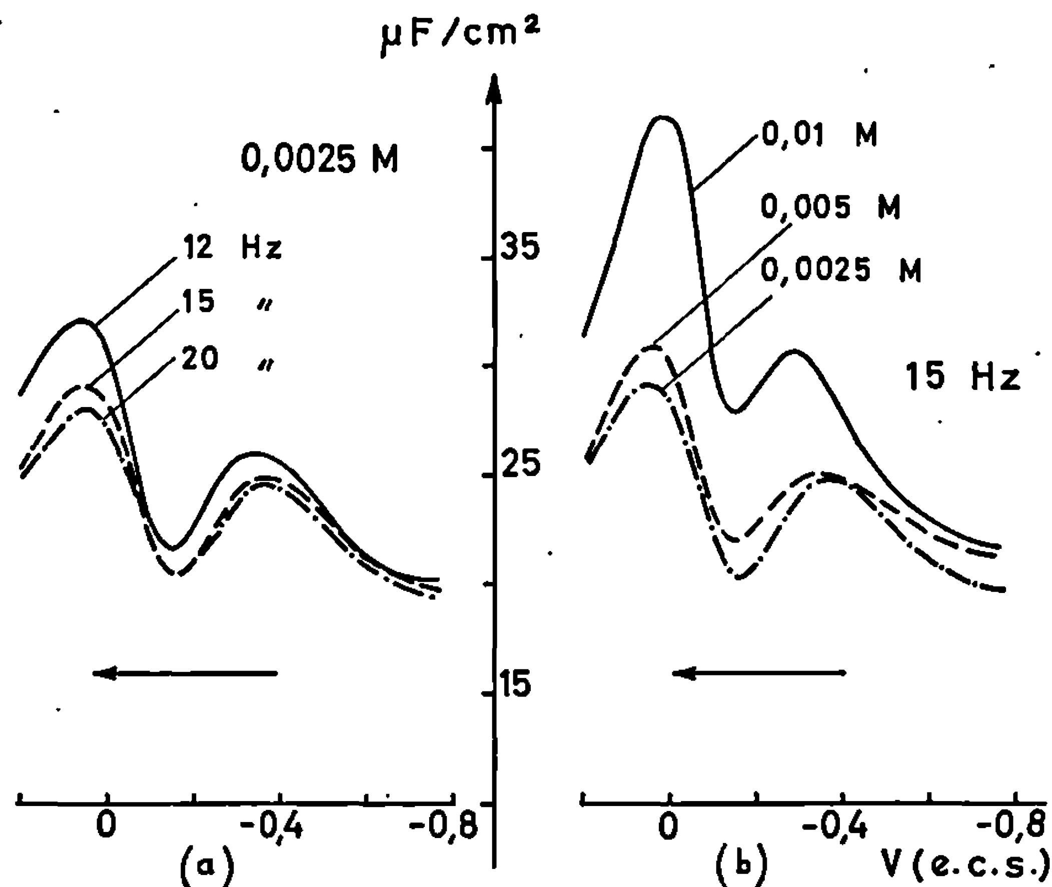


Fig. 2. — Plan (110); vitesse de balayage : 23,5 mV.s⁻¹;

(*a*) Influence de la fréquence sur les courbes C(V);

(*b*) Influence de la concentration en K_2SO_4 sur les courbes C(V); fréquence de mesure : 15 Hz.

au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation et pour une solution 0,0025 M en K_2SO_4; dans les deux sens de balayage on observe l'apparition d'un minimum de capacité dans le domaine cathodique.

Pour le plan (110), l'influence de la variation de la fréquence du signal sinusoïdal sur les courbes C(V) (solution 0,0025 M, balayage anodique) est représentée figure 2*a*; on observe un minimum de la capacité différentielle à -150 ± 20 mV (e. c. s.). L'influence de la variation de la concentration sur les courbes C(V) est donnée figure 2 *b*, le minimum observé s'accentue lorsque la concentration diminue. K_2SO_4 étant un électrolyte asymétrique et les ions sulfates s'adsorbant spécifiquement, le potentiel du minimum n'est que voisin du potentiel du point de charge nulle.

Pour le plan (100) seules les solutions de concentration 0,0025 M permettent d'observer un minimum, peu accentué d'ailleurs, à -50 ± 50 mV (e. c. s.); ceci a été vérifié pour huit essais sur trois échantillons différents.

Pour le plan (111) aux concentrations étudiées ici, comme pour 0,02 M [3], il n'apparaît qu'une dépression de la courbe C(V) entre + 200 et — 100 mV (e. c. s.); nous avons observé ce phénomène au cours de 14 essais sur 4 échantillons différents.

Les résultats obtenus lors d'un balayage anodique en solution 0,005 M pour les plans (110), (100), (111) et une surface polycristalline sont donnés sur la figure 3.

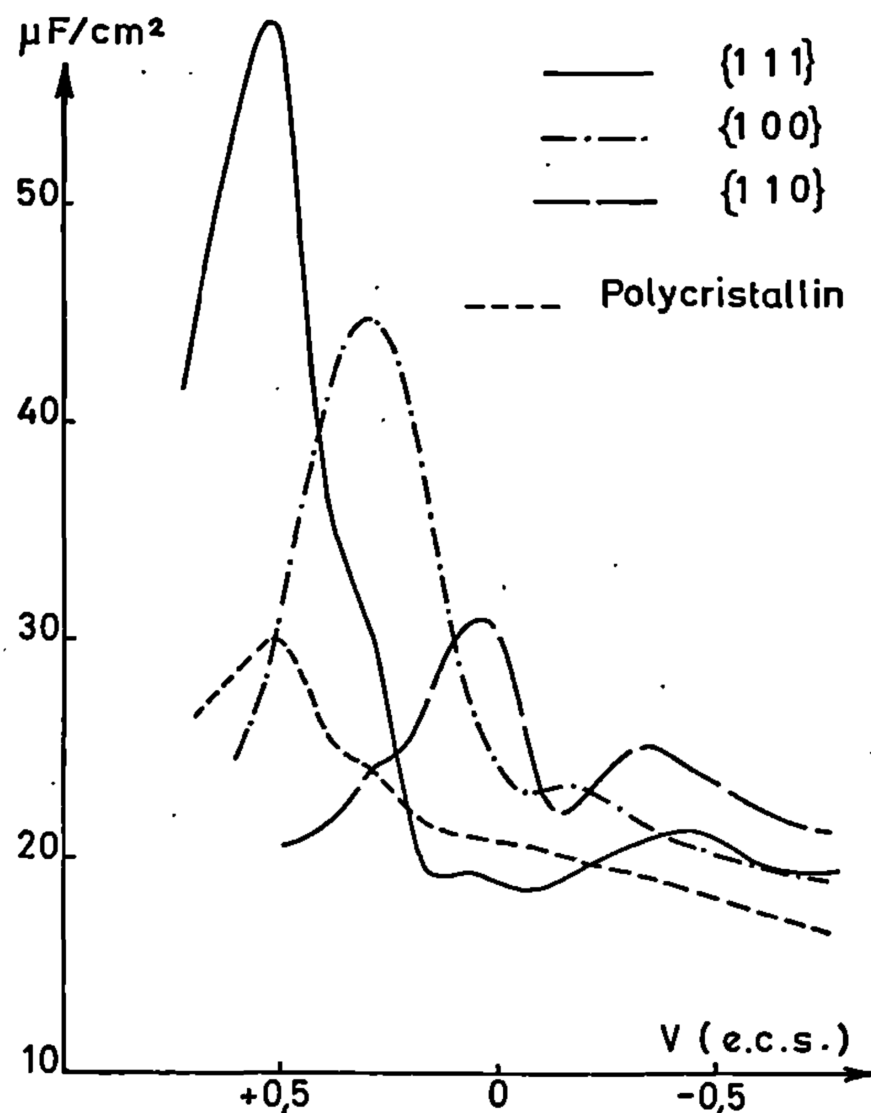


Fig. 3. — Influence de l'orientation cristallographique sur les courbes C(V); fréquence de mesure : 15 Hz; vitesse de balayage : 23,5 mV.s⁻¹; concentration en K_2SO_4, 0,005 M.

En conclusion, les résultats obtenus en solutions très diluées de sulfate de potassium montrent que :

— pour le plan (110) comme pour les électrodes sphériques d'or préparées par fusion [4], un minimum apparaît s'accentuant avec la dilution; ce minimum, de l'ordre de 20 μF/cm² pour 0,0025 M, est supérieur à la valeur théorique, ce qui pourrait s'expliquer par l'intervention au contact de la solution d'autres orientations cristallographiques que celle repérée aux rayons X;

— pour le plan (100) un minimum n'apparaît que pour la solution la plus diluée;

— pour le plan (111) aucun minimum n'apparaît quand la dilution augmente.

L'importance et le potentiel du minimum sont donc anisotropes.

Il est intéressant de remarquer que pour le plan (110) le potentiel du minimum est très voisin de celui du maximum dû à l'adsorption des ions sulfates en solution 0,2 M ([2]). Ceci n'a pas été observé pour les plans (111) et (100). Le potentiel d'adsorption des ions sulfates est d'autant plus positif que la densité atomique superficielle est plus grande.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

([1]) J. CLAVILIER, A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
([2]) A. HAMELIN, J. CLAVILIER et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 435.
([3]) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
([4]) M. PETIT et J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 145.

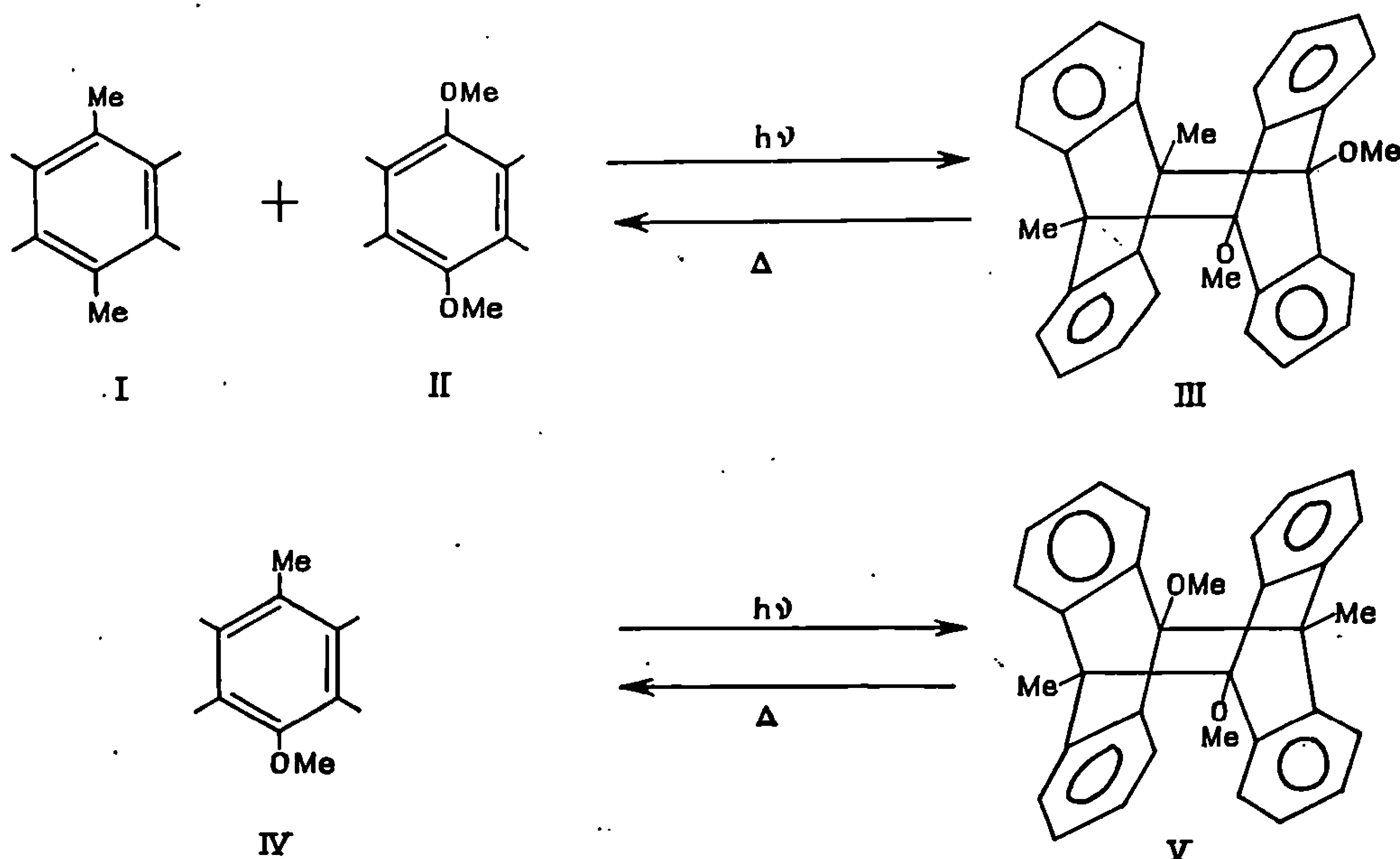
(*Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,* 92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

PHOTOCHIMIE. — *Obtention et décomposition thermique d'un photodimère anthracénique croisé tétrasubstitué en méso.* Note (*) de MM. **René Lapouyade, Alain Castellan** et **Henri Bouas-Laurent**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Alors que les dérivés mésodisubstitués symétriques de l'anthracène ne se laissent pas photodimériser, l'irradiation d'un mélange équimoléculaire de diméthyl-9.10 anthracène et de diméthoxy-9.10 anthracène a donné naissance au diméthyl-9.10 diméthoxy-9'.10' dianthracène, premier photodimère anthracénique croisé tétrasubstitué en méso. Sa stabilité thermique est comparée à celle du photodimère du méthyl-9 méthoxy-10 anthracène.

On sait que, contrairement à certains dérivés mésodisubstitués dissymétriques [comme le méthyl-9 méthoxy-10 anthracène (IV)] les dérivés disubstitués en -9.10 symétriques résistent à la photodimérisation ([1]). Nous avons vérifié ce résultat sur le diméthyl-9.10 anthracène (I) et le diméthoxy-9.10 anthracène (II) en les irradiant en solution éthérée dégazée par barbotage d'argon (lampe haute pression 125 W; récipients en « pyrex »). Le composé (I) laisse déposer une petite quantité de photooxyde après 6 h, tandis que (II) reste inerte après 11 h d'irradiation.

Un argument d'ordre stérique a été avancé [([2]), ([3])] pour expliquer l'absence de photodimérisation du composé (I) dont on connaît l'excimère ([3]). Mais le facteur stérique n'est peut-être pas le seul; on a en effet



réussi à isoler ([4]) les photoisomères dianthracéniques de bis (alkyl-10' anthryl-9')-1.2 éthanes dans lesquels deux groupes R sont en vis-à-vis. L'excimère du composé (II) ne semble pas avoir été signalé; dans ce cas,

l'effet stérique ne peut être invoqué mais on peut penser que la densité électronique en méso est insuffisante ([2]). Il ne faut pourtant pas sous-estimer le facteur d'instabilité thermique des photodimères hypothétiques.

Il était toutefois possible d'imaginer, d'après la différence d'électronégativité du méthyle et du méthoxyle, que le photodimère croisé (III) avait quelque chance de se former, par l'intermédiaire d'un exciplexe transitoire ([5]). Le facteur stérique ne devait pas être un obstacle puisque le diméthyl-9.10′ diméthoxy-9′.10 dianthracène (V) était connu ([2]).

Effectivement, le mélange équimoléculaire de (I) et (II) en solution dans l'éther sommairement dégazé (conc. : 2.10^{-2} mole.l^{-1} en chacun des monomères) irradié dans le pyrex avec une lampe haute pression 125 W pendant 16 h conduit au photodimère croisé (III) (Rdt 43 %); il se présente sous forme de cristaux blancs relativement solubles, F_{inst} 210°; F 152-185° (microscope à platine chauffante). Il a été caractérisé par : *a. l'analyse centésimale; b. la décomposition thermique :* le mélange qui en est issu fond sur une zone de 165 à 185°, comme le mélange mole à mole authentique des deux monomères. Les spectres infrarouges du produit de décomposition thermique et du mélange authentique sont superposables. Il a été possible également de doser le pourcentage des monomères par chromatographie en phase vapeur; *c. la R. M. N.* (solution dans $DCCl_3$, référence interne : T. M. S.). On note les déplacements chimiques suivants, en δ, pour le dimère (III) et les deux monomères (I) et (II) : photodimère (III) : $2{,}00.10^{-6}$ (6 hydrogènes dans deux groupes CH_3); $3{,}31.10^{-6}$ (6 hydrogènes dans deux groupes OCH_3). Diméthyl-9.10 anthracène (I) : $3{,}08.10^{-6}$ (6 hydrogènes dans deux CH_3); diméthoxy-9.10 anthracène (II) : $4{,}02.10^{-6}$ (6 hydrogènes dans deux OCH_3).

Le composé (III) est le premier photodimère anthracénique croisé de ce type.

On a également soumis au rayonnement de la même source le méthyl-9 méthoxy-10 anthracène en solution éthérée (conc. : 2.10^{-2} mole.l^{-1}) pendant 14 h et obtenu le photodimère (V) avec un rendement de 80 %. Cette réaction doit pouvoir s'expliquer par un mécanisme polaire ([2]).

Dans une étude cinétique de la décomposition thermique en solution, des bromo-9, dibromo-9.10′, formyl-9, diformyl-9.10′ dianthracènes, F. D. Greene et coll. ([6]) avaient conclu que la vitesse dépendait surtout de l'effet électronique des substituants.

Entre (III) et (IV) il semble que les différences d'effet électronique des substituants sur les liaisons 9-9′ et 10-10′ soient minimes. L'« effet stérique » des substituants est le même dans les deux dimères. On observe pourtant que (III) se décompose 3 à 4 fois plus vite (à 37 et 58° dans le benzène) que son isomère.

Comme le degré de symétrie des deux dimères est le même à l'état fondamental [(III) appartient au groupe de symétrie C_{2v} et (V) au

groupe C_{2h}], on peut suggérer que le processus de décomposition ne soit pas identique pour les deux isomères et que l'état de transition de (III) soit plus symétrique que celui de (V).

Nos recherches sont poursuivies dans ce sens.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 770.
(2) R. Lalande et R. Calas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 144.
(3) R. L. Barnes et J. B. Birks, *Proc. Roy. Soc.*, A, 291, 1966, p. 570.
(4) F. H. C. Stewart, *Australian J. Chem.*, 21, 1968, p. 1107.
(5) J. B. Birks, *Nature*, 214, 1967, p. 1187.
(6) F. D. Greene, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1356.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.)*

SPECTROCHIMIE. — *Spectre d'émission de* DCl^+ *et* DBr^+. *Structure vibrationnelle de la transition* $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i$. Note (*) de MM. **Louis Marsigny**, **Joseph Lebreton** et **Jacques Ferran**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension à travers un courant d'hélium contenant de faibles quantités de $CDCl_3$ ou de $CDBr_3$, permet l'observation de onze bandes nouvelles dues à l'émetteur DCl^+ et de douze bandes nouvelles dues à l'émetteur DBr^+.

Introduction. — Au cours d'une étude précédente, des émissions nouvelles de HCl^+ et HBr^+ ont été observées en utilisant la décharge haute tension à travers des dérivés halogénés d'hydrocarbures tels que CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_2Br_2, $CHBr_3$ [(1), (2), (3)]. Une étude parallèle sur $CDCl_3$ et $CDBr_3$ a mis en évidence un certain nombre de nouvelles bandes dues aux émetteurs DCl^+ et DBr^+.

Technique expérimentale. — La décharge électrique haute tension alternative (10 000 V, 250 VA) est produite dans un tube du type Schüler avec l'hélium comme gaz porteur (2). La pression est voisine de 0,5 mm de mercure. Les spectres ont été réalisés sur plaque « Kodak » 0 A 0, à l'aide des spectrographes « Hilger Médium Quartz » (dispersion : 8,5 Å/mm à 2 500 Å) et « Hilger Large Quartz » du type Littrow (7,5 Å/mm à 3 500 Å).

Résultats expérimentaux. — Le composé $CDCl_3$ permet d'observer onze têtes de bandes que nous attribuons à l'émetteur DCl^+, ainsi que quatre têtes de bandes déjà analysées par V. F. Norling (4) (spectre III).

Le composé $CDBr_3$ permet d'observer douze têtes de bandes attribuées à l'émetteur DBr^+ (spectres I et II).

On distingue aussi quelques bandes dues à DCl^+ et HBr^+, provenant sans doute de traces de produits chlorés et hydrogénés. Les résultats expérimentaux donnés dans les deux tableaux sont en accord avec la structure vibrationnelle déduite du décalage isotopique, provoqué par le deutérium. Les calculs sont faits à l'aide des formules de J. L. Dunham et des données relatives à HCl^+ et HBr^+ [(3) à (7)].

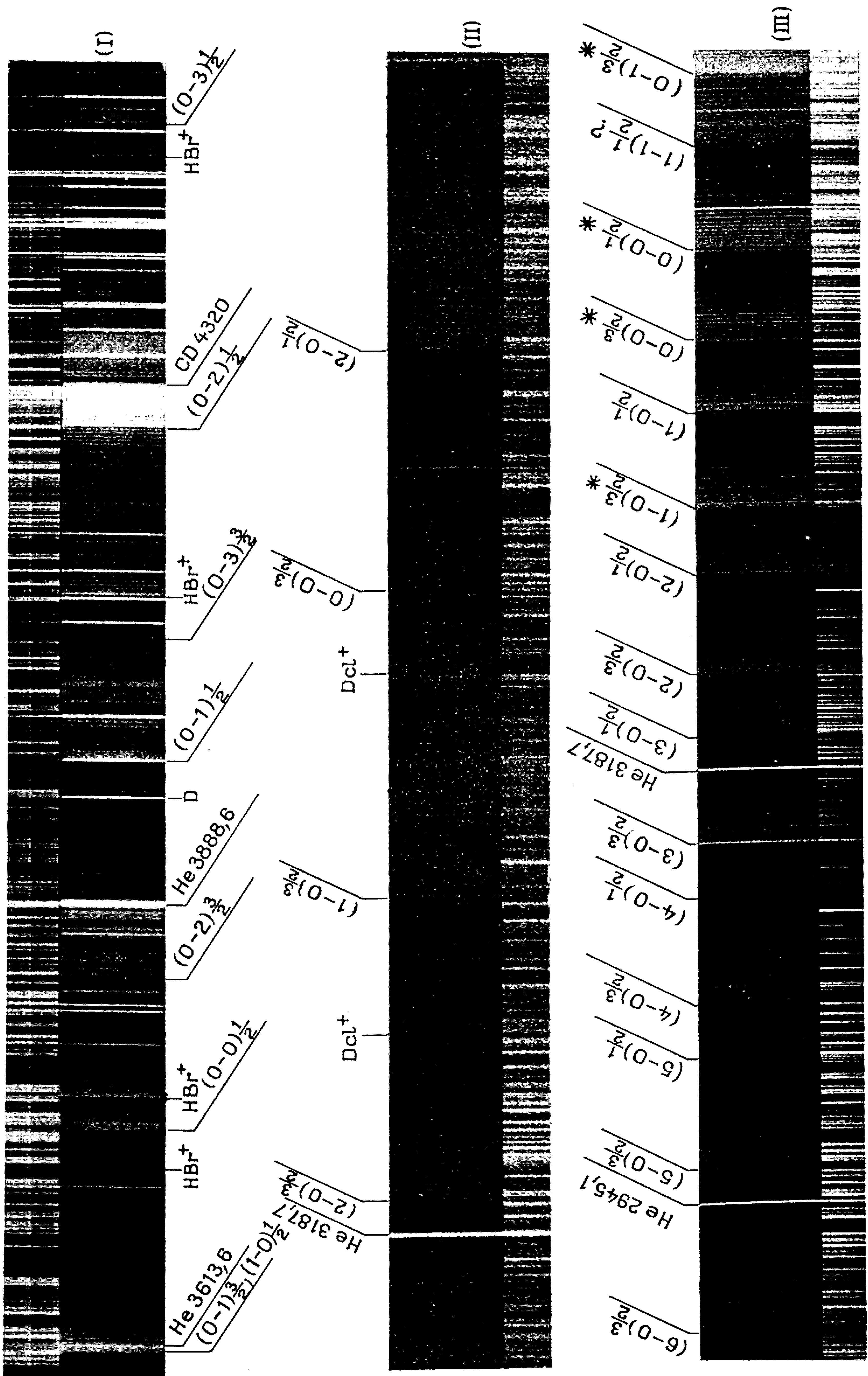
Tableau de Deslandres. — Il s'agit de têtes de bandes apparentes. Les bandes analysées par V. F. Norling sont marquées d'un astérisque.

La valeur supérieure figurant dans chaque ligne du tableau correspond à la demi-bande $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$, la valeur inférieure à la demi-bande $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$.

Légende de la figure.

$\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$ symbolisent respectivement les demi-bandes $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ et $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$.

★ Bandes analysées par V. F. Norling.


(I)
(II)
(III)
HBr+
CD 4320
HBr+
D
He 3888,6
HBr+
HBr+
He 3613,6
DCl+
DCl+
He 3187,7
He 3187,7
He 2945,1

a. DCl⁺.

v″ \ v′...	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
0	3 500*	3 367*	3 251	3 144	3 048	2 962,5	2 884
	3 580*	3 442	3 319,5	3 210	3 109	3 019	–
1	3 743*	–	–	–	–	–	–
	–	3 676 ?	–	–	–	–	–

b. DBr⁺.

v′ \ v″...	0.	1.	2.	3.
0	3 399,5	3 609	3 837,5	4 087
	3 739,5	3 991,5	4 272,5	4 585
1	3 294,5	–	–	–
	3 609	–	–	–
2	3 197	–	–	–
	3 493,5	–	–	–

CONCLUSION. — Ce travail a permis de caractériser un certain nombre de bandes dues à la transition $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i$ des émetteurs DCl^+ et DBr^+. L'étude rotationnelle de ces bandes est actuellement en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) G. PANNETIER, L. MARSIGNY, P. DESCHAMPS, J. GUILLAUME et N. LUQUET, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1162.

(2) L. MARSIGNY, J. LEBRETON, J. FERRAN et R. LAGRANGE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 176.

(3) L. MARSIGNY, J. LEBRETON, J. FERRAN et R. LAGRANGE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1731.

(4) V. F. NORLING, *Z. P.*, 104, 1937, p. 638.

(5) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular I, Spectra of Diatomic molecules*, 2e éd., 10e impression, D. Van Nostrand Cy Inc., p. 141.

(6) V. M. KULP, *Z. P.*, 67, 1931, p. 7.

(7) R. F. BARROW et A. D. CAUNT, *Proc. Phys. Soc.*, A, 66, 1953, p. 617.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale du Collège Scientifique Universitaire de Tours, Faculté des Sciences d'Orléans, 37-Tours-Grandmont, Indre-et-Loire.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Application de l'essai de traction interrompue à l'étude cinétique des processus de restauration et de polygonisation dans le fer de pureté électrolytique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Hilger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le degré d'avancement de la restauration est une fonction linéaire du logarithme du temps. L'énergie d'activation se réduit sensiblement à l'énergie de migration des lacunes [15 à 18 kcal/at-g (1), (2)] pour un taux d'avancement de l'ordre de 0,4 et atteint une valeur voisine de l'énergie d'autodiffusion dans le fer α [57 à 67 kcal/at-g (1), (2)] pour un avancement voisin de 1,0.

Les plaquettes de fer électrolytique dont l'analyse a été précédemment donnée ([3]) sont sciées en baguettes que nous laminons à froid au laminoir à gorges jusqu'à une section de $1{,}6 \times 1{,}6$ mm², puis tréfilons à l'aide d'une série de filières en carbure de tungstène échelonnées de 0,1 en 0,1 mm jusqu'à 1 mm de diamètre.

Les fils sont recuits 15 mn à 850°C après leur passage à la filière de 1,2 mm et 8 h à 850°C à la fin de l'opération. On les stocke à — 5°C pour éviter leur vieillissement ([4]).

Les recuits sont effectués en ampoules de « vycor » scellées sous vide. Les essais de traction interrompue sont effectués suivant la technique déjà décrite ([5]) à l'aide de la micromachine de traction Chévenard à la vitesse de 5 mm/mn.

Nous avons fixé une fois pour toutes à 8 % l'allongement permanent définissant l'écrouissage, ce qui nous permet d'opérer uniquement dans le domaine de restauration et de polygonisation ([6]).

La figure 1 représente en coordonnées semi-logarithmiques $x = f(\operatorname{Log} t)$ les variations du degré d'avancement de la restauration $x = (F - L)/(F - L_0)$ (L_0, F et L, limites élastiques respectives avant étirage, après étirage de 8 % et après le recuit qui suit l'étirage) en fonction du logarithme du temps aux températures de 600, 650, 700, 750, 820 et 890°C.

Dès l'instant que l'état d'équilibre thermique est atteint, c'est-à-dire au bout de 2 mn environ, les points expérimentaux se placent sur une droite dans un large intervalle de temps. Cependant, aux temps élevés apparaît nettement une direction asymptotique parallèle à l'axe $x = 0$. La valeur de x_{lim} est d'autant plus grande que la température est plus élevée. La détermination de l'énergie d'activation de restauration est effectuée en appliquant l'équation d'Arrhénius linéarisée sous la forme

$$\operatorname{Log} t = \text{Cte} + \frac{Q}{RT}.$$

La figure 2 représente les droites obtenues pour des degrés d'avancement compris entre 0,4 et 0,9.

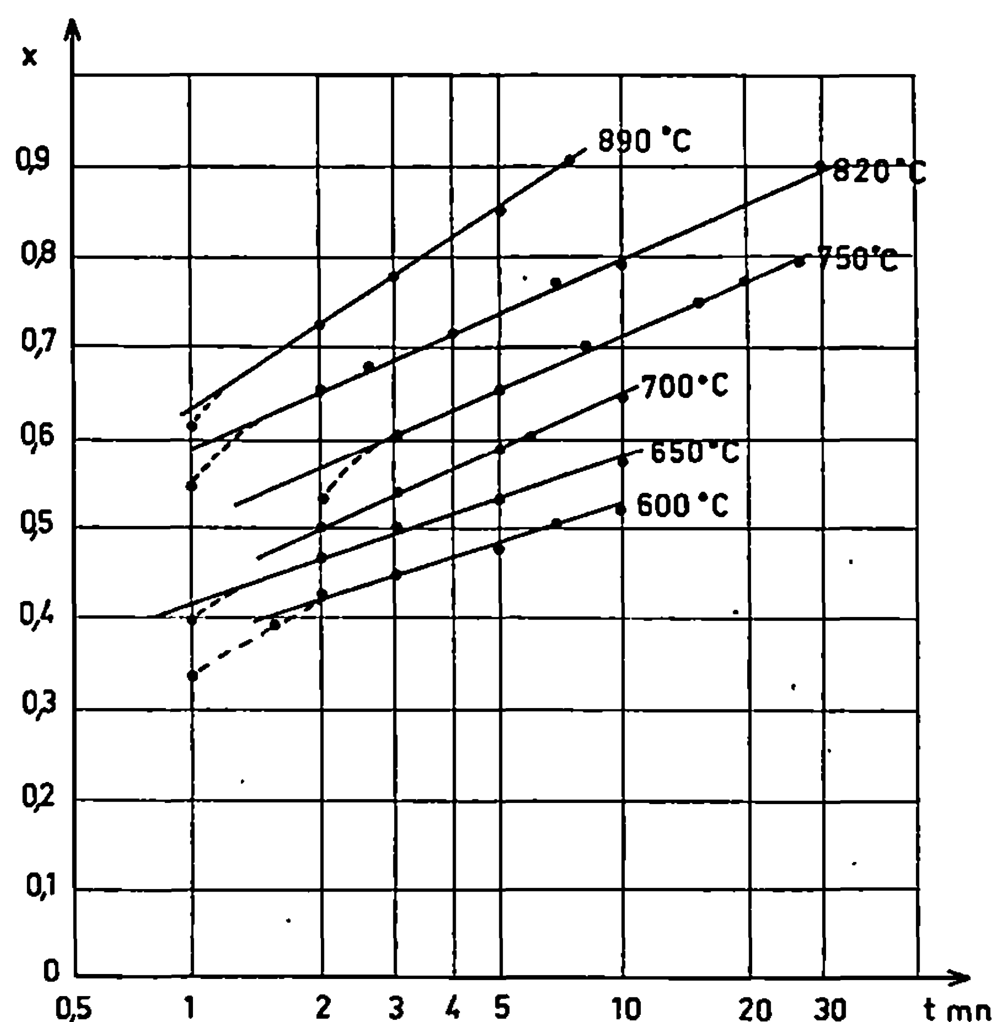


Fig. 1. — Variations de $x = (F - L)/(F - L_0)$ (L_0, F et L, limites élastiques avant étirage, après étirage de 8 % et après étirage et recuit) en fonction du logarithme du temps pour des températures comprises entre 600 et 900°C.

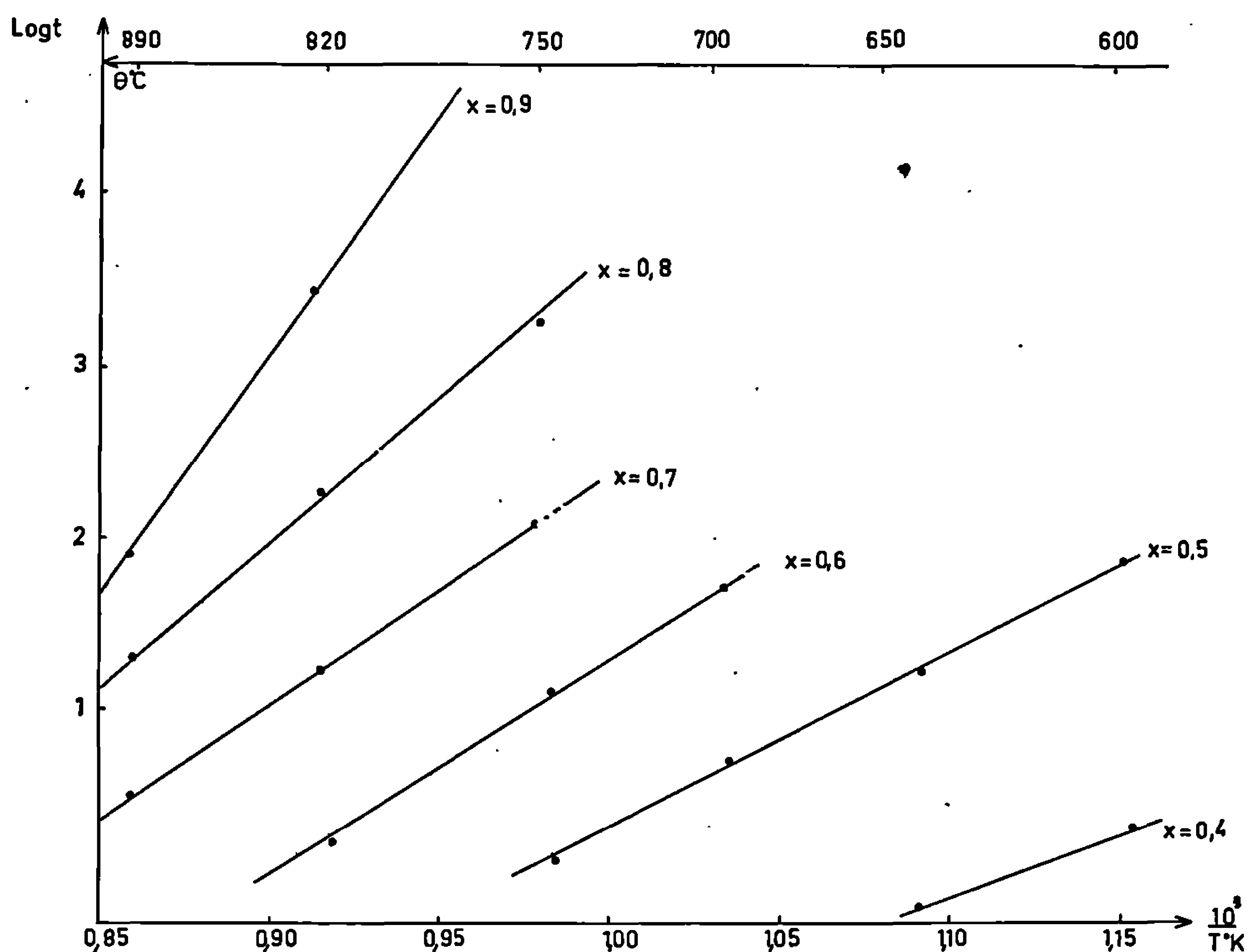


Fig. 2. — Détermination de l'énergie d'activation des phénomènes de restauration et de polygonisation à l'aide des courbes représentant les variations de Log *t* (*t*, temps) en fonction de 1/T (T, température absolue) à différents taux d'avancement $x = (F - L)/(F - L_0)$.

Le tableau ci-après donne les énergies d'activation Q déterminées à partir des pentes de ces droites.

x	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Q(kcal/at-g)	18	21	26	28	36	54

On voit que la valeur de Q obtenue pour $x = 0,4$, soit 18 kcal/at-g est voisine de l'énergie d'activation de la migration des lacunes dans le fer α. La valeur de Q atteinte pour $x = 0,9$ est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de l'autodiffusion dans le fer α. Ce dernier résultat doit être rapproché de celui qu'ont obtenu Michalak et Paxton (7) dans le cas du fer de zone fondue. Il faut noter cependant que ces auteurs, gênés par l'apparition de la recristallisation, ont limité leurs expériences à la température de 550°C et n'ont pas dépassé un taux d'avancement de la restauration de 0,6. En extrapolant leurs valeurs mesurées jusqu'à $x = 1,0$, ils ont obtenu une énergie d'activation de 67,4 kcal/at-g.

Nous avons pu, dans le cas du fer électrolytique, atteindre une restauration presque complète sans amorcer de phénomène de recristallisation.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Bibliothèque des Sciences et Techniques nucléaires, Presses Universitaires de France, Paris, 1966, p. 80, 511 et 1133.
(2) W. C. Leslie, J. T. Michalak et F. W. Aul, *Iron and its Dilate Solid Solution*, C. W. Spencer et F. E. Werner Eds (New York, Interscience Publishers), 1963, p. 119.
(3) J. P. Hilger, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 560.
(4) C. Trivi, *Diplôme d'Études supérieures (Sciences physiques)*, Nancy, 29 juin 1965.
(5) J. P. Hilger et R. Faivre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2108.
(6) J. P. Hilger, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2108.
(7) J. T. Michalak et H. W. Paxton, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 850.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26, *Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., Parc de Saurupt,* 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination par chromatographie en phase gazeuse des isothermes de sorption de vapeurs sur les fibres textiles.* Note (*) de MM. **Georges Edel** et **Bernard Chabert**, présentée par M. Georges Champetier.

On a montré dans une Note précédente (1), comment la loi fondamentale de la chromatographie gaz-solide est vérifiée pour des colonnes remplies d'éléments de fibres textiles et comment on pouvait en déduire la chaleur molaire d'adsorption de différentes vapeurs sur ces fibres. Les chromatogrammes obtenus permettent également un tracé rapide des isothermes de sorption de différentes vapeurs en vue de l'étude des modifications de structure des fibres, ainsi qu'il est montré dans la présente Note.

L'équation reliant la répartition d'une vapeur entre les phases fixes et les phases mobiles, et les données fournies par l'analyse chromatographique, a été établie par plusieurs auteurs [(2) à (7)]. La méthode de calcul utilisée, donnant l'isotherme d'équilibre à partir du profil du pic obtenu en chromatographie est celle proposée par E. Glueckauf (8). Les défauts de cette méthode résultent de l'hypothèse faite que l'équilibre est instantané, c'est-à-dire que l'on ne tient pas compte de l'élargissement du pic par diffusion et de la résistance aux transferts de masse entre la phase fixe et la phase mobile. Pour diminuer ces causes d'erreur, on a utilisé des colonnes courtes remplies d'éléments de fibres très fins.

Le taux de reprise de la vapeur sur la phase solide peut être calculé à partir d'un chromatogramme à l'aide de la formule

$$a = \frac{m_a S_{ads}}{m S_{pic}} \times 100;$$

m_a, masse d'adsorbat injectée dans la colonne en kilogrammes;
m, masse de l'adsorbant contenu dans la colonne en kilogrammes;
S_{ads}, surface en mètres carrés, comprise entre la courbe de sorption où l'équilibre est réalisé et le maximum du pic d'un gaz non adsorbé;
S_{pic}, surface totale, en mètres carrés, du pic obtenu lorsqu'on injecte une masse m_a de soluté.

La concentration c de l'adsorbat dans le gaz vecteur et sa pression partielle p correspondant au taux de reprise a ainsi calculé sont :

$$c = \frac{m_a v h}{S_{pic} D_s}, \qquad p = \frac{m_a v h RT}{M S_{pic} D_s};$$

v, vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur en mètres par seconde;
h, hauteur du pic en mètres;
D_s, débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne en mètres cubes par seconde;
R, constante des gaz parfaits = 8,31 J $(^oK)^{-1}$ $(mole)^{-1}$;

T, température de la colonne en degrés Kelvin;
M, masse moléculaire de l'adsorbat en kilogrammes.

Il faut remarquer que ces formules supposent que la vitesse v et le débit D, sont constants. Les isothermes seront tracées en portant en ordonnées le taux de reprise a et en abscisses le rapport p/p_0 (p_0 étant la pression de vapeur saturante à la température considérée).

L'appareillage utilisé a été décrit dans une Note précédente [1]. La présente étude a porté sur l'interaction des fibres de polyamide-6.6 avec des vapeurs d'eau et de méthanol.

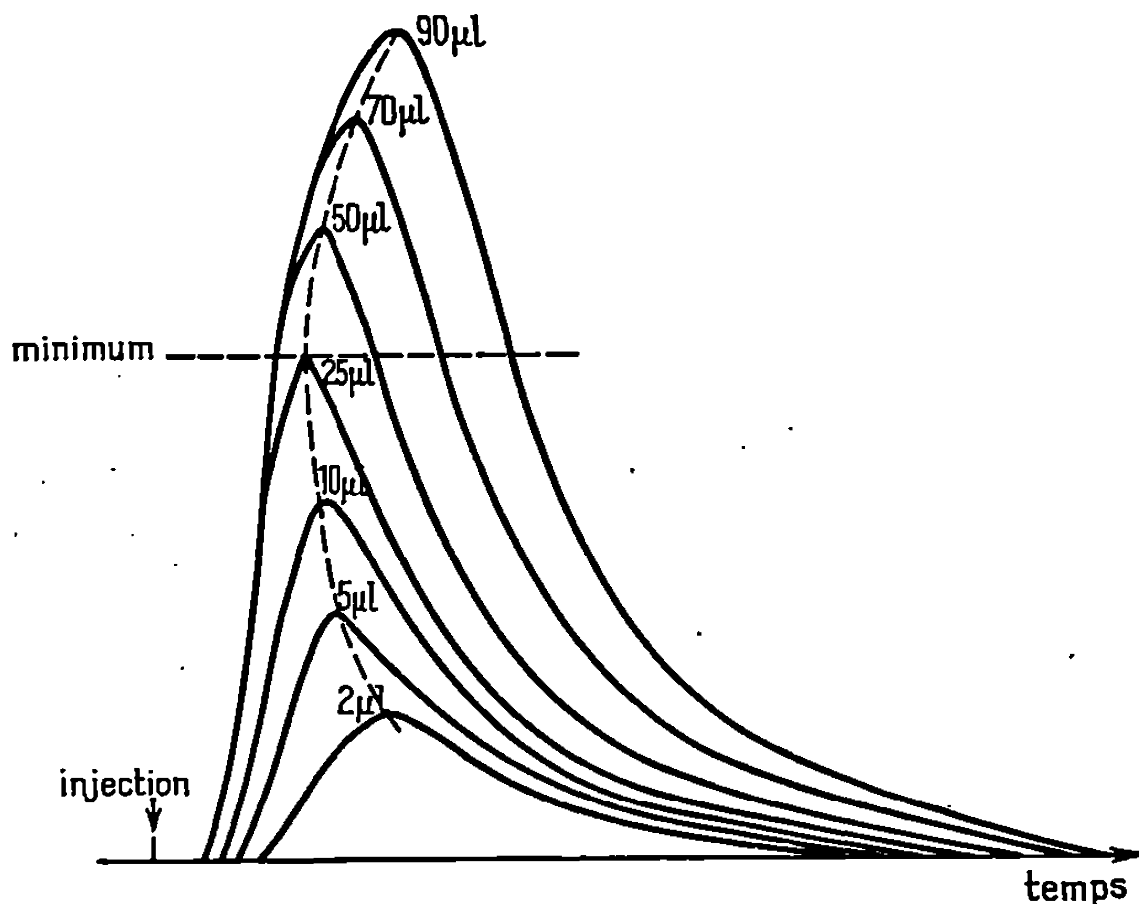


Fig. 1. — Évolution du pic chromatographique en fonction de la quantité d'eau injectée à 40°C sur du polyamide-6.6, en fibres.

Il a été constaté que la forme des pics chromatographiques subissait une évolution en fonction de la quantité de liquide injecté (*fig.* 1). Lorsque la quantité d'eau injectée augmente, la hauteur du pic correspondant croît, mais la distance de rétention passe par un minimum (ici pour 25 µl) qui correspondra au point d'inflexion de l'isotherme.

Pour tracer l'isotherme de sorption (*fig.* 2), selon la méthode de Glueckauf, on utilisera pour déterminer S_{ads} le bord diffus du pic chromatographique où est réalisé l'équilibre. Ainsi, pour de faibles quantités d'eau injectées, 1 à 25 µl, le pic tarde à sortir et présente une traînée; l'équilibre est réalisé à la désorption; cette partie de la courbe correspond à la partie de l'isotherme de distribution dont la concavité est dirigée vers l'axe des pressions de vapeur. L'adsorption d'eau s'effectue alors de préférence en un film monomoléculaire. Par contre, si la quantité d'eau injectée augmente, la forme du pic évolue, le front s'étire, l'équilibre est réalisé à l'adsorption. Cette partie correspond à la portion d'isotherme située après le point d'inflexion et dont la concavité est dirigée vers l'axe des taux de reprise.

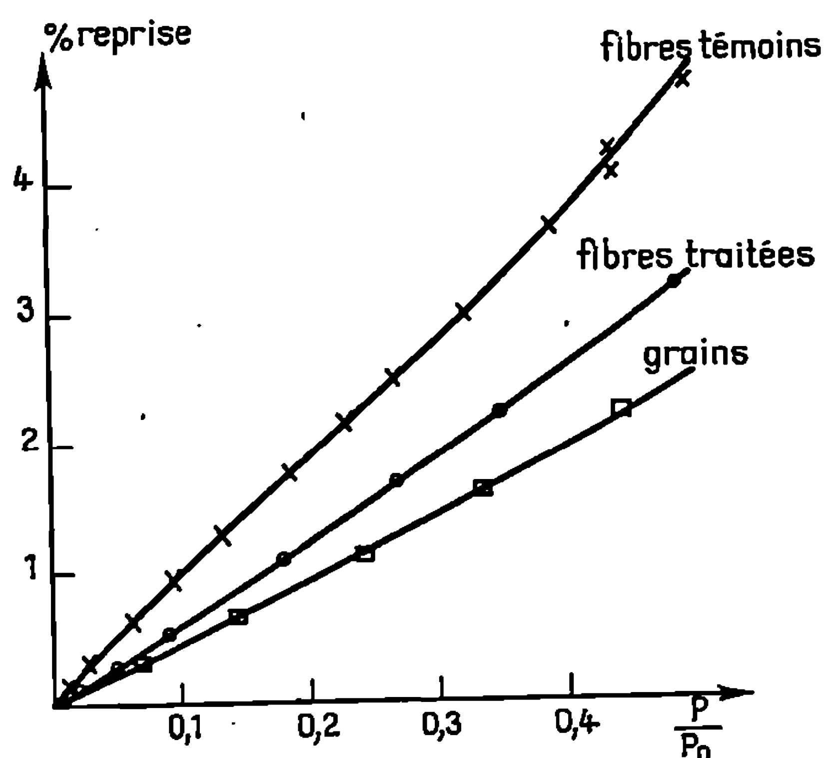


Fig. 2.

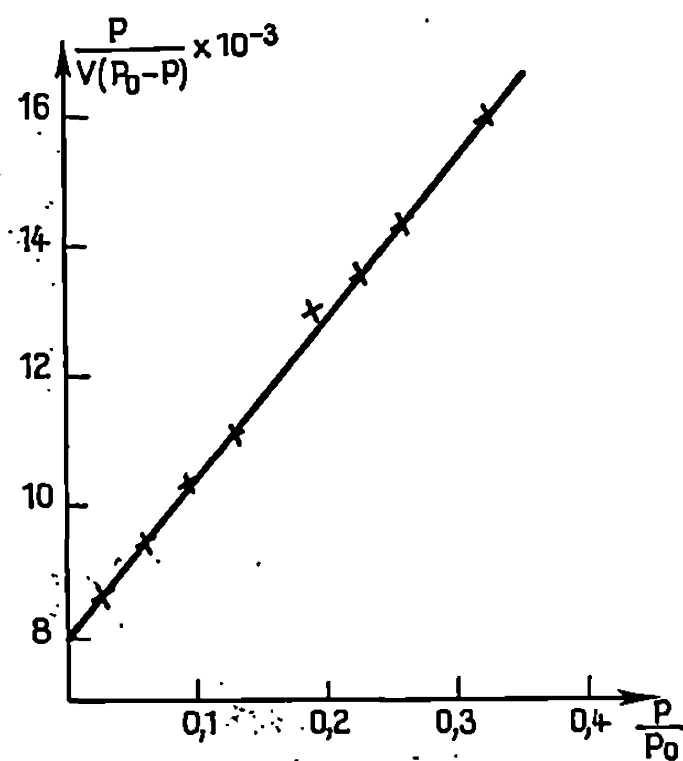


Fig. 3.

Fig. 2. — Isothermes de sorption de vapeur d'eau à 40°C sur du polyamide-6.6.

Fig. 3. — Transformée de B. E. T. pour l'isotherme de sorption de la vapeur d'eau à 40°C, sur le polyamide-6.6 en fibres.

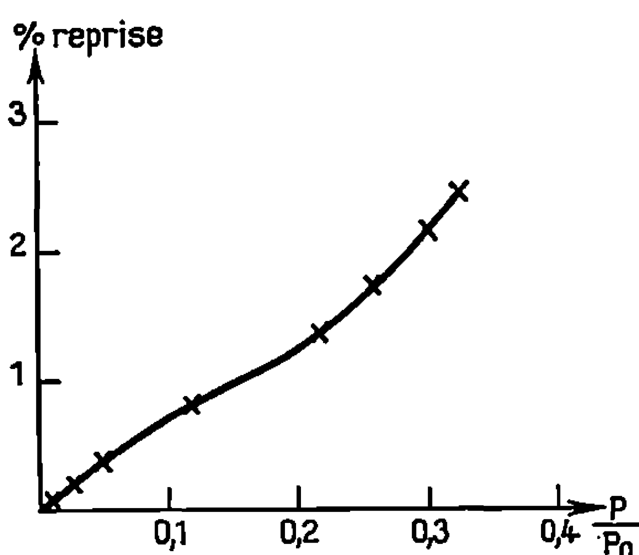


Fig. 4. — Isotherme de sorption du méthanol sur le polyamide-6.6 en fibres à 40°C.

La sorption d'eau se fait alors de préférence en plusieurs couches. Dans sa partie médiane, au voisinage du point d'inflexion, l'isotherme est presque linéaire.

Les chromatogrammes correspondant à des quantités injectées allant de 1 à 25 μl ont donc été intégrés suivant leur traînée ainsi que les autres chromatogrammes jusqu'à la hauteur marquée sur la figure 1 par un trait pointillé horizontal. Pour les hauteurs plus élevées, ces chromatogrammes ont été intégrés le long de l'enveloppe de leur front. On a vérifié que l'isotherme ainsi obtenue satisfait à l'équation de B. E. T.,

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0}$$

dans le domaine des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 (*fig.* 3).

Pour mettre en évidence l'influence des modifications de structure de l'adsorbant, les isothermes de sorption de la vapeur d'eau à 40°C ont été tracées (*fig.* 2) dans le cas du polyamide-6.6 en fibres, de polyamide-6.6 en fibres traité à 220°C en présence d'oxygène, de polyamide-6.6 en grains obtenu par reprécipitation à partir d'une solution dans de l'acide formique à 90 %.

Dans le cas de la sorption de vapeurs de méthanol par le polyamide-6.6, une évolution similaire du pic chromatographique est constatée, permettant le tracé de l'isotherme de sorption (*fig.* 4).

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) B. Chabert et G. Edel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 54.
(2) J. W. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1583.
(3) J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 297.
(4) D. de Vault, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 532.
(5) E. Glueckauf, *Nature*, 156, 1945, p. 748; *Proc. Roy. Soc.*, A, 186, 1946, p. 35; *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1302, 1949 et p. 3208; *Discuss. Faraday Soc.*, 7, 1947, p. 199.
(6) A. Saint-Yrieix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3407.
(7) L. D. Beljakova, A. V. Kiselev et N. V. Kovaleva, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 285.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Laboratoire de Chimie 1er *cycle, III,*
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Centre de Recherches de la Soierie*
et des Industries textiles,
7, *rue Saint-Polycarpe,* 69-*Lyon,* 1er, *Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et caractérisation d'un copolymère séquencé polyoxyéthylène/poly-ε-caprolactone.* Note (*) de MM. **Rémi Perret** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Maurice Letort.

On a synthétisé par voie anionique un copolymère séquencé polyoxyéthylène/poly-ε-caprolactone. On a fractionné le produit et caractérisé les fractions obtenues. A côté du copolymère escompté, on a mis en évidence une quantité non négligeable d'homopolylactone.

A la suite des travaux effectués récemment sur la structure des phases mésomorphes des copolymères séquencés ([1]), il était intéressant de considérer le cas d'un copolymère dont les séquences sont toutes deux capables de cristalliser, et d'essayer de préciser la manière dont celles-ci peuvent s'accommoder de l'état organisé.

Pour simplifier les expériences de cristallisation, il nous a paru utile d'opérer sur un copolymère formé de séquences ayant des points de fusion voisins et pouvant de ce fait cristalliser simultanément. Nous avons porté notre choix sur le couple polyoxyéthylène/poly-ε-caprolactone, dont la synthèse nous semblait devoir être relativement aisée. On sait en effet que l'ε-caprolactone est capable de se polymériser par voie anionique avec ouverture du cycle lactonique et formation d'une fonction terminale réactive alcoolate [([2]), ([3])]. Il devrait donc être possible d'initier sa polymérisation par les extrémités alcoolate d'un polyoxyéthylèneglycol préalablement sodé, et d'obtenir un copolymère triséquencé poly-ε-caprolactone/polyoxyéthylène/poly-ε-caprolactone (PCL/POE/PCL). Dans la présente Note, nous exposerons brièvement les résultats d'une telle synthèse.

Le POE dont nous avons fait usage (Établissements « Fluka »; $M_n = 4100$) a été séché à l'état fondu à 65°C, sous un vide de 10^{-2} mm de mercure, pendant 24 h; l'ε-caprolactone (Établissements « Fluka ») a été distillé (à 70°C sous 0,1 mm de mercure) en présence de 4.4'-diisocyanate de diphénylméthane [([3]), ([4])] qui retiendrait l'acide ω-hydroxycaproïque, produit de l'hydrolyse éventuelle de la lactone; le benzène, après élimination du thiophène, a été distillé trois fois consécutives sur fil de sodium; le naphtalènesodium a été préparé de la manière classique dans le tétrahydrofuranne (0,1 mole/150 ml).

Nos essais de polymérisation ont été conduits à 60°C en atmosphère inerte (argon); nous avons procédé de la manière suivante : 16 g de POE dissous dans 800 ml de benzène sont neutralisés exactement par le naphtalènesodium ([5]); 52 ml d'ε-caprolactone y sont alors ajoutés, la coloration brun verdâtre, due au très léger excès de naphtalènesodium, disparaît, et la température s'élève à 65°C. Après 3 h, le milieu réactionnel est neutra-

lisé avec de l'acide chlorhydrique, débarrassé du sel formé par filtration et précipité dans un large excès d'éther éthylique. On obtient 41 g de produit brut comprenant la totalité du POE et la moitié de la lactone.

Le produit brut peut renfermer *a priori* trois constituants : du POE, du copolymère et de la PCL. La présence de POE pourrait être due à une métallation incomplète de celui-ci ou à une désactivation parasite du POE sodé; celle de la PCl pourrait s'expliquer par une ouverture accidentelle du cycle de la lactone due à un excès de naphtalènesodium, malgré la faible probabilité d'une telle réaction dans les conditions expérimentales choisies ([6]); l'hypothèse d'une dégradation partielle du polyester formé, dans un milieu aprotique, mais très basique, peut également être envisagée ([7]).

Pour étudier la composition de ce mélange, nous avons effectué une précipitation fractionnée à 34°C, par addition d'isooetane à une solution benzénique renfermant 2 % de produit brut ([8]); le même couple solvant/précipitant a déjà été utilisé avec succès dans le fractionnement du POE. Les fractions obtenues ont été étudiées par analyse élémentaire (AE), par résonance magnétique nucléaire (RMN) (« Varian » A 60; solutions dans le chloroforme deutéré et le tétrachlorure de carbone) et par spectrographie infrarouge (IR) (« Perkin-Elmer », Infracord 237; pastilles de bromure de potassium). Leur masse moléculaire a été mesurée par osmométrie (« Mechrolab » 502, équipé de membranes « Schleicher-Schuell ») dans le dioxanne à 30°C ([9]). L'analyse par RMN est possible car les signaux de résonance des quatre groupes de protons du copolymère sont nettement distincts; quant à l'analyse par infrarouge, elle a été basée sur le pic d'absorption à 1740 cm^{-1} dû au carbonyle de la lactone et le pic à 840 cm^{-1} caractéristique du POE cristallin ([10]).

Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous : γ_i représente la proportion de précipitant dans le mélange solvant-précipitant, p_i le poids de chaque fraction; % PCL_{AE}, % PCL_{RMN} et % PCL_{IR} sont les teneurs centésimales en polycaprolactone déduites respectivement des analyses par AE, RMN et IR; M_n^{calc} est la masse moléculaire moyenne en nombre

TABLEAU.

Fraction.	p_i.	γ_i.	% PCL_{RMN}.	% PCL_{AE}.	% PCL_{IR}.	$M_n^{calc} \pm 500$.	$M_n^{mes} \pm 500$.
1.....	0,07	0,394	–	–	95	–	–
2.....	0,28	0,412	66	67	89	12 000	13 000
3.....	1,68	0,423	64	61	83	11 000	11 000
4.....	1,10	0,433	62	59	78	10 500	11 000
5.....	1,67	0,450	56	56	75	9 500	10 000
6.....	1,30	0,464	54	54	80	9 000	10 000
7.....	0,80	0,487	54	52	74	9 000	9 500
8.....	0,93	0,514	34	34	40	6 000	8 500
9.....	0,58	0,590	75	82	80	(16 500)	8 500
10.....	1,21	0,820	94	100	95	(82 000)	6 000

du copolymère éventuel, calculée à partir de % PCL_{RMN} et de la masse moléculaire connue et supposée constante du POE.

La bonne coïncidence entre les valeurs calculées et mesurées des masses moléculaires suggère fortement que les fractions de 2 à 7 sont formées de copolymère séquencé; la séquence POE ayant une longueur constante, le fractionnement s'effectue alors en fonction de la masse moléculaire des séquences PCL. L'observation au microscope polarisant confirme cette interprétation; en effet, ces fractions, gonflées de benzène et d'eau, solvants préférentiels de la PCL et du POE, manifestent une biréfringence spontanée, caractéristique d'une phase mésomorphe ([11]).

Les teneurs en PCL déduites de l'analyse par infrarouge des différentes fractions, suggèrent d'autre part que le POE engagé dans le copolymère est partiellement cristallin. Les clichés de diffraction des rayons X, enregistrés selon Debye-Scherrer, en apportent la confirmation : ils résultent en effet de la superposition des clichés respectifs des deux homopolymères parents, cristallins. Ce résultat est en contradiction avec les conclusions de Riches et Haward ([12]) qui affirment que, dans le cas d'un copolymère polyoxyéthylène/polytéréphtalate, la séquence POE est amorphe lorsqu'elle constitue la séquence médiane d'un copolymère triséquencé.

Notons enfin que s'il ne comporte pas de POE homopolymère, le produit brut de la réaction de copolymérisation contient en revanche une quantité appréciable d'homopolylactone (fractions 9 et 10).

Nous poursuivons actuellement ce travail en synthétisant une série homologue de copolymères, dans lesquels la séquence de polyoxyéthylène garde une longueur constante.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) A. Skoulios et G. Finaz, *J. Chim. phys.*, 59, 1962, p. 473; P. Grosius, Y. Gallot et A. Skoulios, *Symposium I. U. P. A. C.*, Toronto, 1968.

(2) K. Nobutoki et H. Sumitomo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 1741; Y. Yamashita, T. Tsuda, H. Ishida, A. Uchikawa et Y. Kuriyama, *Makromol. Chem.*, 113, 1968, p. 139.

(3) K. Saotome et Y. Kodaira, *Makromol. Chem.*, 82, 1965, p. 41.

(4) A. B. Magnusson, *J. Appl. Pol. Sci.*, 11, 1967, p. 2175.

(5) J. C. Galin, *Thèse*, Strasbourg, 1967.

(6) S. Inoue, Y. Tomoi, T. Tsuruta et J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 48, 1961, p. 229; H. Cherdron, H. Ohse et F. Korte, *Ibid.*, 56, 1962, p. 187.

(7) I. S. Megna et A. Koroscil, *Polymer Lett.*, 6, 1968, p. 653.

(8) M. Jean Guéguen nous a apporté sa collaboration dans le fractionnement du polymère étudié.

(9) Le mode opératoire employé dans la mesure de ces faibles masses moléculaires sera décrit par M. Claude Strazielle dans un article en préparation.

(10) H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara et S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, 73, 1964, p. 109.

(11) A. Skoulios, G. Finaz et J. Parrod, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 739.

(12) K. Riches et R. N. Haward, *Polymer*, 9 (2), 1968, p. 103.

(Centre National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Spectre infrarouge et distribution des cations dans le composé* $GaAsO_4$. Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Pâques-Ledent** et M. **Pierre Tarte**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'allure du spectre infrarouge du composé $GaAsO_4$ prouve que la distribution des cations y est ordonnée. Ce résultat est confirmé par l'observation d'une faible raie de surstructure dans le diagramme de diffraction X. Les paramètres de la maille hexagonale sont : $a = 4{,}99_4$ Å et $c = 11{,}36_8$ Å.

Un certain nombre de composés du type $A^{III}B^{V}O_4$ ($A^{III} = Al$, Fe, Ga, ...; $B^{V} = P$ ou As) possèdent une structure quasi identique à celle du quartz; pour la plupart d'entre eux cependant, les diagrammes de diffraction montrent des raies de surstructure conduisant à doubler l'axe *c* et indiquant une répartition ordonnée des éléments A^{III} et B^{V}.

Il semblerait cependant que le composé $GaAsO_4$ fasse exception : selon les chiffres publiés par Shaffer et Roy (1), l'axe *c* n'est pas doublé, ce qui impliquerait une répartition désordonnée des cations.

Nous avons contrôlé cette hypothèse par étude du spectre infrarouge du composé en cause : on sait en effet que le spectre infrarouge est généralement très sensible aux phénomènes d'ordre-désordre, les bandes d'absorption étant fines ou diffuses suivant que la répartition des cations est ordonnée ou statistique [(2), (3)].

Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent, respectivement, le spectre infrarouge de $GaAsO_4$ et, pour comparaison, celui de $GaPO_4$ (composé dans lequel la répartition des cations est ordonnée) : la finesse des bandes d'absorption ne laisse subsister aucun doute quant au caractère *ordonné* de la distribution des éléments Ga et As sur les sites tétraédriques.

Cette conclusion est en contradiction avec celle que nous avons tirée des données rœntgénographiques existantes. En fait, la contradiction n'est qu'apparente si l'on tient compte de la similitude des nombres atomiques de Ga et As ($Z = 31$ et 33 respectivement). Dans ces conditions, les raies de surstructure doivent être très faibles et peuvent échapper à la détection.

Nous avons donc repris le problème en admettant que l'axe *c* devait être doublé : il est alors possible de calculer *a priori* la position des raies de surstructure, et de rechercher ces raies par comptage. Cette technique nous a permis de mettre en évidence une raie de surstructure correspondant aux indices 101.

Ce résultat lève définitivement la contradiction existant entre notre interprétation du spectre infrarouge, et les anciennes données relatives

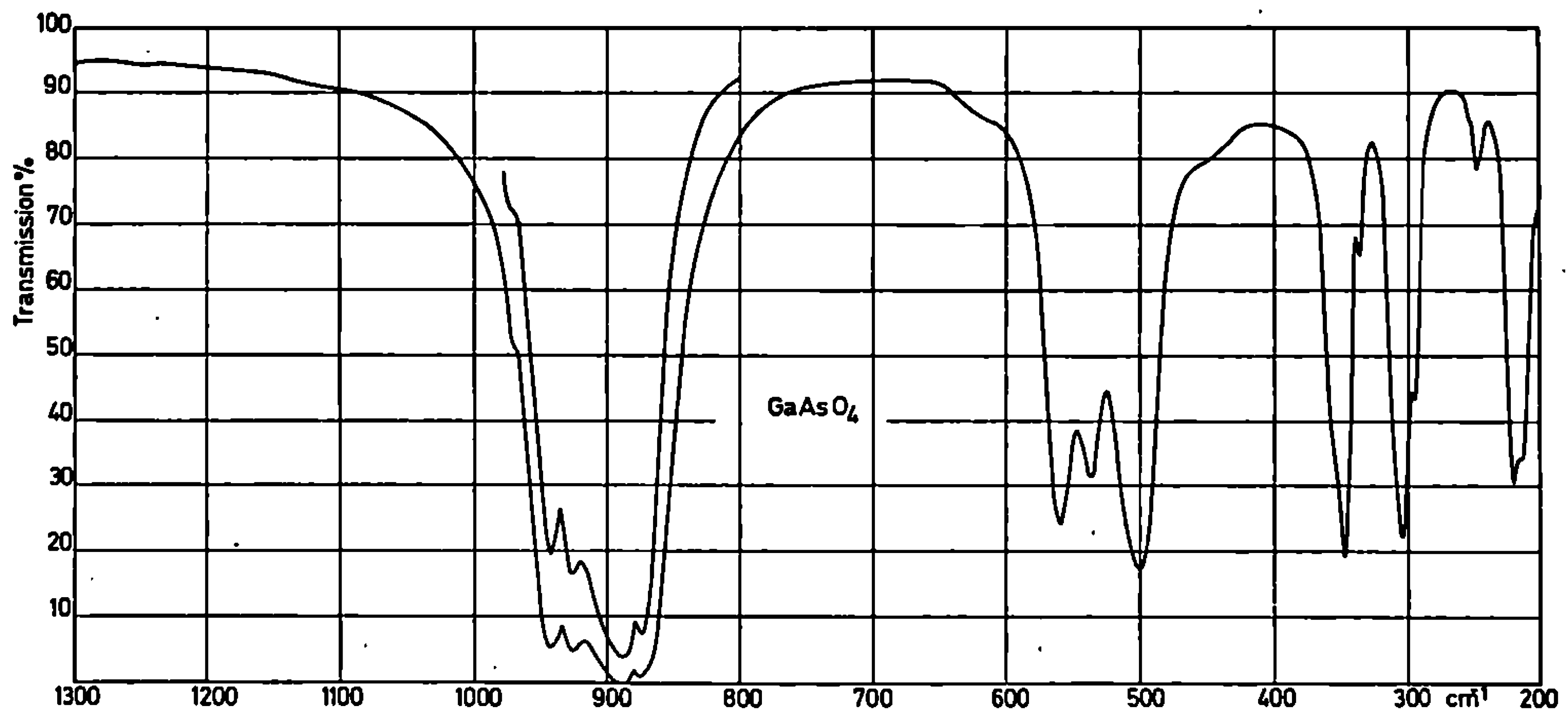


Fig. 1 *a*.

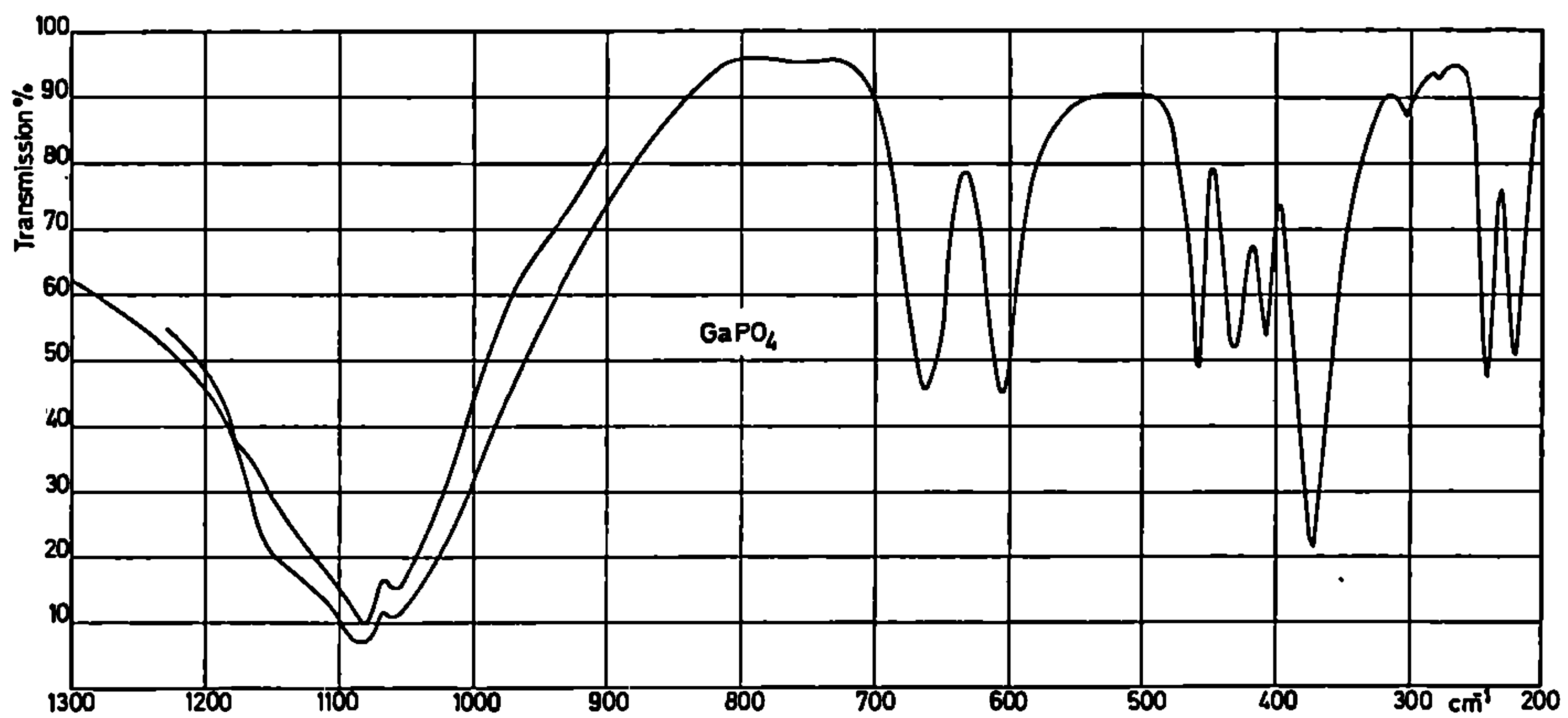


Fig. 1 *b*.

Fig. 1 *a* et 1 *b*. — Spectre infrarouge de $GaAsO_4$ et de $GaPO_4$.

aux dimensions de maille de $GaAsO_4$. La structure de ce composé est bien caractérisée par une répartition ordonnée des cations, la maille hexagonale étant définie par les paramètres

$$a = 4,99_4\,\text{Å}; \qquad c = 11,36_8\,\text{Å}.$$

Nous obtenons pour $GaPO_4$:

$$a = 4,89_7\,\text{Å}; \qquad c = 11,03_0\,\text{Å}.$$

Nous avons également recherché dans quelle mesure la présence de deux cations différents était susceptible de provoquer une déformation des groupes tétraédriques. Cette déformation peut se déduire, qualitati-

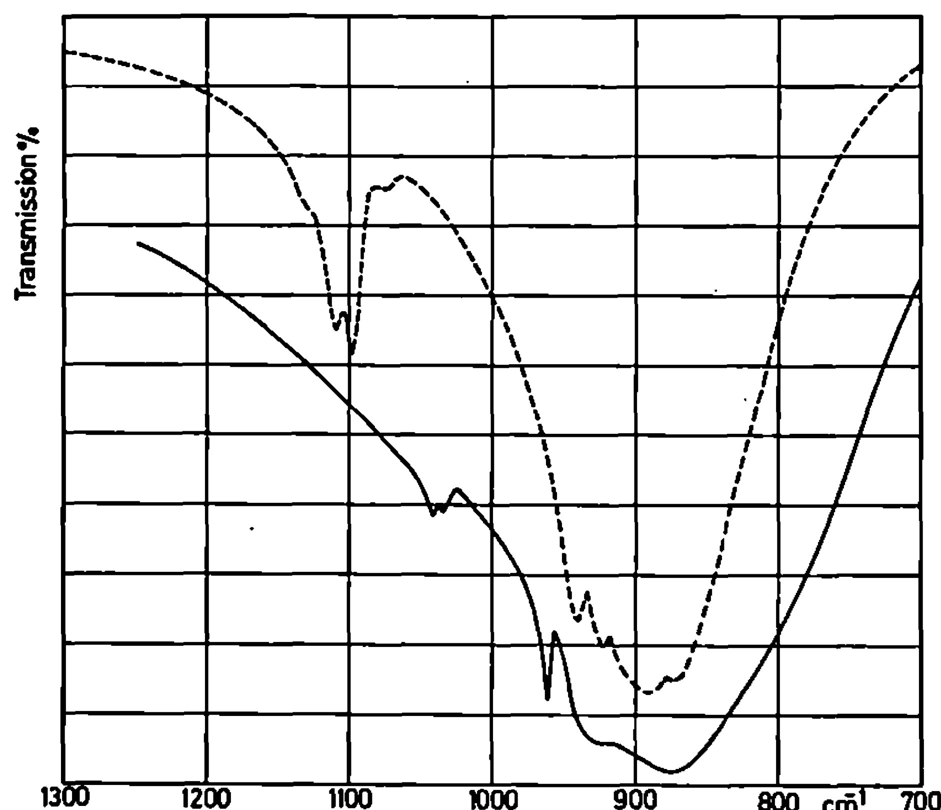


Fig. 2. — Spectres infrarouges montrant : vers 1100 cm^{-1} (courbe - - - - -), le doublet dû aux tétraèdres PO_4 en solution solide dans la structure de $GaAsO_4$; vers 1050 cm^{-1} (courbe ————), le doublet correspondant dû aux tétraèdres SiO_4 en solution solide dans GeO_2.

vement du moins, du profil des bandes d'absorption infrarouge d'un constituant en solution solide diluée [(2), (4)].

L'étude du spectre infrarouge de solutions solides diluées $(Si_{0,01}Ge_{0,99})O_2$ et $Ga(P_{0,02}As_{0,98})O_4$ montre que le profil des bandes SiO_4 (dans le premier cas) et PO_4 (dans le second) est pratiquement le même (*fig.* 2) : ce profil indique une légère déformation des groupes tétraédriques, aussi bien dans la structure quartz proprement dite que dans la structure de $GaAsO_4$.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) E. C. Shaffer et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 39, 1956, p. 330.
(2) P. Tarte, *Mém. Acad. Roy. Belg.*, 35, fasc. 4 *a* et 4 *b*, 1965.
(3) F. Laves et S. Hafner, *Z. Krist.*, 108, 1956, p. 52 et 109, 1957, p. 204.
(4) K. Wickersheim, R. Lefever et B. Hanking, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 271.

(Université de Liège, Institut de Chimie, Sart Tilman par Liège I, Belgique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres de vibrations du 1-méthyl-4-phospha-3.5.8-trioxabicyclo-(2.2.2)-octane et du 1-méthyl-4-phospha-3.5.8-trioxabicyclo-(2.2.2)-octane-4-oxyde. Réaction de l'oxyde avec le pentachlorure d'antimoine.* Note (*) de MM. **Jean Hildbrand, Gérard Kaufmann** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs signalent la préparation d'un nouveau complexe de coordination du pentachlorure d'antimoine avec le 1-méthyl-4-phospha-3.5.8-trioxabicyclo-(2.2.2)-octane-4-oxyde. Ses spectres infrarouge et Raman sont comparés à ceux du 1-méthyl-4-phospha-3.5.8-trioxabicyclo-(2.2.2)-octane et de son oxyde. Ils peuvent s'interpréter en admettant une symétrie locale C_{3v} autour de l'atome de phosphore et C_{4v} autour de l'atome d'antimoine.

Introduction. — La nature des liaisons s'établissant entre un atome de phosphore et un atome d'oxygène ou de soufre isolés a fait l'objet de nombreux travaux théoriques ([1]). Nous nous sommes proposés d'en effectuer une vérification expérimentale en déterminant par spectroscopie infrarouge et Raman les structures électroniques des groupements $P{<}\begin{smallmatrix}O\\O\\O\end{smallmatrix}$ et $X{-}P{<}\begin{smallmatrix}O\\O\\O\end{smallmatrix}$ (X = O, S) présents dans les composés cycliques du type $P(OCH_2)_3CCH_3$ et $XP(OCH_2)_3CCH_3$. Ainsi, dans une première partie de ce travail, nous établirons une indexation des principales vibrations du phosphite $P(OCH_2)_3CCH_3$ et du phosphate $OP(OCH_2)_3CCH_3$, afin de réunir toutes les indications nécessaires pour développer ultérieurement une analyse en coordonnées normales de ces composés. Dans une deuxième partie nous vérifierons le pouvoir donneur de la molécule de phosphate en étudiant sa réaction avec le pentachlorure d'antimoine.

Partie expérimentale. — Les phosphite et phosphate ont été préparés suivant les données de la littérature [(2), (3)]. En faisant réagir l'oxyde et le pentachlorure d'antimoine en quantités stœchiométriques en solution dans le dichloréthane on obtient un précipité cristallin auquel, après dosage, du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'antimoine, on peut attribuer la formule $SbCl_5OP(OCH_2)_3CCH_3$. La pureté de tous les produits préparés a été contrôlée par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'état solide sur des spectrophotomètres « Beckman » IR 11 et IR 12 (33 à 4 000 cm^{-1}). Pour le phosphite et son oxyde on a utilisé la technique des pastilles de bromure de potassium et pour le complexe celle de l'émulsion dans le nujol. Les spectres Raman ont été réalisés sur un spectrophotomètre « Coderg » dont la source est constituée par le rayonnement d'un laser hélium-néon (6 328 Å) d'une puissance de 150 mW.

DISCUSSION. — L'étude structurale par rayons X du phosphate $OP(OCH_2)_3CCH_3$ [4] montre que la molécule appartient au groupe de symétrie ponctuel C_{3v}. Dans cette hypothèse les 51 vibrations fondamentales relatives à ce modèle se répartissent suivant les représentations irréductibles du groupe C_{3v} de la façon suivante : $\Gamma = 12\ A_1 + 5\ A_2 + 17\ E$.

Toutes les vibrations sont actives en Raman alors que seules les vibrations A_1 et E sont actives en infrarouge. Dans le tableau ci-joint, nous avons résumé une première indexation, compatible avec une symétrie C_{3v}, des principales raies et bandes observées. Vu la complexité de ces spectres cette indexation sera confirmée ultérieurement par une analyse en coordonnées normales actuellement en cours.

Les spectres des phosphate et phosphite se composent respectivement des vibrations dues à la liaison P=O, des vibrations des cycles et des vibrations des groupements méthyles et méthylènes. La bande située à 1308 cm^{-1} dans le spectre du phosphate, absente dans celui du phosphite, est attribuée à la vibration de valence P=O. Les vibrations de valence des cycles comprennent principalement les vibrations symétriques et asymétriques des groupements P—O (765 et 856 cm^{-1}), des groupements C—O (1040 et 959 cm^{-1}) et des groupements C—C (747 et 1022 cm^{-1}). Les vibrations des groupements méthyles et méthylènes correspondant à des bandes entre 3 000 et 2 800 cm^{-1} entre 1500 et 1300 cm^{-1} et à des bandes vers 1200-1100 cm^{-1} ne sont pas détaillées dans le tableau.

Le spectre de vibration du composé $SbCl_5OP(OCH_2)_3CCH_3$ comprend deux systèmes de raies et bandes :

— un premier attribuable à sa partie organique (4 000 à 200 cm^{-1});

— un deuxième attribuable à l'entourage de l'atome d'antimoine (500 à 200 cm^{-1}).

La bande située vers 1211 cm^{-1} dans le spectre de ce composé correspond à la liaison P=O perturbée par l'atome d'antimoine. Cette bande accuse un déplacement vers les petits nombres d'onde d'environ 100 cm^{-1} par rapport à la fréquence de vibration de la liaison P=O dans le phosphate. Ce déplacement important indique que la molécule de phosphate est liée à l'atome d'antimoine par l'intermédiaire de son atome d'oxygène doublement lié. D'autre part, une bande faible située vers 486 cm^{-1} et n'appartenant ni au donneur ni à l'accepteur, peut être attribuée à la liaison de coordination Sb—O. Les différentes raies et bandes situées vers 367, 350 et 308 cm^{-1} correspondent aux diverses vibrations des liaisons Sb—Cl.

On peut donc formuler le nouveau composé comme un complexe de coordination dans lequel l'atome d'antimoine est entouré par cinq atomes de chlore et un atome d'oxygène. La symétrie la plus probable de cet entourage semble être C_{4v} par comparaison à des complexes similaires déjà étudiés au laboratoire [5].

TABLEAU

$P(OCH_2)_3CCH_3$.		$OP(OCH_2)_3CCH_3$.		$SbCl_5OP(OCH_2)_3CCH_3$.		
I.R. (cm^{-1}).	Raman (cm^{-1}).	I.R. (cm^{-1}).	Raman (cm^{-1}).	I.R. (cm^{-1}).	Raman (cm^{-1}).	Indexation.
–	–	1308 tF	1304 F	–	–	ν(P=O)
1269 F	1300 m	1300 F	–	1300 m	–	
–	–	1245 m	–	1250 m	–	
–	–	–	–	1211 F	1190 f	ν(P=O) perturbée
1040 F	1042 m	1040 tF	1050 m	1020 tF	1064 tf	ν(C—O) sym.
1017 F	1023 m	1022 tF	1038 m	980 m	–	ν[C—(CH₂)] asym.
960 F	960 tF	959 tF	–	960 tF	950 tf	ν(C—O) asym.
928 F	925 f	930 tF	927 m	932 F	–	ν[C—(CH₃)] sym.
862 F	863 F	856 tF	865 F	868 F	840 F	ν(P—O) asym.
842 f	–	–	–	848 F	801 m	
797 f	763 tF	765 F	775 tF	788 F	798 m	ν(P—O) sym.
737 F	740 m	747 m	–	778 m	788 m	ν[C—(CH₂)] sym.
655 F	655 tF	639 F	657 F	640 F	660 F	Déformation des cycles
505 m	500 tF	490 f	509 F	498 m	505 m	δ(C—C—C) sym.
495 f	–	–	–	486 f	–	–
–	405 m	–	–	–	–	–
–	–	460 tF	474 tF	461 tF	476 m	δ(O=P—O)
–	405 m	404 m	415 F	–	–	–
–	–	398 f	–	398 f	–	δ(C—C—C)
–	355 m	–	–	–	–	–
–	–	–	–	365 F	367 F	}
–	–	–	–	354 F	350 tF	} ν(Sb—Cl)
–	–	–	–	329 F	308 F	}
305 f	–	–	–	305 m	–	
–	280 tf	287 f	–	290 f	–	δ(O—P—O) sym.
268 m	–	266 F	–	260 m	–	δ(O—P—O) asym.
–	–	–	–	230 f	–	–
–	–	–	–	–	166 tF	–
–	–	–	–	–	152 F	–

Abréviations : tF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; ν, vibration de valence; δ, vibration de déformation d'angle; sym., symétrique; asym., asymétrique.

CONCLUSION. — Nous avons montré que les spectres de vibration du phosphate $OP(OCH_2)_3CCH_3$ et du phosphite $P(OCH_2)_3CCH_3$ doivent s'interpréter en admettant une symétrie C_{3v} et confirment la structure déterminée par diffraction des rayons X ([4]). En ce qui concerne le nouveau complexe de coordination $SbCl_5OP(OCH_2)_3CCH_3$, l'atome d'antimoine a un environnement de cinq atomes de chlore et d'un atome d'oxygène provenant du coordinat organique, suivant une disposition spatiale conférant à l'atome métallique une symétrie locale C_{4v}.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

([1]) (*a*) M. LABARRE, D. VOIGT et F. GALLAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1967, p. 3328; (*b*) E. L. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 161; (*c*) R. F. HUDSON, *Structure and mechanism in organo-phosphorous chemistry*, Academic Press, Londres, 1965; (*d*) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus compounds*, J. Wiley and Sons, New-York, 1re édition, 1950; (*e*) J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its Compounds*, 1, Interscience Publ., New-York, 1958.

([2]) J. G. VERKADE et L. T. REYNOLDS, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 603.
([3]) C. W. HEITSCH et J. G. VERKADE, *Inorg. Chem.*, 1, nº 2, 1962, p. 392.
([4]) D. M. NIMROD, D. R. FITZWATER et J. G. VERKADE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2780.
([5]) M. BURGARD, G. KAUFMANN et R. ROHMER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 689.

(*Laboratoire de Chimie minérale et structurale, équipe associée au C. N. R. S., Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude cristallographique du sel double* $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2, 6H_2O$. *Mise en évidence d'une solution solide de formule* $(NH_4)_2Cu(SO_4)_{2-x}(BeF_4)_x, 6H_2O$, *avec* $0 \leq x \leq 2$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Tedenac, Christian Avinens, Louis Cot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les valeurs précises des paramètres de maille de $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2, 6H_2O$ sont données. Par substitution d'anions BeF_4^{2-} aux anions SO_4^{2-}, une solution solide de formule $(NH_4)_2Cu(SO_4)_{2-x}(BeF_4)_x, 6H_2O$ s'étend sur tout le domaine de composition : $0 \leq x \leq 2$; la variation de ses paramètres en fonction de x suit la loi de Végard.

La détermination des paramètres de maille du sel double $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, $6H_2O$ a fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (4)]. Les résultats ne concordant pas entre eux, nous les avons affinés par une méthode de calcul itérative pratiquée sur ordinateur « IBM 360 », à partir de diagrammes de poudre Debye-Scherrer enregistrés sur goniomètre à compteur. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de De Wolff et ceux de Webb, Kay et Grimes; ils confirment que $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$ appartient au système monoclinique groupe spatial P $2_{1/c}$ (ou C_{2h}^5) avec deux motifs par maille. Le diagramme de poudre a été indexé avec une concordance du centième de degré entre valeurs observées et calculées pour les angles de diffraction θ.

Les caractéristiques de la maille sont :

$$a = 6,308 \pm 0,004 \text{ Å}; \quad b = 12,393 \pm 0,004 \text{ Å};$$
$$c = 9,212 \pm 0,006 \text{ Å}; \quad \beta = 106,07 \pm 0°,07;$$
$$V_x = 692,0 \pm 0,5 \text{ Å}^3; \quad \Delta_x = 1,920 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3; \quad \Delta_{ob} = 1,910 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$$

La schœnite $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2, 6H_2O$ a été préparée par Ray (5) par dissolution, en milieu aqueux, de quantités stœchiométriques de fluobérylate d'ammonium $(NH_4)_2BeF_4$ et de fluobéryllate de cuivre $CuBeF_4$, $5H_2O$. L'anion BeF_4^{2-} étant partiellement dissocié en solution suivant l'équilibre $BeF_4^{2-} \rightleftharpoons Be^{2+} + 4F^-$, il est indispensable d'opérer en milieu HF (2 % HF concentré) pour éviter la formation de fluorures basiques insolubles. Cette précaution étant prise, la précipitation du sel double s'effectue en ajoutant, à la solution saturée, quelques gouttes d'alcool absolu. Les cristaux sont ensuite séchés à l'étuve à 30°C.

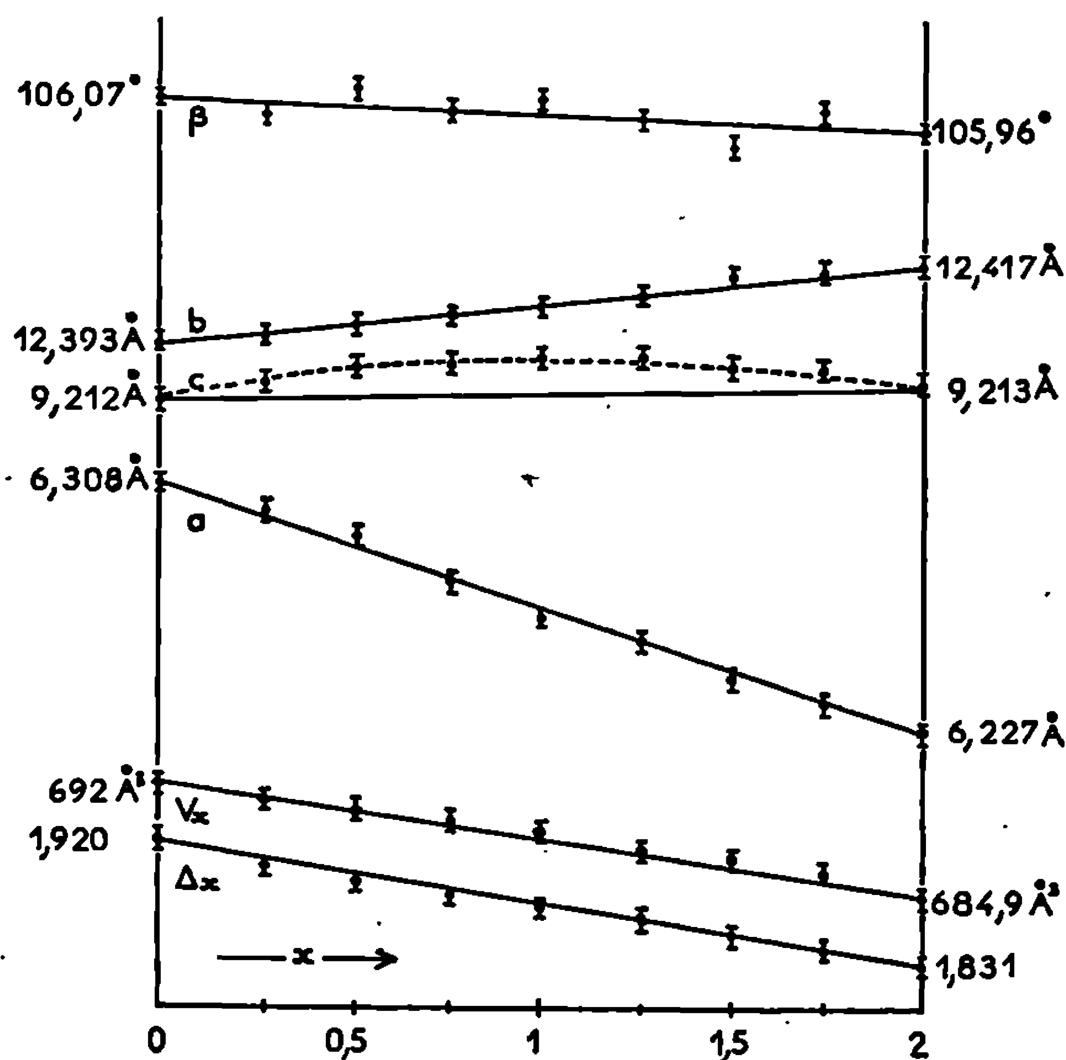
Les diagrammes Debye-Scherrer mettent en évidence l'isomorphisme étroit entre $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$ et $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2, 6H_2O$. Tenant compte de ce caractère nous avons pu déterminer avec précision les para-

mètres de maille de $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2$, $6H_2O$ par le procédé de calcul déjà employé. Les résultats sont les suivants :

$$a = 6,227 \pm 0,004\ \text{Å}; \quad b = 12,417 \pm 0,004\ \text{Å};$$
$$c = 9,213 \pm 0,006\ \text{Å}; \quad \beta = 105,95 \pm 0°,07;$$
$$V_x = 684,9 \pm 0,5\ \text{Å}^3; \quad \Delta_x = 1,831 \pm 0,003\ \text{g/cm}^3; \quad \Delta_{ob} = 1,826 \pm 0,008\ \text{g/cm}^3.$$

Les lois d'extinction sont celles du système monoclinique, groupe spatial P $2_{1/c}$ (C^5_{2h}) et le nombre de motifs par maille est Z = 2.

Possédant des tailles voisines, BeF_4^{2-}, et SO_4^{2-} sont des anions dont nous pouvons envisager la substitution dans le réseau de l'un des sels doubles.



C'est ainsi que nous avons préparé une série de sulfatofluorobéryllates de formule générale $(NH_4)_2Cu(SO_4)_{2-x}(BeF_4)_x$, $6H_2O$, avec $0 \leqq x \leqq 2$. Ils forment une solution solide dans tout le domaine de composition compris entre les deux sels doubles et cristallisent, comme eux, dans le système monoclinique groupe spatial P $2_{1/c}$, avec deux motifs par maille.

Pour préparer ces composés, des proportions variables des deux schœnites sont mises en solution. La quantité d'eau ajoutée permet d'avoir un corps de fond sur lequel sont effectuées les mesures. Au bout de 3 jours d'agitation énergique en thermostat à 25°C, il y a équilibre entre le liquide et le reste. Nous avons pu déterminer la valeur des paramètres de maille pour différentes valeurs de x. Les dimensions de maille étant différentes pour l'une ou l'autre schœnite, la substitution d'anions BeF_4^{2-} aux anions SO_4^{2-}, introduit une variation dans les paramètres. Comme le montre la figure, la loi de Végard est parfaitement vérifiée pour a et b, beaucoup moins pour c et β. En réalité, les mesures faites par plusieurs auteurs sur

différents types de solutions solides, ont montré que la courbe expérimentale s'écartait légèrement de la droite idéale. Dans notre cas, c'est ce que nous observons pour c et β.

De l'ensemble de ces résultats, quelques considérations se dégagent. La distance Be-F est supérieure à la distance S-O, ce qui permet d'affirmer que le tétraèdre BeF_4 est plus volumineux que le tétraèdre SO_4. Or, le volume de la maille de la schœnite « fluobéryllate » est plus petit que celle de la maille « sulfate » correspondante. Comme le montre la structure détaillée de $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, $6H_2O$ (3 et 4), les oxygènes du tétraèdre SO_4 sont liés aux atomes d'hydrogène des molécules d'eau. La différence entre les forces d'attraction qu'exercent autour d'eux les atomes de fluor et ceux d'oxygène est responsable de la diminution du volume de maille. Les forces de liaisons hydrogène sont nettement supérieures avec le fluor qu'avec l'oxygène. Il est d'ailleurs bien connu que l'énergie de liaison pour une liaison du type F...H—O est plus élevée que pour une liaison O...H—O. Les résultats obtenus par cristallographie sont donc homogènes.

La variation des paramètres des solutions solides de substitution obtenues dans le domaine de composition compris entre $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, $6H_2O$ et $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2$, $6H_2O$ suit la loi de Végard et confirme l'isomorphisme étroit entre les deux schœnites.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) BHOWNICK, *Ind. J. Physics*, 35, 1961, p. 499.
(2) DE WOLFF, *A. S. T. M.*, 11, p. 660.
(3) WEBB, KAY et GRIMES, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 740.
(4) MONTGOMERY, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 659.
(5) RAY, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 206, 1932, p. 209.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau sel d'ammonium d'anion mixte ortho- et pyrophosphate :* $(NH_4)_2H_5(PO_4, P_2O_7)$. Note (*) de M. **Alain Norbert** et Mlle **Marguerite Joucla**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation par précipitation en milieu acétique d'un sel acide d'ammonium, dont l'anion mixte ortho et pyrophosphate est d'un modèle nouveau, différent de celui rencontré pour le sodium et le potassium; caractérisation du sel par son diagramme de diffraction X sur poudre et par son spectre d'absorption infrarouge; étude de sa stabilité.

L'analogie de propriétés et de structure souvent admise entre sels de potassium et d'ammonium pouvait laisser espérer la préparation facile, comme pour le potassium ([1]), d'un sel mixte, ortho et pyrophosphate, de formule $M_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$.

En fait la méthode utilisée avec succès pour les sels de potassium et de sodium ([2]) conduit à un échec : bien qu'une phase cristalline nouvelle semble effectivement se former, elle est toujours mouillée d'un fort excès d'acide phosphorique et souillée d'autres phosphates au point de ne pouvoir être ni isolée, ni étudiée.

Les travaux de Coates et Woodward ([3]) ayant montré que de nombreux phosphates d'ammonium peuvent être obtenus par précipitation en milieu acétique, nous avons tenté la préparation du phosphate mixte par cette voie. Nous utilisons deux solutions dans l'acide acétique, l'une d'acides orthophosphorique et pyrophosphorique pris à l'état cristallin, à raison de deux moles du premier pour une du deuxième, l'autre d'acétate d'ammonium en quantité équivalente à celle d'acide orthophosphorique dissous dans la première solution. Par addition de ces deux solutions, on obtient la formation d'un précipité cristallin abondant, blanc et qui décante facilement.

Il s'est révélé à l'usage que des variations importantes dans les proportions relatives des trois composants n'ont pas d'influence sur la composition du précipité, pas plus que la présence d'eau dans les solutions acétiques; si la précipitation ne donne qu'une huile blanchâtre, il suffit de la séparer après décantation et de la maintenir sous vide phosphorique pour obtenir la même phase cristalline, sans que nous ayons pu établir dans quelles conditions apparaît la phase liquide plutôt que le solide cristallisé; par contre, le vieillissement en milieu acétique ne semble pas conduire à une phase cristalline. Nous avons remarqué, au cours de ce travail, la particulière stabilité de l'acide pyrophosphorique en solution acétique, même en présence d'une certaine teneur en eau : l'hydrolyse est pratiquement insensible au bout d'une dizaine de jours, à une température voisine de 20°C, alors que dans les mêmes conditions une solution aqueuse d'acide pyrophosphorique est presque totalement hydrolysée et ne peut être conservée qu'au-dessous de 0°C.

Le sel obtenu par précipitation acétique est isolé par filtration sur plaque poreuse; l'acide acétique résiduel mouillant le solide est éliminé sous vide, par absorption sur de l'anhydride phosphorique. Le produit recueilli en fin de traitement est bien sec, dur, facile à broyer et peu hygroscopique.

La composition précise de ce phosphate a été déterminée par dosage acidimétrique, en modifiant la méthode utilisée pour les sels de sodium et de potassium, de manière à éviter les perturbations apportées par l'ion ammonium. On dose d'abord les protons d'acides forts, puis indirectement, après précipitation de tous les ions phosphates par le nitrate d'argent, les autres protons acides dont la concentration est proportionnelle à celle des ions ortho et pyrophosphates : un autre dosage effectué après hydrolyse totale des pyrophosphates en orthophosphates permet de distinguer ces deux ions. On peut donc connaître les teneurs en H^+ fort, PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$, l'ammonium est alors obtenu par différence. Les résultats de ces dosages, présentés ci-dessous, amènent à proposer pour ce sel la formule $(NH_4)_2H_5(PO_4, P_2O_7)$:

	H^+.	NH_4^+.	PO_4^{3-}.	$P_2O_7^{4-}$.
Théorique	1,6	11,6	30,6	56,1
Expérimental	1,6	11,7	30,8	55,9

Cette combinaison a pu aussi être préparée par évaporation à sec aux environs de 0°C de sa solution aqueuse préparée à partir de l'acide orthophosphorique et de pyrophosphate diammonique pris en quantité équimolaire. Le sel obtenu par cette deuxième voie est généralement moins pur que celui obtenu par précipitation, l'hydrolyse partielle des ions pyrophosphates étant très difficile à éviter; de plus, nous n'avons trouvé pour l'instant aucun solvant organique permettant une bonne purification par élimination d'un excès d'acide volontairement introduit, comme nous avons pu le faire pour les orthophosphates hémimétalliques ([4]) et les sels mixtes de sodium et de potassium ([2]).

Le phosphate mixte d'ammonium $(NH_4)_2H_5(PO_4, P_2O_7)$ présente un diagramme de diffraction X caractéristique et bien distinct de ceux de tous les ortho et pyrophosphates acides d'ammonium de composition voisine. Nous donnons les distances réticulaires et les intensités relatives des principales raies de ce diagramme : 6,80 (F), 5,27 (F), 4,64 (mF), 4,30 (mf), 3,86 (mF), 3,77 (mf), 3,66 (tF), 3,50 (mF), 3,40 (tF), 3,16 (mf), 3,07 (m), 2,92 (mf), 2,72 (m), 2,38 (mf), 2,34 (mf), 2,03 (mf), 1,963 (mf).

L'étude par spectrométrie d'absorption infrarouge, en pastille au bromure de potassium, dans la région de 4 000-400 cm^{-1}, permet d'avancer comme pour les sels de sodium et de potassium que les anions orthophosphate et pyrophosphate conservent leur individualité propre dans le réseau cristallin, argument en faveur de la formulation proposée, tant que la structure cristalline n'est pas connue.

La température de fusion de $(NH_4)_2H_5(PO_4, P_2O_7)$, mesurée au microscope à platine chauffante, se situe à 93 ± 1°C.

Ce sel est peu hygroscopique; l'étude par diffraction X de son évolution par absorption de vapeur d'eau en atmosphère humide n'a pu mettre en évidence aucune phase nouvelle pouvant correspondre à un hydrate; quand la solution saturée apparaît, le corps de fond se transforme progressivement en orthophosphate monoammonique dont le diagramme de diffraction X est très net. Donc, le phosphate mixte d'ammonium $(NH_4)_2H_5(PO_4, P_2O_7)$ ne semble pas présenter d'hydrate au-dessus de 20°C, tandis que sa solubilité non congruente laisse un résidu final d'orthophosphate monoammonique. Sur ce point le sel d'ammonium se distingue aussi des sels de sodium et de potassium de formule $M_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$, ceux-ci conduisant dans les mêmes conditions au pyrophosphate dimétallique.

En conclusion, le phosphate acide d'ammonium isolé et caractérisé, $(NH_4)_2H_5(PO_4, P_2O_7)$, est d'un type nouveau, et ne peut être considéré comme un intermédiaire possible dans la dégradation thermique d'un orthophosphate connu en pyrophosphate.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) SILBER et BRUN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5512; BRUN, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 838.

(2) NORBERT et JOUCLA, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1237.

(3) COATES et WOODWARD, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1780.

(4) NORBERT, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique du tétroxyde de ruthénium, du nitrosopentachlorure d'ammonium et du dichlorure de ruthénium chloropentammine.* Note (*) de MM. **Jacques Tréhoux**, **Daniel Thomas**, **Guy Nowogrocki** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cristallographique du tétroxyde de ruthénium conduit les auteurs à lui attribuer une maille monoclinique (G. S. : C *c* ou C 2/*c*; Z = 4) de paramètres $a = 9{,}47$ Å, $b = 4{,}49$ Å, $c = 8{,}63$ Å, $\beta = 118^o3$. La structure est identique à celle du tétroxyde d'osmium.

Les composés $RuNOCl_5(NH_4)_2$ et $Ru(NH_3)_5Cl_3$ cristallisent dans le système orthorhombique (G. S. : P*nma* ou P*na*2_1, Z = 4). Les paramètres sont respectivement : $a = 13{,}42$ Å, $b = 10{,}59$ Å, $c = 6{,}89$ Å et $a = 13{,}48$ Å, $b = 10{,}55$ Å, $c = 6{,}79$ Å.

L'étude systématique des ammines du ruthénium nous a incités à compléter les informations relatives aux données cristallographiques de ces composés.

Produit de base pour la préparation des ammines, le tétroxyde de ruthénium est synthétisé par l'action de persulfate de potassium sur une solution de ruthénate alcalin rendue fortement acide. Entraîné à la vapeur d'eau au fur et à mesure de sa formation [(1), (2)], le tétroxyde est recueilli dans de l'acide sulfurique 18 N où il cristallise sous forme d'aiguilles jaune orangé. L'acide sulfurique étant éliminé par décantation, le tétroxyde lavé rapidement à l'eau est séché sous vide à basse température. Pour éviter la sublimation et l'action de l'humidité atmosphérique, le monocristal est enfermé dans un capillaire de Lindemann scellé.

La maille est monoclinique de paramètres : $a = 9{,}47$ Å, $b = 4{,}49$ Å, $c = 8{,}63$ Å, $\beta = 118^o3$. La densité théorique, calculée avec quatre molécules par maille ($d = 3{,}40$), est en accord avec celle de Krauss et Schrader (3) : $d = 3{,}29$. Tous les monocristaux étudiés sont maclés par rapport au plan 100, ce qui complique la détermination du groupe de symétrie. Néanmoins, l'examen d'un monocristal peu maclé a permis de déduire les conditions d'existence des réflexions :

— zone hkl si $h + k = 2n$;

— zone $h0l$ si $l = 2n$.

Les groupes de symétrie possibles sont donc C *c* et C 2/*c*. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par Zalkin et Templeton (4) pour le tétroxyde d'osmium : $a = 9{,}379$ Å, $b = 4{,}515$ Å, $c = 8{,}632$ Å, $\beta = 116^o6$. Les intensités sont fortes si $h + k$ et $h + l$ sont pairs comme dans le cas de OsO_4. Ce phénomène n'est visible que dans le cas d'un macle peu important, sinon les réflexions fortes d'un cristal coïncident avec les réflexions faibles de l'autre.

TABLEAU I.

$\frac{1}{d^2_{mes}}$	$\frac{1}{d^2_{calc}}$	h k l.	$\frac{I}{I_0}$
0,219	0,222	2 0 0	f
0,265	0,266	1 0 1	f
0,299	0,300	0 1 1	F
0,312	0,311	2 0 1	TF
0,362	0,357	0 2 0	F
0,431	0,433	2 0 1	m
0,790	0,790	2 2 1	f
0,886	0,886	4 0 0	f
1,028	1,025	2 3 0	Tf
1,075 {	1,069	1 3 1	f
	1,067	3 2 1	f
1,147	1,154	2 1 2	Tf
1,185	1,194	0 2 2	f
1,250 {	1,245	4 2 0	f
	1,255	1 2 2	–
1,336	1,342	3 0 2	m
1,474	1,455	4 2 1	F
1,503	1,513	3 3 1	m
1,693	1,691	4 3 0	f
1,719	1,730	4 0 2	f
1,869	1,867	2 3 2	f
1,976	1,985	0 1 3	f
2,082	2,087	4 2 2	Tf
2,209	2,207	2 1 3	f
2,299	2,298	6 1 1	f
2,463	2,474	2 2 3	m
2,777 {	2,783	4 0 3	f
	2,770	3 4 2	–
3,151	3,158	4 4 2	f

TABLEAU II.

$\frac{1}{d^2_{mes}}$	$\frac{1}{d^2_{calc}}$	h k l.	$\frac{I}{I_0}$
0,219	0,220	2 0 0	f
0,271	0,272	1 0 1	f
0,308	0,307	0 1 1	TF
0,360	0,360	0 2 0	m
0,435	0,437	2 0 1	f
0,579	0,580	2 2 0	m
0,632	0,632	1 2 1	m
0,799	0,797	2 2 1	F
0,865	0,864	1 3 0	Tf
0,888	0,880	4 0 0	f
0,921	0,923	1 0 2	f
1,029	1,029	2 3 0	m
1,104	1,097	4 0 1	f
1,189	1,187	4 1 1	m
1,256	1,246	2 3 1	Tf
1,367	1,363	3 0 2	m
1,447	1,448	2 2 2	F
1,725	1,723	3 2 2	f
1,756	1,748	4 0 2	f
2,355	2,361	1 4 2	f
2,478	2,468	2 5 0	m
2,543 {	2,538	3 1 3	f
	2,538	4 1 4	–
2,811	2,808	3 2 3	m
3,456	3,457	3 6 0	f
3,528	3,508	8 0 0	Tf

La structure de RuO_4 est donc identique à celle de OsO_4 : l'atome métallique se trouve au centre d'un tétraèdre d'oxygène légèrement déformé. L'identité structurale des deux tétroxydes explique la similarité des propriétés physiques, en particulier la sublimation qui se produit déjà à la température ambiante : les forces intermoléculaires sont faibles à cause de la grande distance (3 Å) entre les tétraèdres RuO_4.

L'étape suivante dans la préparation du chlorure de ruthénium hexammine nécessite la formation du complexe $RuNOCl_5(NH_4)_2$ à partir d'une solution de tétroxyde ([5]).

Ce composé est préparé suivant les méthodes décrites par Joly ([6]) et Howe ([7]) : le tétroxyde de ruthénium est recueilli dans l'acide chlorhydrique dilué et froid et la solution, additionnée d'acide nitrique, est évaporée jusqu'à l'obtention d'une liqueur rouge groseille de chlorure de ruthénium nitrosé $RuNOCl_3$. Cette solution, saturée à froid de chlorure d'ammonium, puis portée à ébullition, laisse cristalliser une poudre violacée dont l'ana-

lyse confirme la formule $(NH_4)_2RuNOCl_5$ (théorie, Ru 29,47 %, N 12,18 %, Cl 51,38 %; trouvé, Ru 29,40 %, N 12,23 %, Cl 51,57 %).

Les cristaux obtenus par recristallisation dans l'eau peuvent se présenter sous deux aspects différents, suivant que la solution est évaporée à 40°C (bipyramides) ou refroidie à 0°C (aiguilles). L'étude cristallographique de ces deux formes conduit à des résultats identiques.

L'examen d'un monocristal par la méthode de Laue en retour permet d'attribuer à la maille une symétrie orthorhombique. Les paramètres sont mesurés sur les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg : $a = 13,42$ Å, $b = 10,59$ Å, $c = 6,89$ Å. La densité expérimentale $d = 2,33$ ($d_{th} = 2,34$) indique la présence de quatre molécules par maille. Les conditions d'existence des réflexions :

— zone $hk0$ si $k = 2n$;

— zone $h0l$ si $h + l = 2n$,

conduisent aux groupes de symétrie P*nma* et P*na*2_1. Le tableau I donne l'indexation du diagramme de poudre.

Cette étude donne des résultats identiques à ceux obtenus par Kodashova et Bockii [8] pour le sel de potassium correspondant; les paramètres sont très proches (pour $K_2RuNOCl_5$, $a = 13,31$ Å, $b = 10,25$ Å, $c = 6,84$ Å) et le groupe de symétrie proposé est P*nma*. La comparaison qualitative des intensités de réflexions confirme l'identité des structures.

Le ruthénium nitrosopentachlorure d'ammonium fait donc partie d'un groupe de composés cristallisant dans le système orthorhombique avec des paramètres voisins; ce groupe comprend, en particulier : K_2RuCl_5, H_2O; K_2FeCl_5, H_2O; $(NH_4)_2InCl_5, H_2O$; $K_2RuNOCl_5$, $Co[(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $Rh[(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Nous avons vérifié que le dichlorure de ruthénium chloropentammine appartient au même groupe.

$[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$, préparé par chauffage pendant 1 à 2 h de chlorure de ruthénium hexammine avec l'acide chlorhydrique concentré sous réfrigérant à reflux [9] conduit à une poudre jaune orangé dont le spectre de diffraction X ressemble à celui de $RuNOCl_5(NH_4)_2$.

L'indexation des premières raies en utilisant celle du spectre de $[RuNOCl_5](NH_4)_2$ permet de calculer les paramètres de son système de cristallisation : $a = 13,48$ Å, $b = 10,55$ Å, $c = 6,79$ Å. Le spectre de poudre est indexé dans le tableau II et montre que ce sel est isomorphe du précédent.

En résumé, l'étude précédente précise les caractéristiques cristallographiques et structurales de trois dérivés du ruthénium :

— Le tétroxyde de ruthénium (monoclinique; G. S. : C*c* ou C 2/*c*; Z = 4; $a = 9,47$ Å, $b = 4,49$ Å, $c = 8,63$ Å, $\beta = 118°3$).

— Le ruthénium nitrosopentachlorure d'ammonium (orthorhombique; G. S. : $Pnma$ ou $Pna2_1$, $Z = 4$; $a = 13{,}42$ Å, $b = 10{,}59$ Å, $c = 6{,}89$ Å).

— Le dichlorure de ruthénium chloropentammine ($a = 13{,}48$ Å, $b = 10{,}55$ Å, $c = 6{,}79$ Å).

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) Van der Wiel, *Chem. Weekblad*, 48, 1952, p. 597.
(2) Nowogrocki, *Thèse*, Lille, 1967.
(3) Krauss et Schrader, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 176, 1928, p. 390.
(4) Zalkin et Templeton, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 157.
(5) Lever, *Ph. D. Thesis*, Londres, 1955.
(6) Joly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 16, 1894, p. 388.
(7) Kodashova et Bockii, *Zh. Struk. Khim.*, 5 (1), 1964, p. 144.
(8) Gleu et Rehm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 227, 1936, p. 237.

(Laboratoire de Chimie minérale appliquée
de la Faculté des Sciences de Lille,
Laboratoire de Méthodologie
et Mesures physiques
de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.)*

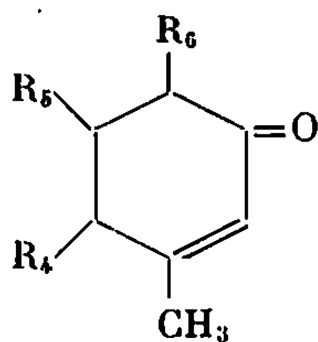
CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration des cyclohexène-2 ones 1 monocycliques.* Note (*) de MM. **Christian Arnaud**, **Jean Delmau**, **Jean-Claude Duplan** et **Jean Huet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La stéréochimie des cyclohexène-2 ones-1 substituées peut être précisée par résonance magnétique nucléaire. Cette étude repose essentiellement sur l'examen des couplages vicinaux et à distance.

Nous avons montré que l'addition nucléophile des cétones à groupement méthylène actif sur des cétones α-éthyléniques conduisait à des cyclohexénones [1]; nous complétons cette étude en proposant une méthode de détermination de la configuration de ces composés en utilisant la résonance magnétique nucléaire.

La conformation des cyclohexénones en solution n'est pas encore bien connue et, en première approximation, on peut l'assimiler à celle d'un cyclohexène plus aplati par la présence d'un carbone trigonal; dans ce cas, la forme demi-chaise correspond à une énergie minimale [(2), (3)].

La configuration peut être établie à partir des constantes de couplage entre protons vicinaux. La détermination des couplages s'avère particulièrement facile quand le substituant est aromatique : la résonance du proton gem, alors fortement déplacée, peut être regardée comme la partie X d'un système ABX [4]. Les spectres ont été enregistrés à 100 MHz, les produits étant en solution dans le benzène (déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane, pris comme référence interne). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.



En écrivant dans le tableau que tel substituant est équatorial, nous semblons négliger la présence du conformère avec substituant axial; il y a en fait équilibre conformationnel, mais cet équilibre est très fortement déplacé en faveur des formes avec R_6 équatorial. La preuve est apportée par les fortes valeurs des constantes d'interaction vicinales caractéristiques d'un couplage entre protons axiaux.

L'examen du tableau I permet de constater une grande stabilité des conformères à substituant équatorial en 5; il en est de même pour les

substituants pseudo-équatoriaux en 6. Cependant, dans la méthyl-3 diphényl-5.6 cyclohexène-2 one-1 *cis* (III *a*), l'énergie d'un groupement phényle en position axiale est plus grande en position 5 qu'en position 6.

L'étude de la résonance du méthyle vinylique nous a permis d'établir la configuration au niveau du carbone 4. Un premier renseignement a pu

TABLEAU I.

Composés.	R_4.	R_5.	R_6.	δH_6 (10^{-6}).	δH_5 (10^{-6}).	δH_4 (10^{-6}).	J_{6-5}.	J_{5-4}.
(I) *trans*....	H	$C_6H_{5(e)}$	$CH_{3(e')}$	2,29	2,61	–	12	10 5
(II) *trans*...	H	$CH_{3(e)}$	$C_6H_{5(e')}$	2,83	–	–	11	–
(III *a*) *cis*...	H	$C_6H_{5(e)}$	$C_6H_{5(a')}$	3,79	3,32	2,38 1,72	5	12 4,5
(III *b*) *trans*.	H	$C_6H_{5(e)}$	$C_6H_{5(e')}$	3,53	3,25	–	12	14,5 (*)
(IV).......	H	H	$C_6H_{5(e')}$	3,23	–	–	14,5 (*)	–
(V *a*) *cis*....	$CH_{3(e')}$	H	$C_6H_{5(e')}$	3,20	–	–	18 (*)	–
(V *b*) *trans*..	$CH_{3(a')}$	H	$C_6H_{5(e')}$	–	3,4	–	15 (*)	–
(VI *a*) *trans*.	$C_6H_{5(a')}$	H	$C_6H_{5(e')}$	–	–	–	11 4,5	5 4,5
(VI *b*) *cis*...	$C_6H_{5(e')}$	H	$C_6H_{5(e')}$	–	–	–	13 6	11 6

(*) La valeur indiquée représente la somme des constantes de couplage $J_{AX} + J_{BX}$.

être obtenu dans certains cas à partir du déplacement chimique de ce méthyle : si le groupe phényle est un des substituants du carbone 4, il a pour effet, suivant sa nature équatoriale ou axiale, de déplacer la résonance du méthyle vers les champs faibles ou vers les champs forts. D'autre part, il existe un couplage à longue distance ([5]) entre le proton porté par le carbone 4 et le groupe méthyle vinylique; ce couplage 4σ se superpose au couplage allylique avec le proton en 2 : sa valeur est

TABLEAU II.

Composés.	R_4.	R_5.	R_6.	$J^{4\sigma}$ (Hz).
(VI *a*) *trans*.........	$C_6H_{5(a')}$	H	$C_6H_{5(e')}$	0,5
(VI *b*) *cis*...........	$C_6H_{5(e')}$	H	$C_6H_{5(e')}$	1,2
(VII *a*) *trans*........	$C_6H_{5(a')}$	H	$CH_{3(e')}$	0,6
(VII *b*) *cis*..........	$C_6H_{5(e')}$	H	$CH_{3(e')}$	1,2
(VIII *a*) *trans*.......	$CH_{3(a')}$	H	$CH_{3(e')}$	0,6
(VIII *b*) *cis*.........	$CH_{3(e')}$	H	$CH_{3(e')}$	1,2
(IX)...............	$CH_{3(a')}$	H	H	0,6

maximale quand le proton porté par le carbone 4 est pseudo-axial. Ce couplage à longue distance s'avère donc stéréospécifique.

Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau II.

La cétone (IX) et les composés (VI *a*), (VII *a*), (VIII *a*) montrent qu'un substituant R_4 est préférentiellement axial. La raison est à rechercher

dans la forme même du cycle qui est très aplati par la conjugaison du groupe carbonyle et de la double liaison éthylénique : si ce substituant est équatorial il en résulte alors une grande énergie d'éclipse avec le groupe méthyle situé en 3 [(6), (7)].

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) R. Chapurlat, J. Huet et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2446.
(2) R. Bucourt et D. Hainaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1366.
(3) E. Toromanoff, *Topics in Stereochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1967, p. 157.
(4) K. L. Williamson et W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4623.
(5) N. S. Bhacca et D. H. Williams, *Applications of N. M. R. Spectroscopy in Organic Chemistry*, Holden Day, San Francisco, 1964, p. 117.
(6) F. Johnson et S. K. Malhotra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5492.
(7) M. Robinson, W. G. Pierson, L. Dorfmann et B. F. Lambert, *J. org. Chem.*, 31, 1966, p. 3213.

(*Département de Chimie organique,*
Laboratoire de Chimie organique IV
et Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
E.S.C.I.L.,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction polarographique des cétones alléniques : Courbes intensité-potentiel de la pentadiène-1.2 one-4 en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Pierre Martinet**, **Jacques Simonet** et **Maurice Morenas**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude entreprise au laboratoire sur l'électroréduction des cétones α, β-éthyléniques ([1]) est poursuivie actuellement avec des cétones alléniques du type $CH_2=C=CH-CO-R$.

Ces cétones ont été préparées suivant la méthode de Bertrand ([2]) reprise par Le Gras ([3]) et n'ont pas, à notre connaissance, fait l'objet d'une étude polarographique.

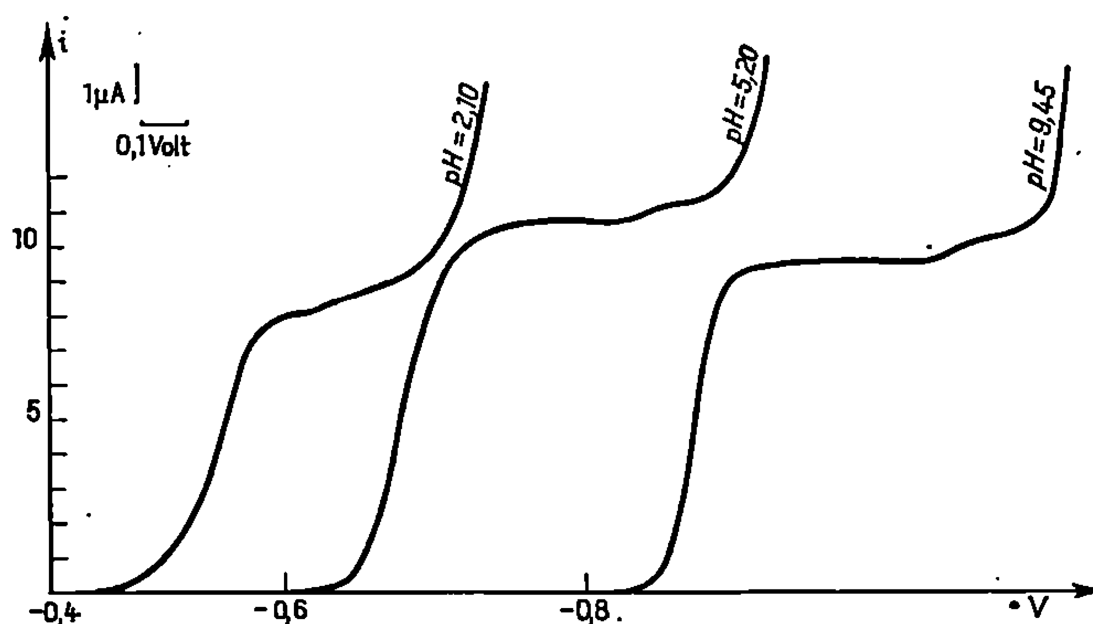


Fig. 1. — Courbes polarographiques classiques de la pentadiène-1.2 one-4, en milieu aqueux tamponné, pour différents pH.

La première cétone allénique étudiée (pentadiène-1.2 one-4; $R = CH_3$) a été réduite en milieu aqueux tamponné sur électrode à goutte de mercure (polarographie classique et voltamétrie à variation linéaire de tension).

En milieux acide et basique, une décroissance rapide des courants limites des vagues de réduction est observée, pouvant témoigner d'une isomérisation ou de l'addition du solvant sur le système insaturé pour conduire à un édifice beaucoup plus difficilement électroréductible. Toute étude coulométrique s'avérant donc impossible, nous avons dû déterminer le nombre d'électrons échangés par comparaison des courants limites de la pentadiène-1.2 one-4 avec ceux de l'oxyde de mésityl $[(CH_3)_2-C=CH-CO-CH_3]$, ceci à différents pH. Compte tenu des résultats précédemment acquis ([1]), nous avons pu ainsi montrer (*fig.* 1)

que la cétone allénique étudiée est réduite en un stade principal à deux électrons et les variations du potentiel de demi-vague en fonction du pH mettent en évidence (*fig.* 2) une forte participation du proton dans le processus électrochimique à pH < 3.

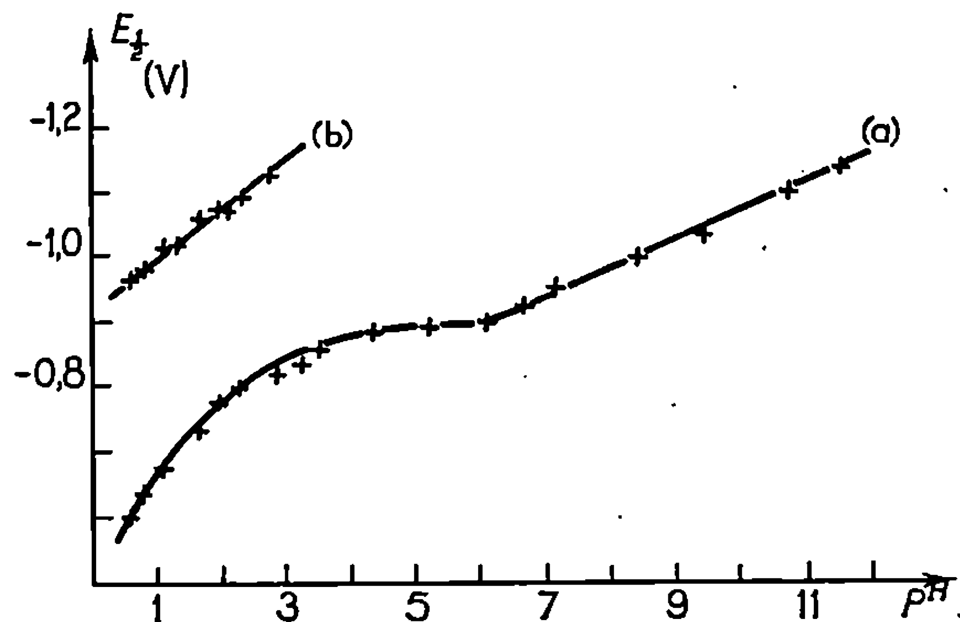


Fig. 2. — Potentiel de demi-onde en fonction du pH.

Courbe (*a*) : Premier stade;
» (*b*) : Second stade (milieu acide).

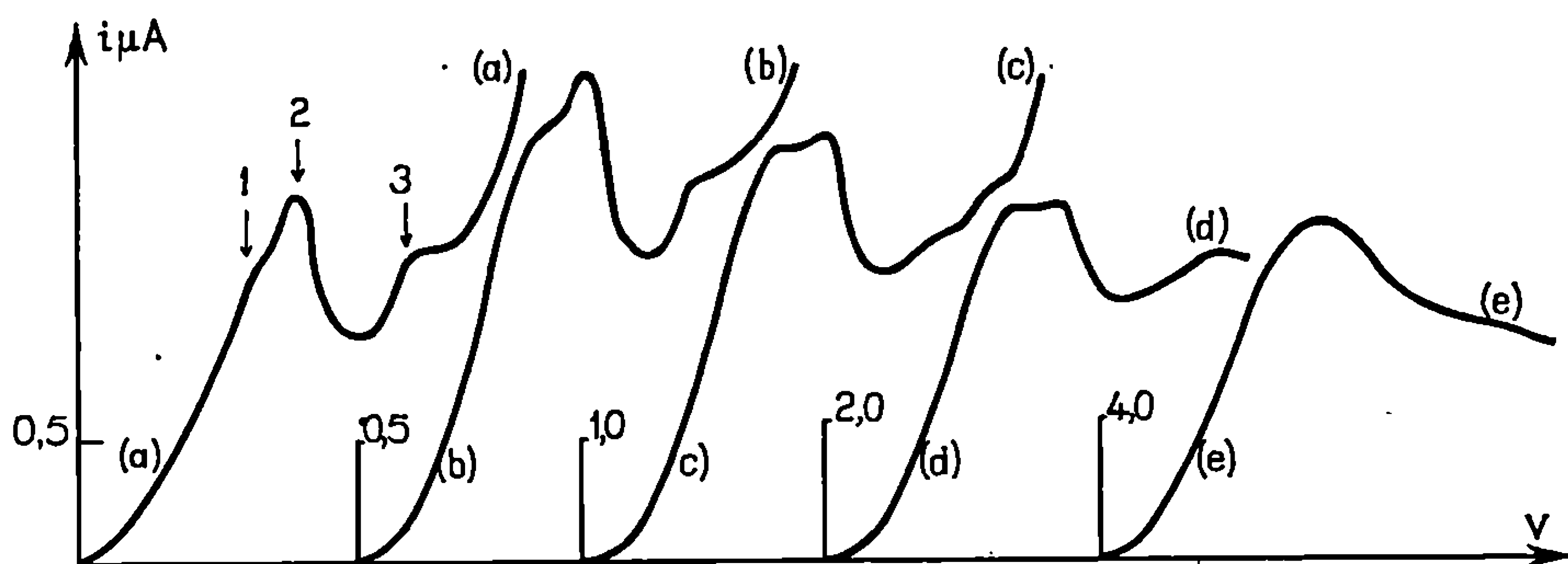


Fig. 3. — Courbes voltamétriques à variation linéaire de potentiel de la pentadiène-1.2 one-4 : évolution des pics à pH 1,10 en fonction de la vitesse de balayage v : (*a*) $v = 0{,}25$ V/s; (*b*) $v = 1$ V/s; (*c*) $v = 4$ V/s; (*d*) $v = 10$ V/s; (*e*) $v = 40$ V/s.

En milieux acide principalement, il apparaît un autre stade à des potentiels plus négatifs (sensiblement ceux d'une cétone α, β-éthylénique prise à pH semblable, par exemple : éthylidène acétone).

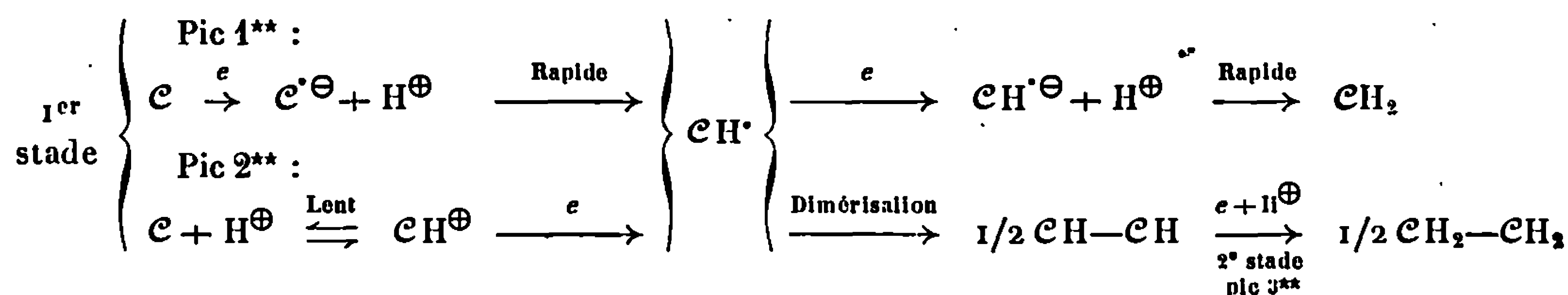
L'étude cinétique, réalisée en régime de variation linéaire de tension, montre (*fig.* 3) que pour pH < 3 :

— le premier stade se dédouble en deux pics successifs, le second pic disparaissant quand la vitesse de balayage v augmente;

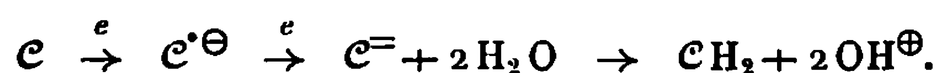
— le stade plus négatif disparaît également lorsque v augmente.

Compte tenu de ces résultats pratiques et de l'analyse des courbes intensité-potentiel, la réduction en milieu aqueux peut s'écrire suivant le schéma

(*) Milieu acide :



(*) Milieu basique :



(**) *Voir* figure 3.

L'obtention de vagues à deux électrons semble donc montrer que l'édifice radicalaire, obtenu après le premier transfert électronique, est plus réductible que la cétone de départ. Il convient de noter également que l'acide conjugué $\mathcal{C}H^{\oplus}$ paraît légèrement moins électroréductible que la cétone $\mathcal{C}$.

Des mécanismes plus complets pourront être proposés après l'étude systématique de la réduction à potentiel fixé.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) P. Martinet et J. Simonet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3533.
(2) M. Bertrand, *Thèse*, Marseille, 1959.
(3) J. Le Gras, *Thèse*, Marseille, 1966.

(Laboratoire de Chimie organique V,
Groupe de recherches sur la réactivité des systèmes insaturés,
E.N.S.C.C., Faculté des Sciences,
71, boulevard Côte-Blatin, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès aux benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazines.* Note (*) de MM. **Max Robba**, **Gérard Doré** et Mme **Michèle Bonhomme**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise au point des méthodes d'accès à la benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine et aux chlorobenzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazines par l'intermédiaire de dérivés benzo-[b] thiophéniques dicarbonylés.

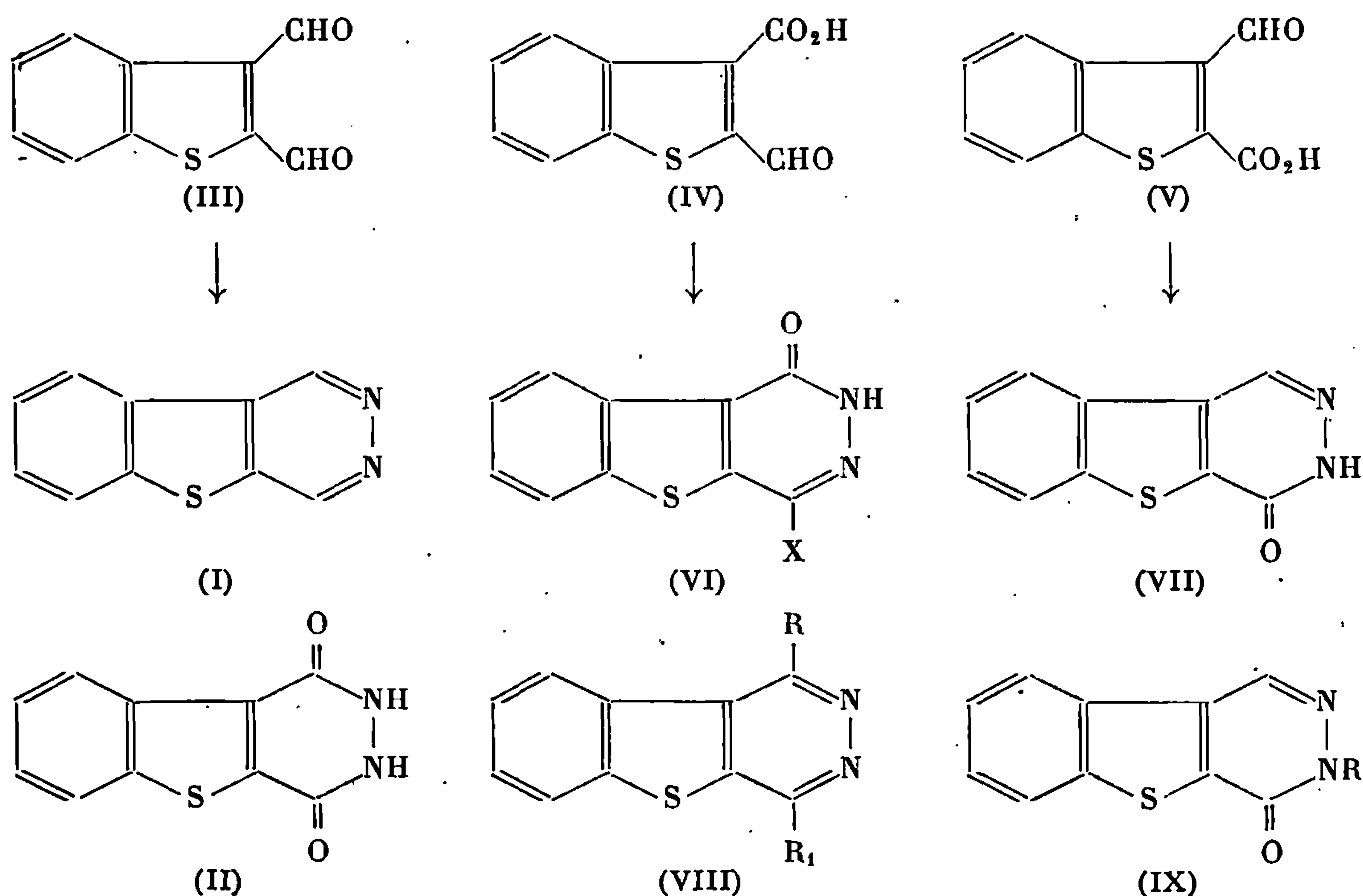
La benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (I) n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucun travail et le seul dérivé de ce système tricyclique décrit dans la littérature [1] est la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (II). La première méthode générale de synthèse envisagée pour la benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine et ses dérivés de substitution en 1 et en 4 a pris comme points de départ des benzo-[b] thiophènes dicarbonylés en 2 et en 3. Ceux-ci, engagés dans des réactions de cyclisation avec l'hydrazine conduisent à l'hétérocycle voulu et à ses dérivés.

Les dérivés benzo-[b] thiophéniques carbonylés nécessaires sont synthétisés à partir du benzo-[b] thiophène, du bromo-3 benzo-[b] thiophène [2] ou du dibromo-2.3 benzo-[b] thiophène [3] par l'intermédiaire d'organo-lithiens.

Le diformyl-2.3 benzo-[b] thiophène (III) déjà obtenu par Ried et Bender [4] à l'aide de la méthode de Kröhnke est préparé différemment par formylation du benzo-[b] thiényl-dilithium-2.3 avec la N, N-diméthylformamide. L'organolithien est synthétisé avec le *n*-butyllithium, soit à partir du dibromo-2.3 benzo-[b] thiophène par échange halogène-métal, soit à partir du bromo-3 benzo-[b] thiophène par métalation en 2 et échange halogène-métal en 3. Par chauffage à reflux dans l'éthanol avec l'hydrazine, le dialdéhyde (III) est cyclisé en benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine, F 115° (sublimation à 110° sous 0,05 mm); monochlorhydrate, F 190° (éthanol + éther éthylique); monoiodométhylate, F 282° (méthanol). Le formyl-2 carboxy-3 benzo-[b] thiophène (IV), F 225° (acétone) est synthétisé à partir du formyl-2 benzo-[b] thiophène [5] par l'intermédiaire du formyl-2 bromo-3 benzo-[b] thiophène [3] dont le groupement aldéhyde est protégé par dioxolannation avant la réaction d'échange avec le *n*-butyllithium et la carbonatation. Le formyl-3 carboxy-2 benzo-[b] thiophène (V), F 251° (acétone) est préparé à partir du formyl-3 benzo-[b] thiophène [6] qui est transformé en dioxolanne (huile jaune, $É_{0,7}$ 140-146°). Après métalation du sommet 2 avec le *n*-butyllithium, carbonatation et hydrolyse, on aboutit au dérivé (V).

Par chauffage à reflux dans le propanol avec l'hydrazine les acide-aldéhydes (IV) et (V) sont cyclisés respectivement en oxo-1 dihydro-1.2 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (VI, X = H), F 265° (sublimation à 210° sous 0,05 mm) et en oxo-4 dihydro-3.4 benzo-[b] thiéno-[2.3-d]

pyridazine (VII), F 300° (acide acétique). Ces deux benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazones ainsi que la dione (II) se prêtent aux réactions de chlorodéshydroxylation au moyen de l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine. On obtient la chloro-1 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (VIII, R = Cl, R_1 = H), F 212° (acétone), la chloro-4 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (VIII, R = H, R_1 = Cl), F 187° (acétone) et la dichloro-1.4 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (VIII, R = R_1 = Cl), F 163° (acétone). Les chlorobenzothiénopyridazines se prêtent à des réactions de substitution nucléophile. La chloro-4 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazine conduit par exemple avec le méthylate de sodium à la méthoxy-4 benzothiénopyridazine (VIII, R = H, R_1 = OCH_3), F 175° (éther éthylique), avec l'éthylate de sodium à l'éthoxy-4 benzothiénopyridazine (VIII, R = H, R_1 = OC_2H_5), F 167° (éther éthylique) et avec la thiourée à la thio-4 benzothiénopyridazine (VIII, R = H, R_1 = SH), F 310° (sublimation à 220° sous 0,05 mm).



La dichloro-1.4 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazine donne, soit des réactions de disubstitution, soit des réactions partielles de monosubstitution en 1. Avec la morpholine, on a la N, N-dimorpholino-1.4 benzothiénopyridazine (VIII, R = R_1 = N⟨ ⟩O), F 192° (benzène + éther éthylique). L'hydroxyde de sodium en solution aqueuse 2 N fournit l'oxo-1 dihydro-1.2 chloro-4 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (VI, X = Cl), F 350° (acide acétique). Le méthylate de sodium donne la méthoxy-1 chloro-4 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (VIII, R = OCH_3, R_1 = Cl), F 115° (éther éthylique) et l'hydrazine forme l'hydrazino-1 chloro-4

benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (VIII, R = $NHNH_2$; R_1 = Cl), F 280° (diméthylformamide). La position de ces attaques nucléophiles partielles a été déterminée en prenant comme modèle l'hydrazino-1 chloro-4 benzothiénopyridazine : l'élimination du groupement hydraziné par oxydation avec l'oxygène dans l'éthanol alcalin (7) conduit à la chloro-4 benzothiénopyridazine.

Les réactions de substitution électrophile du groupement lactame des benzothiénopyridazones sont réalisables. Ainsi, opposés à l'oxo-4 dihydro-3.4 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine, le sulfate de diméthyle, le formaldéhyde, l'acrylonitrile et le chlorure de benzyle produisent des dérivés N substitués en 3 (IX) : méthyl-3 oxodihydrobenzothiénopyridazine (IX, R = CH_3), F 163° (éther éthylique); hydroxyméthyl-3 oxodihydrobenzothiénopyridazine (IX, R = CH_2OH), F 201° (acétone); β-cyanoéthyl-3 oxodihydrobenzothiénopyridazine (IX, R = CH_2CH_2CN), F 214° (acétone); benzyl-3 oxodihydrobenzothiénopyridazine (IX, R = $CH_2C_6H_5$), F 168° (chloroforme + éther éthylique). La benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine elle-même se prête aux réactions de substitution électrophile : traitée par le mélange sulfonitrique à 60°, elle conduit à une dinitrobenzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine, F > 330° (acide acétique) dont les groupements nitrés sont probablement fixés sur le cycle benzénique et dont la structure exacte sera déterminée ultérieurement.

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) E. H. HUNTRESS et W. M. HEARON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2762.
(2) J. SZMUSZKOVICZ et E. J. MODEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 571.
(3) W. RIED et H. BENDER, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 34.
(4) W. RIED et H. BENDER, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1574.
(5) D. A. SHIRLEY et M. J. DANZIO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2935.
(6) R. P. DICKINSON et B. IDDON, *J. Chem. Soc.*, 1968 (C), p. 2733.
(7) A. ALBERT et G. CATTERALL, *J. Chem. Soc.*, 1967 (C), p. 1533.

(Faculté de Pharmacie,
1, rue Vaubénard, 14-Caen, Calvados
et *Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique,*
17, rue Descartes, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux α-glycols acétyléniques et leurs propriétés.* Note (*) de M. **Roland Epsztein**, Mme **Nicole Le Goff**, MM. **Serge Holand** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Quelques nouvelles paires d'α-glycols acétyléniques de formule

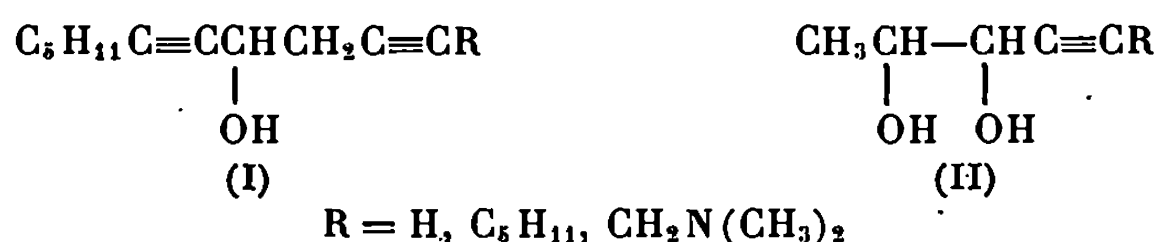


$C_6H_5CH(OH)CH(OH)C{\equiv}CR$ $[R = H, C_5H_{11}$ et $CH_2N(CH_3)_2]$

ont été préparées.

L'étude de leur cyclisation alcaline ainsi que celle d'un certain nombre de composés voisins a été abordée.

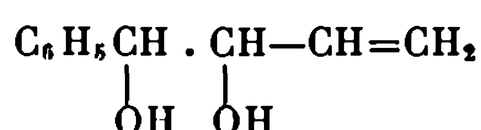
Dans une Note précédente (1), nous avions décrit la préparation de quelques alcools α, β'-diacétyléniques (I) ainsi que de quelques paires d'α-glycols bisecondaires acétyléniques (II). Ce travail entrait dans le cadre d'une étude sur la cyclisation alcaline des α-glycols en composés furanniques (2) :

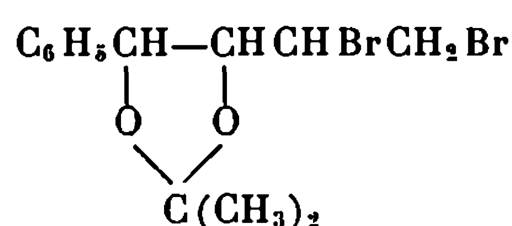


Nous nous sommes proposé d'étendre ces recherches aux nouvelles paires de glycols de formule $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C{\equiv}CR$ et d'étudier le comportement de ces divers composés en milieu alcalin.

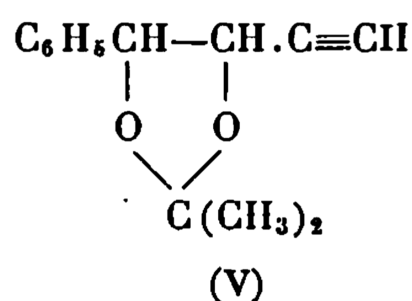
Nous avons cherché d'abord, comme dans le travail précédent, à préparer ces glycols par hydroxylation des oléfines correspondantes, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}CR$ (3). Mais, la difficulté de préparer ces derniers composés et leur instabilité nous ont conduits à examiner d'autres possibilités de synthèse de ces glycols. Nous avons alors essayé d'autres méthodes pour aboutir à ces composés et, en particulier, la réduction condensatrice du benzaldéhyde et de l'aldéhyde propiolique. Mais nous avons obtenu ici, au lieu de glycol acétylénique attendu, le phényl-1 butène-3-diol-1.2 (III) (4).

Cette réduction de la triple liaison est assez inattendue car on sait que la réduction duplicative de l'aldéhyde propiolique (5) et de ses homologues à fonction acétylénique substitué (6) conduit normalement aux glycols diacétyléniques correspondants.

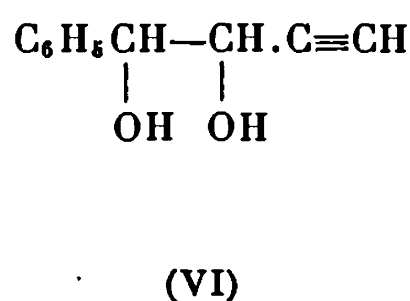




(III) (IV)



(V)



(VI)

Nous avons pu finalement aboutir aux composés cherchés en partant des deux phényl-butènediols diastéréoisomères érythro et thréo (III) (7).

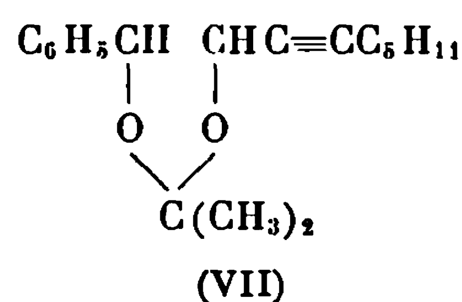
Ces deux glycols éthyléniques, par addition de brome, ont donné les deux glycols dibromés correspondants qui ont été convertis en acétonides (IV).

Il est à noter que chacun de ces bromodioxolannes peut être constitué par un mélange de deux diastéréoisomères résultant de la création d'un nouveau centre d'asymétrie sur le carbone en position 3. En fait, dans le cas du composé érythro, nous avons pu isoler une certaine quantité d'un composé solide F 88-89°, dont l'analyse élémentaire et le spectre infrarouge sont en accord avec la structure attendue. Il s'agit donc vraisemblablement d'un de ces diastéréoisomères.

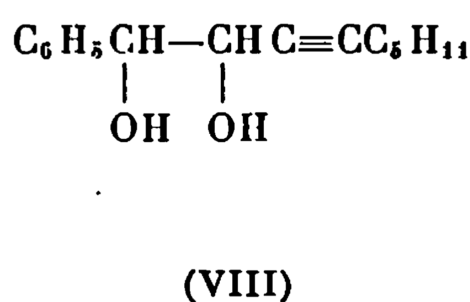
Par action de l'amidure de lithium dans l'ammoniac liquide, les dioxolannes bromés ont conduit aux dioxolannes acétyléniques, les phényl-1 isopropylidènedioxy-1.2-butynes-3 (V) érythro, $\acute{E}_{0,1}$ 67-68°, n_D^{20} 1,5145 et thréo, $\acute{E}_{0,1}$ 67°, n_{20}^D 1,5060 avec des rendements de l'ordre de 60 %.

L'hydrolyse acide de ces dioxolannes a fourni les glycols correspondants, les phényl-1 butyne-3 diols-1.2 (VI) érythro, $\acute{E}_{0,1}$ 101°, n_D^{20} 1,5575; dibenzoate, F 129-131°; thréo, F 60-62°, diacétate, $\acute{E}_{0,1}$ 104-105°, F 83-84°.

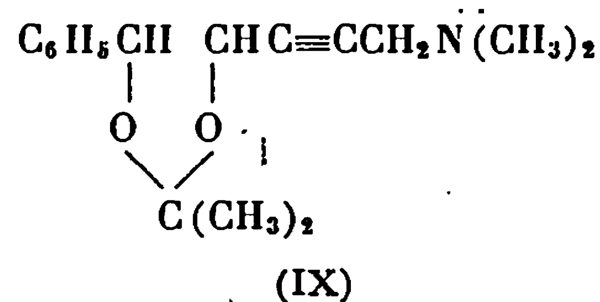
Les deux dioxolannes (V) sodés au moyen de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide et traités par le bromure d'amyle, ont donné les phényl-1 isopropylidènedioxy-1.2 nonynes-3 (VII) érythro, $\acute{E}_{0,1}$ 108-110°, n_D^{20} 1,4990 et thréo, $\acute{E}_{0,1}$ 110-112°, n_D^{20} 1,4980 qui par hydrolyse acide ont conduit aux glycols correspondants, les phényl-1 nonyne-3 diols-1.2 (VIII)-érythro, $\acute{E}_{10^{-4}}$ 110° (température du bain), n_D^{20} 1,5250, dibenzoate, F 119-120° et thréo, $\acute{E}_{10^{-4}}$ 100°, n_D^{20} 1,5250; dibenzoate, F 81-83° :



(VII)



(VIII)

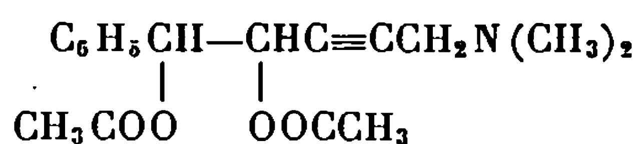


(IX)

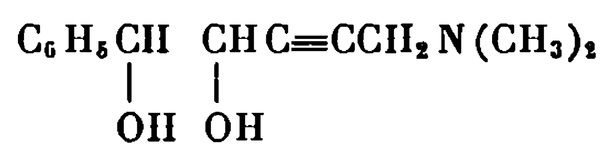
Les deux phénylbutynediols diastéréoisomères peuvent être aminométhylés par l'intermédiaire de leurs dioxolannes ou de leurs esters. Ainsi, à partir du composé (V) érythro, par action du trioxyméthylène et de la

diméthylamine, nous avons obtenu le phényl-1 isopropylidènedioxy-1.2 diméthylamino-5 pentyne-3 (IX) érythro, $É_{0,2}$ 104-106°, n_D^{20} 1,5120, dérivé iodométhylé, F 169°. Hydrolysé par l'acide chlorhydrique dilué l'amino-dioxolanne a fourni le phényl-1-diméthylamino-5 pentyne-3 diol-1.2 érythro (XI), F 60°.

A partir du diacétate du phénylbutynediol thréo, nous avons obtenu, de même, le phényl-1 diacétoxy-1.2 diméthylamino-5 pentyne-2 (X) thréo, $É_{10^{-3}}$ 100° (température du bain), n_D^{20} 1,5065.



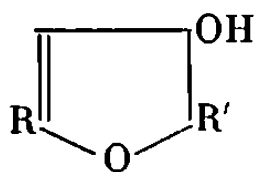
(X)



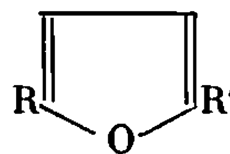
(XI)

Saponifié par le carbonate de potassium dans l'alcool méthylique, l'amino-ester a conduit au phényl-1 diméthylamino-5 pentyne-3 diol-1.2 thréo (XI), F 74-76°, dérivé iodométhylé, F 158°.

Nous avons abordé l'étude de l'aptitude à la cyclisation de ces divers composés. Rappelons tout d'abord que les glycols diacétyléniques RC≡CCH(OH)CH(OH)C≡CR de configuration méso, chauffés pendant 24 h en présence d'un équivalent de soude, en solution hydroalcoolique, disparaissent complètement pour donner, soit un dihydrofurannol (XII) ($R = C_5H_{11}$), soit un furanne (XIII) ($R = C_6H_5$)



(XII)



(XIII)

Des résultats que nous avons obtenus jusqu'à présent, il ressort que les alcools α, β'-diacétyléniques (I), traités dans les mêmes conditions, ne se cyclisent pas. En ce qui concerne les glycols monoacétyléniques (II) ($R = C_5H_{11}$) et (VIII), les isomères de configuration thréo ne semblent pas, non plus, donner lieu à une cyclisation. Par contre, les isomères érythro se cyclisent partiellement. Le produit de la réaction montre, en spectrographie infrarouge, un affaiblissement des bandes OH et surtout C≡C accompagné de l'apparition d'une bande éthylénique vers 1630 cm^{-1} et de deux bandes situées respectivement vers 1620-1580 cm^{-1} et 1600-1550 cm^{-1}. La bande éthylénique peut être due à la présence des dihydrofuranols (XII) ($R = C_5H_{11}$, $R' = CH_3$, C_6H_5) et les deux autres bandes aux furannes (XIII) correspondants. Cette dernière supposition semble confirmée par le fait que les deux produits donnent, en accord avec les observations réalisées par Fetizon et Baranger [8], une réaction colorée avec le chloranile, respectivement, rouge vineux et rouge violacé.

Cette étude est poursuivie. Nous cherchons à mettre au point une méthode permettant de suivre l'avancement de la réaction en fonction

du temps. Nous voulons en outre étendre ce travail à d'autres glycols acétyléniques et à certains de leurs dérivés tels que les monoéthers, afin de déterminer les facteurs qui favorisent cette réaction.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) R. EPSZTEIN, N. LE GALLIC et I. MARSZAK, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 396.
(2) S. HOLAND et R. EPSZTEIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2876; 261, 1965, p. 4449.
(3) K. EITER et H. OEDIGER, *Lieb. Ann.*, 682, 1965, p. 62.
(4) J. WIEMANN, *Ann. Chim.*, 5, n° 11, 1936, p. 267.
(5) S. HOLAND, R. EPSZTEIN et I. MARSZAK, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 936.
(6) L. PIAUX et M. DURAND, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.
(7) J. CHUCHE, G. DANA et M. R. MONOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3300.
(8) M. FETIZON et P. BARANGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1311.

*(Centre National de la Recherche Scientifique,
et Institut National de Recherche Chimique appliquée,
91-Vert-le-Petit, Essonne.)*

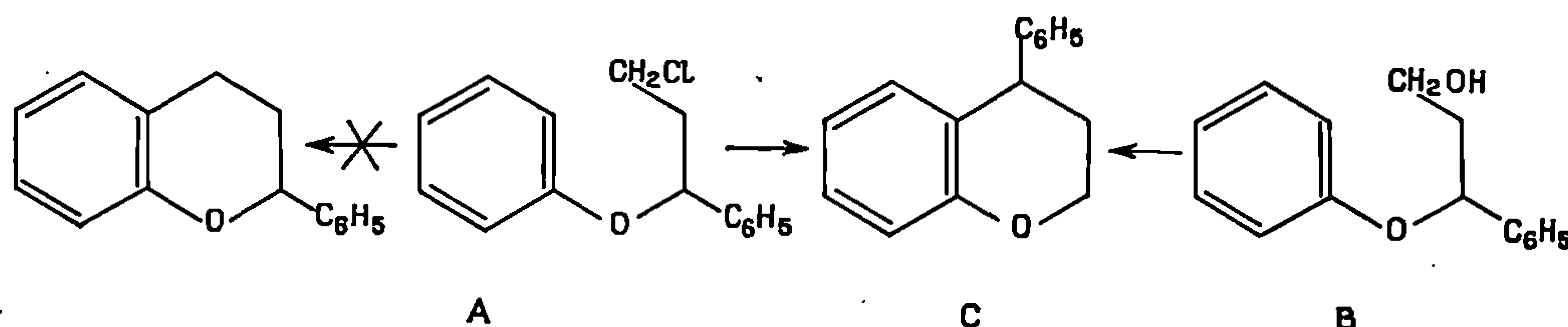
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un accès inattendu au phényl-4 chromanne, et une méthode de synthèse des flavannyl-3 carbinols.* Note (*) de Mme Monique Sliwa, MM. Henri Sliwa et Pierre Maitte, présentée par M. Henri Normant.

En présence d'acide de Lewis, les phényl-1 phénoxy-1 chloro ou hydroxy-3 propanes conduisent au phényl-4 chromanne. La condensation thermique du saligénol avec le cinnamate d'éthyle ou la benzalacétone fournit respectivement le carbéthoxy-3 flavanne et l'acétyl-3 flavanne qui ont été réduits en flavannyl-3 carbinols des trois classes.

1. Cyclisation des phényl-1 phénoxy-1 chloro ou hydroxy-3 propanes. — Le flavanne a été préparé par hétérocyclisation de phénols *o*-substitués [(1), (2)], mais il ne semble pas que l'on ait envisagé sa synthèse par une méthode analogue à celle qui avait permis à Rindfusz (3) et à l'un de nous (4) d'accéder aux chromannes à partir de composés du type $Ar\text{-}O-(CH_2)_3X$.

Dans ce but, nous avons préparé le phényl-1 phénoxy-1 chloro-3 propane (A) et le phényl-1 phénoxy-1 propanol-3 (B) à partir du phényl-3 propanol-1.

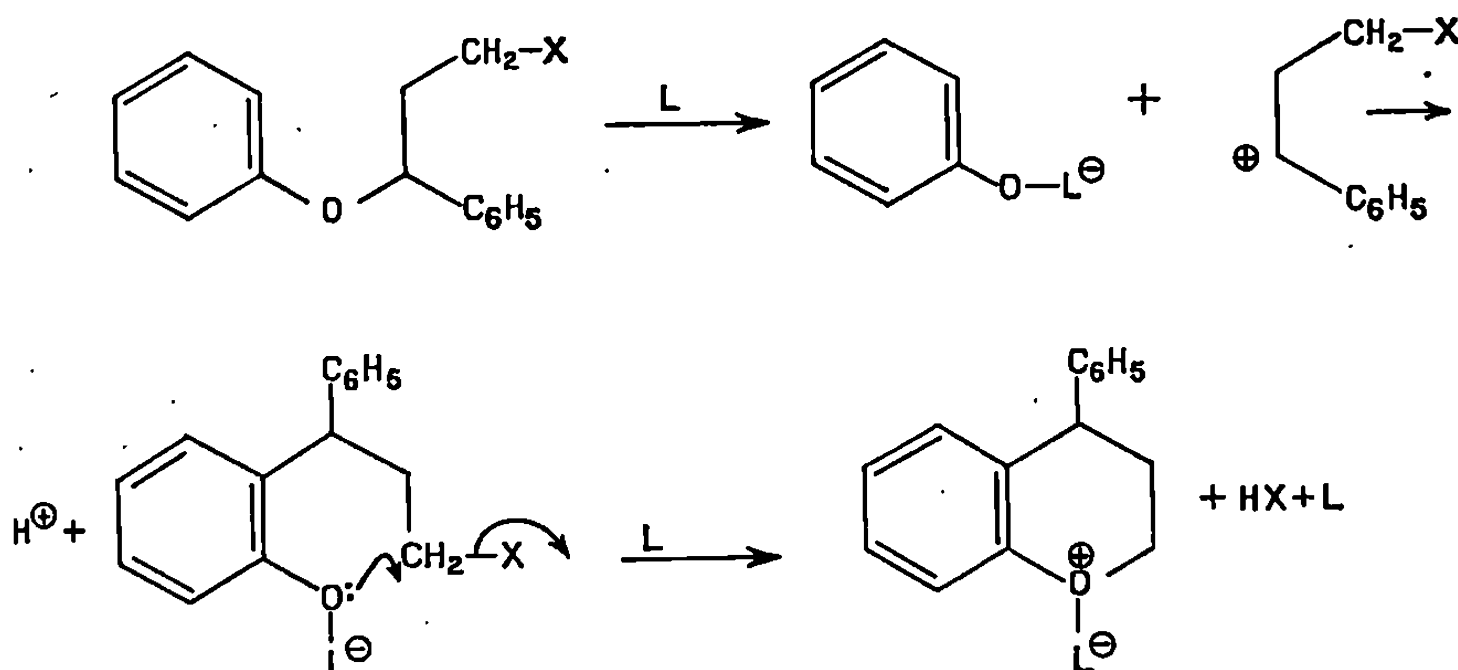
L'action de $SnCl_4$ à 120° sur A, et celle de l'acide polyphosphorique sur B, en milieu toluénique à 90°, conduisent non pas au flavanne attendu mais au phényl-4 chromanne (C) dont la structure a été établie par



comparaison avec un échantillon authentique, préparé par hydrogénation du phényl-4 2 H-benzopyranne (4). Les rendements sont de l'ordre de 25 %.

La réaction peut être interprétée de la façon suivante : l'acide de Lewis (L) utilisé comme agent de cyclisation provoque la coupure de la fonction éther-oxyde, conduisant à un carbocation benzylique plus stable que le carbocation primaire qui résulterait de l'arrachement du groupe X (X = Cl ou OH). Ce carbocation benzylique effectue une substitution électrophile en ortho de la fonction phénol. Il en résulte un produit transposé qui subit ensuite une hétérocyclisation en dérivé chromannique, l'arrachement de X

par l'acide de Lewis étant alors vraisemblablement facilité par l'assistance de l'oxygène phénolique.



Les produits non cyclisés, dont ceux résultant d'une éventuelle transposition en para, ont été éliminés par lavage. Ainsi la cyclisation des éthers de phénol étudiés fait intervenir une transposition que l'on peut, du point de vue formel, rapprocher de celle de Fries.

Produits obtenus :

— *Phényl*-1 *bromo*-1 *chloro*-3 *propane* : $C_9H_{10}BrCl$, par action du N-bromosuccinimide sur le phényl-1 chloro-3 propane (Rdt 88 %). $É_{13}$ 128°. Analyse : calculé %, C 39,0 ; H 3,6; trouvé %, C 38,8; H 3,8.

— *Phényl*-1 *phénoxy*-1 *chloro*-3 *propane* : $C_{15}H_{15}OCl$, par action du phénate de sodium sur le précédent (Rdt 75 %). $É_{13}$ 183-185°. F 55°,5. Analyse : calculé %, C 73,0; H 6,1; trouvé %, C 73,3; H 6,1.

— *Phényl*-1 *bromo*-1 *acétoxy*-3 *propane* : $C_{11}H_{13}O_2Br$, par action du N-bromosuccinimide sur le phényl-1 acétoxy-3 propane (Rdt 82 %). $É_1$ 118°. Analyse : calculé %, C 51,4; H 5,0; Br 31,1; trouvé %, C 51,6; H 5,0; Br 31,5.

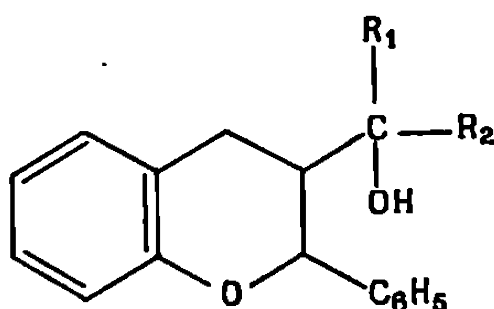
— *Phényl*-1 *phénoxy*-1 *propanol*-3 : $C_{15}H_{16}O_2$, par action du phénate de sodium à froid sur le dérivé précédent (Rdt 66 %). $É_{0,1}$ 126°. Analyse : calculé %, C 78,9; H 7,1; trouvé %, C 79,0; H 7,5.

— *Phényl*-4 *chromanne* : $C_{15}H_{14}O$. $É_{0,1}$ 112-115°. F 44° (éthanol). Analyse : calculé %, C 85,7; H 6,7; trouvé %, C 85,8; H 6,5. Spectre de R. M. N. (CCl_4), référence T. M. S. : $\delta = 2{,}10$ (multiplet, 2 protons en -3); 4,07 (triplet : 2 protons en -2 et 1 proton en -4); 6,68 et $7{,}10.10^{-6}$ (multiplet, 9 protons aromatiques).

2. Flavannyl-3 carbinols. — La condensation thermique du saligénol avec des composés éthyléniques conduit à de nombreux dérivés chromanniques [(5) à (9)] et même au 4 H-benzopyranne, l'éthylénique

étant ici l'acétate de vinyle ([10]). Le flavanne lui-même a été ainsi obtenu par Hultzsch ([6]) et Brugidou et Christol ([9]). On rend compte de cette réaction en supposant une déshydratation intramoléculaire du saligénol conduisant à une ortho méthylène quinone intermédiaire non isolée qui agit comme diène vis-à-vis d'un philodiène.

En opposant le saligénol à des styrènes ω-substitués, nous avons ainsi préparé, de façon univoque, le carbéthoxy-3 flavanne et l'acétyl-3 flavanne avec des rendements de 30 à 35 %; la réduction de ces composés, par l'aluminohydrure de lithium ou par l'emploi d'organomagnésiens fournit les alcools correspondants (D), jusqu'alors non décrits dans la littérature



D_1 : $R_1 = R_2 = H$.
D_2 : $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$.
D_3 : $R_1 = R_2 = CH_3$.
D_4 : $R_1 = R_2 = C_6H_5$.

L'étude stéréochimique et conformationnelle de ces dérivés du flavanne est en cours et fera l'objet d'un prochain Mémoire.

Composés nouveaux obtenus :

— *Carbéthoxy*-3 *flavanne :* $C_{18}H_{18}O_3$ (Rdt 30 %). F 52°,5 (éthanol). Analyse : calculé %, C 76,6; H 6,4; trouvé %, C 76,2; H 6,5.

— *Acide flavanne*-3 *carboxylique :* $C_{16}H_{14}O_3$, par saponification du précédent (Rdt 90 %). F 155°.

— *Acétyl*-3 *flavanne :* $C_{17}H_{16}O_2$ (Rdt 35 %). F 79-80° (éthanol). Analyse : calculé %, C 80,9; H 6,4; trouvé %, C 80,6; H 6,2. D. N. P. H. F 148° (éthanol).

— *Hydroxy méthyl*-3 *flavanne* (D_1) : $C_{15}H_{16}O_2$, par réduction du carbéthoxy-3 flavanne par $LiAlH_4$ dans l'éther (Rdt 60 %). F 115° (éthanol). Analyse : calculé %, C 80,0; H 6,7; trouvé %, C 79,6; H 6,6.

— (*Hydroxy*-1') *éthyl*-3 *flavanne* (D_2) : $C_{17}H_{18}O_2$, par réduction à $LiAlH_4$ de l'acétyl-3 flavanne (Rdt 80 %). F 130° (éthanol). Analyse : calculé %, C 80,3; H 7,1; trouvé %, C 79,8; H 7,5.

— (*Méthyl*-1' *hydroxy*-1') *éthyl*-3 *flavanne* (D_3) : $C_{18}H_{20}O_2$, par action de l'iodure de méthyl magnésium sur le carbéthoxy-3 flavanne (Rdt 95 %). F 84°,5 (éther, éther de pétrole). Analyse : calculé %, C 80,6; H 7,5; trouvé %, C 80,4; H 7,6.

— (*Phényl-1' hydroxy-1'*) *benzyl-3 flavanne* (D_4) : $C_{28}H_{24}O_2$, par action du bromure de phényl magnésium sur le carbéthoxy-3 flavanne (Rdt 60 %). F 117° (éther-éther de pétrole). Analyse : calculé %, C 85,7; H 6,2; trouvé %, C 85,8; H 6,3.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) C. Harries et G. Busse, *Chem. Ber.*, 29, 1896, p. 375.
(2) L. Claisen, *Ann. der Chem.*, 442, 1925, p. 235.
(3) R. E. Rindfusz, *J. Amer. chem. Soc.*, 41, 1919, p. 665.
(4) P. Maitte, *Ann. Chem.*, 9, 1954, p. 464.
(5) K. Hultzsch, *J. Prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 275.
(6) J. I. Cunneen, E. H. Farmer et H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 473.
(7) M. Wakseman et M. Vilkas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1527.
(8) W. Strubell, *Chem. Techn.*, 11, 1959, p. 450; *C. A.*, 54, 1970, 4653 *b*.
(9) J. Brugidou et H. Christol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1974.
(10) P. Ropiteau et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences,*
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des organodicadmiens aliphatiques : action sur les aldéhydes.* Note (*) de M. **Georges Soussan**, transmise par M. Henri Normant.

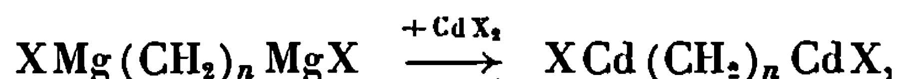
La condensation des aldéhydes sur les organodicadmiens en présence d'halogénures de magnésium conduit à deux types de réaction : addition et oxydoréduction.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les dimagnésiens, qu'on représente généralement sous la forme



$$XMg(CH_2)_n MgX,$$

traités par les halogénures de cadmium, conduisent à des organométalliques qu'on peut considérer comme des dicadmiens, selon la réaction



$$XMg(CH_2)_n MgX \xrightarrow{+CdX_2} XCd(CH_2)_n CdX,$$

dans laquelle nous représentons les organodicadmiens sous la forme de dicadmien mixte par pure convention, pour une simple raison de commodité et sans aucune preuve de leur structure réelle.

Remarquons cependant déjà, que cette réaction suppose la formation simultanée de MgX_2.

Nous avons d'abord étudié, sur ces organodicadmiens, l'action des chlorures d'acides et ceci nous a conduit (le chlorure d'acide étant utilisé en excès) aux dicétones correspondant à la réaction des deux liaisons C—Cd.

Avant d'examiner la réaction de ces mêmes dicadmiens sur les aldéhydes, rappelons que dans un autre travail ([2]), nous avons montré que les monocadmiens usuels peuvent donner lieu à deux réactions principales :

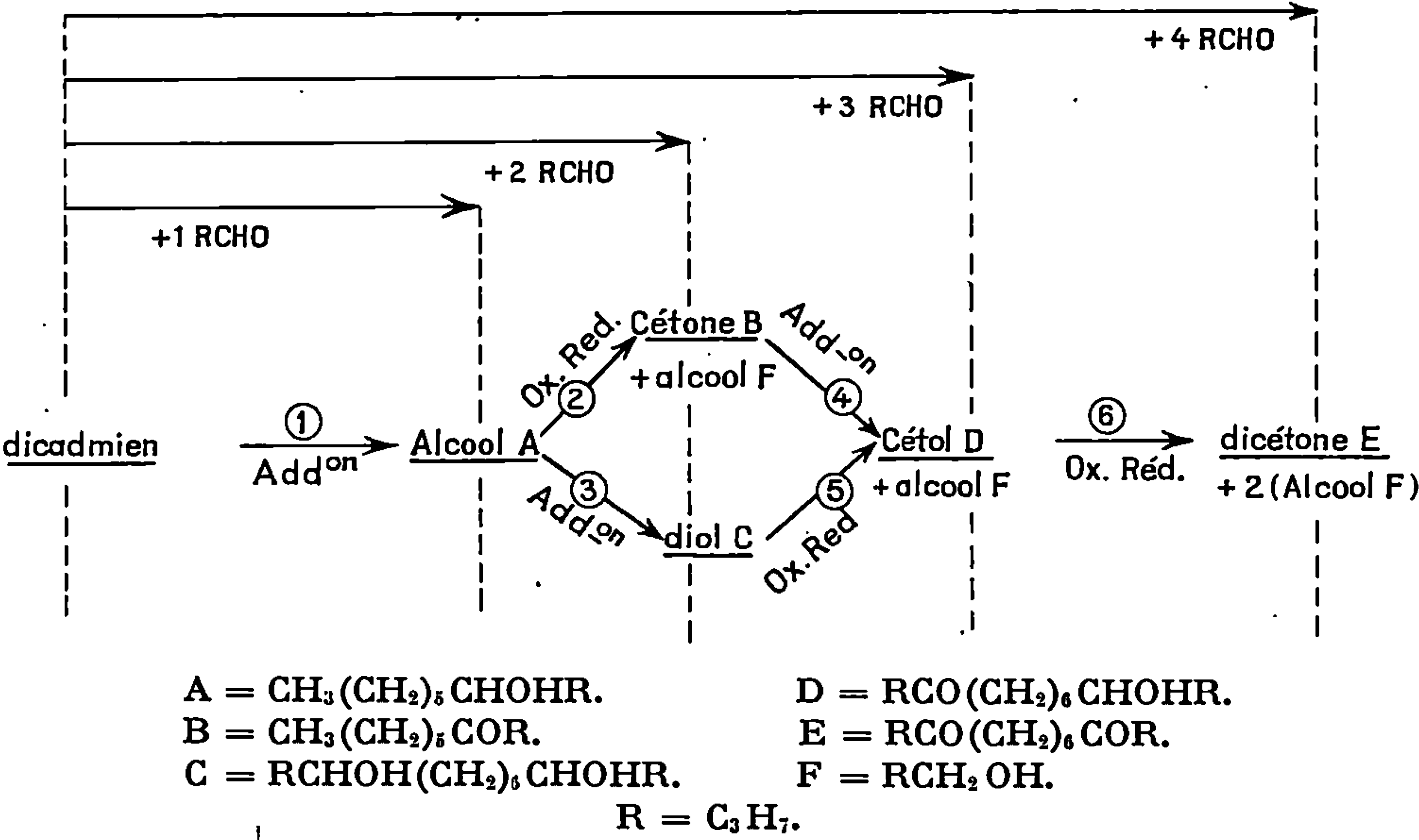
— l'une, par simple addition conduisant à l'alcool secondaire normal;

— l'autre, par oxydoréduction, l'alcoolate réagissant avec une deuxième molécule d'aldéhyde et conduisant à la cétone d'oxydation de l'alcoolate secondaire et à l'alcool primaire de réduction de l'aldéhyde.

Les résultats, qui sont sensiblement les mêmes, si le cadmien est d'un type susceptible d'entraîner une β-réduction ou non, laissent penser que cette possibilité réactionnelle est négligeable.

Dans la réaction d'un aldéhyde sur un dicadmien, on peut donc prévoir une évolution plus compliquée que dans la réaction avec les chlorures d'acides, notamment en raison de la possibilité d'oxydoréduction de l'alcoolate métallique initialement formé, ces possibilités étant susceptibles de se répéter deux fois sur les dicadmiens. Pratiquement, nous avons étudié l'action du butyraldéhyde sur le dicadmien dérivant du dibromo-1.6 hexane en utilisant des quantités d'aldéhydes variant de 1 à 4 moles par mole de dicadmien. La réaction est en effet assez complexe ainsi que le

montrent les chromatogrammes établis en chromatographie en phase vapeur. Cependant, les principaux produits isolés après hydrolyse, correspondent à l'alcool A, à la cétone B, au diol C, au cétol D et à la dicétone E. On isole également l'alcool butylique F susceptible d'accompagner ceux des stades réactionnels correspondant à des oxydoréductions (2), (5) et (6). La présence de ces différents produits correspond aux possibilités réactionnelles envisagées plus haut et que l'on peut schématiser au cours d'une addition progressive d'aldéhyde par les différents stades réactionnels suivants :



A = $CH_3(CH_2)_5CHOHR$. D = $RCO(CH_2)_6CHOHR$.
B = $CH_3(CH_2)_5COR$. E = $RCO(CH_2)_6COR$.
C = $RCHOH(CH_2)_6CHOHR$. F = RCH_2OH.
R = C_3H_7.

Le tableau qui suit, traduit les pourcentages en produits isolés au cours des réactions, en fonction des quantités d'aldéhyde utilisées.

Aldéhyde : n-C_3H_7—CHO.
Cadmien : « —Cd—$(CH_2)_6$—Cd— ».

$$x = \frac{\text{nombre mole RCHO}}{\text{1 mole dicadmien}}.$$

TABLEAU.

Rendement en produits obtenus (%) (*).

x.	A (alcool).	B (cétone).	C (glycol).	D (cétol).	E (dicétone).	Total.
1.........	50	1	12	2	1	66
1,5.......	29	7	16	2	3	57
2.........	20	10	25	6	9	70
3.........	9	15	3	2	41	70
4.........	5	30	3	Traces	55	93

(*) Les rendements sont calculés par rapport au dicadmien.

Remarquons d'abord, que tous les composés A, B, C, D et E, sont présents en proportions variables selon la quantité d'aldéhyde mise en œuvre. L'alcool de réduction F est également toujours présent, en quantité non précisée dans le tableau, mais représentant toujours un léger déficit par rapport aux quantités qu'on pourrait attendre, en fonction des rendements en produits cétoniques B, D et E. Ce résultat laisse penser ici encore que la β-réduction éventuelle par le cadmien ne peut être importante car elle devrait entraîner au contraire un excédent d'alcool F, susceptible aussi de se former dans cette dernière réaction. D'autre part, le fait que le bilan total en dicadmien transformé en produits identifiés *A*, *B*, *C*, *D* et *E* est parfois proche de la théorie, est un autre argument dans ce sens.

La première réaction (1) est nécessairement une addition sur un carbonyle aboutissant, après hydrolyse, à l'alcool A; puis il peut y avoir une compétition entre une oxydoréduction (2) conduisant à la cétone B et une deuxième addition (3) conduisant au diol C. Une 3e mole d'aldéhyde peut ensuite conduire au cétol D, soit par addition [réaction (4)], soit par oxydoréduction [réaction (5)]. Enfin, une 4e mole d'aldéhyde peut, par une deuxième oxydoréduction, conduire à la dicétone E [réaction (6)].

Les résultats obtenus appellent les remarques suivantes :

1° On note toujours la présence simultanée des composés B et C en proportion variable, mettant en évidence les deux possibilités réactionnelles (2), (3).

2° Le cétol D, bien que susceptible d'être obtenu de deux façons : [(2) + (4) ou bien (3) + (5)] et qui est un passage imposé vers la dicétone E, n'est jamais isolé qu'en très petites quantités, même lorsque les proportions d'aldéhyde sont favorables (3 moles). On isole déjà, dans ces conditions, des quantités très importantes de la dicétone E, d'où on peut conclure que l'oxydoréduction (6) est particulièrement facile.

3° Si on examine l'évolution des résultats en fonction des quantités croissantes d'aldéhyde :

— avec une mole sont obtenus 50 % de monoaddition (alcool A), 12 % de produit de diaddition (diol C) et très peu de produit nécessitant une oxydoréduction : B + D + E = 4 %;

— avec 1,5 mole on obtient moins de monoaddition, un peu plus de diaddition et une légère augmentation de produit d'oxydoréduction;

— avec 2 moles, les mêmes phénomènes s'accentuent, le diol correspondant à la diaddition étant le produit principal;

— avec 3 moles on note un changement complet de la situation : la quantité de diol devient négligeable au profit de la dicétone E qui devient le produit principal. Ceci peut s'interpréter par le fait que l'excès d'aldéhyde favorise toutes les oxydoréductions amenant la transformation C → E par les oxydoréductions (5) et (6) et faisant évoluer le système vers la cétone B, plutôt que vers le diol C, la compétition entre les réactions (2) et (3) pouvant être modifiée au bénéfice de l'oxydoréduction (2);

— avec 4 moles ce dernier phénomène s'accentue en faveur de la cétone B (30 %), ce qui laisse penser que l'excès d'aldéhyde favorise beaucoup plus les oxydoréductions (2), (5), (6), qu'il n'agit sur les additions et notamment la réaction (4).

Nous poursuivons ces travaux, tant du point de vue de l'étude de la réactivité de ces dicadmiens, que celui des problèmes que pose leur structure.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) G. Soussan et P. Fréon, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 933.
(2) G. Soussan, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 954.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, Bâtiment 410, 91-Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du complexe iodoargento-benzoïque* (*réactif de Prévost*) *sur les hydrocarbures alléniques*. Note (*) de M. **William Smadja**, présentée par M. Henri Normant.

Le réactif de Prévost ne s'additionne qu'une seule fois aux hydrocarbures alléniques ([1]) [n-C_4H_9—CH=C=CH_2 (II), n-C_3H_7—CH=C=CH—CH_3 (IV), C_2H_5—CH=C=CH—C_2H_5 (VI) et $(CH_3)_2C=C=C(CH_3)_2$ (TMA)] pour conduire à un iodobenzoate éthylénique dont la structure est établie par résonance magnétique nucléaire. Un mécanisme d'attaque électrophile comportant un intermédiaire iodonium est proposé pour expliquer les résultats observés.

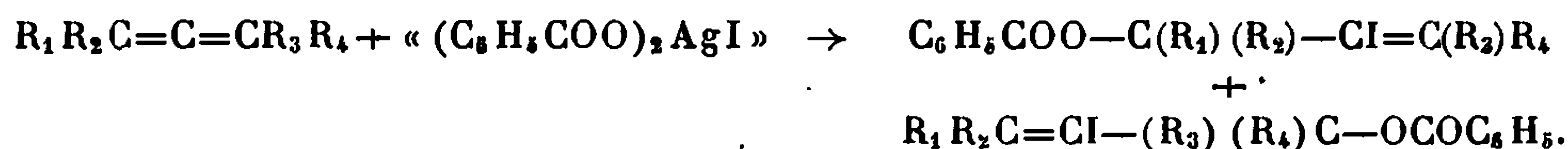
La découverte du complexe halogéno-argento-benzoïque par Prévost en 1933 [([3]), ([4])], permit la transformation d'une double liaison éthylénique en diesters de glycols vicinaux de configuration principalement *trans*. Ce réactif à halogène positif, se comporte en solution dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone, comme « $XOCOC_6H_5$ » (benzoate d'halogène ou hypohalogénite de benzoyle) en présence de benzoate d'argent, ce dernier permettant, quand c'est possible, la double décomposition avec l'halogéno-benzoate formé intermédiairement. Notons que le réactif de Woodward permet d'accéder au glycol, cette fois par une *cis*-addition ([5]).

Si l'on sait comment se comporte un système de deux doubles liaisons vis-à-vis du réactif de Prévost lorsque celles-ci sont éloignées ou conjuguées, il n'en est pas de même quand elles sont cumulées. Ce dernier cas fait l'objet de la présente Note.

Sur un système diéthylénique on pouvait envisager *a priori*, soit une monoaddition du complexe conduisant à un iodobenzoate ou à un dibenzoate éthylénique, soit à une diaddition. L'expérience a montré que seule la monoaddition a lieu et ceci quelles que soient les conditions : solvant (C_6H_6 ou CCl_4), quantité du réactif (stoechiométrique ou en excès), temps de chauffage (1 à 24 h) et température (ambiante ou reflux du benzène).

L'action du complexe iodoargento-benzoïque sur les hydrocarbures alléniques est d'autant plus séduisante qu'elle ne semble se réaliser qu'une fois, ce qui évite les transpositions observées par Tisserand ([6]).

Le schéma de la réaction étudiée s'écrit



$$R_1R_2C=C=CR_3R_4 + « (C_6H_5COO)_2AgI » \rightarrow C_6H_5COO—C(R_1)(R_2)—CI=C(R_3)R_4 + R_1R_2C=CI—(R_3)(R_4)C—OCOC_6H_5.$$

Le nombre de produits formés dépend de la nature des radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4.

1. Avec $n\text{-}C_4H_9—CH=C=CH_2$ (II) ($R_1 = n\text{-}C_4H_9$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$), il ne se fait qu'un produit A : l'iodo-2 benzoxyl-3 heptène-1. Son spectre infrarouge présente une bande épaulée à 1615 cm^{-1} :

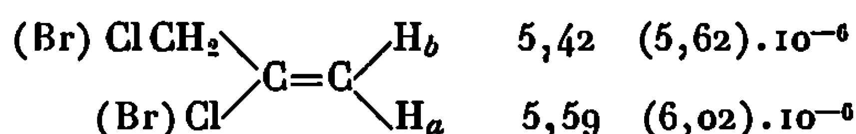
$$\nu\left(\rangle C=C\langle\right) = 1610\ cm^{-1}\ (m.).$$

L'analyse et le spectre R. M. N. (intégration) s'accordent avec la formule d'un iodobenzoate éthylénique dérivé de l'heptane.

Analyse : $C_{14}H_{17}O_2I$, calculé %, C 48,85; H 4,97; I 37,87; trouvé %, C 48,82; H 5,26; I 36,62.

R. M. N. : 17 protons dont 5 aromatiques (2 H centrés à $\delta = 8{,}03.10^{-6}$ et 3 H centrés à $\delta = 7{,}4.10^{-6}$).

Avant de poursuivre, nous voudrions préciser que toute attribution du déplacement chimique de protons vinyliques a été faite par analogie avec celle de produits décrits. Aussi nous avons rapproché le spectre de A de celui de l'iodure de vinyle [(7), (8)] et de ceux des dihalogéno-2.3 propène-1 (9).



Remarquons que le remplacement de Cl par Br s'accompagne d'un déplacement vers les champs faibles ainsi que d'une augmentation de $\delta H_a\text{-}\delta H_b$ qui passe de 0,17 à $0{,}40.10^{-6}$, une différence de $0{,}53.10^{-6}$ pour le produit A est admissible pour un dérivé iodé : $\delta H_a = 6{,}46.10^{-6}$ (H_a en *cis* de l'halogène), $\delta H_b = 5{,}93.10^{-6}$ (H_b en *trans* de l'iode).

2. Avec $(CH_3)_2C=C=C(CH_3)_2$ (TMA) ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$), il ne se forme encore qu'un produit B : le iodo-3 benzoxyl-4 diméthyl-2.4 pentène-2. La résonance magnétique protonique permet de différencier les deux groupements méthyle géminés au carbone d'hybridation sp^2. Nous avons attribué le signal $2{,}02.10^{-6}$, à CH_3 en position *cis* par rapport à l'iode et $1{,}93.10^{-6}$ à l'autre situé en *trans*. En effet, le méthyle en *cis* du brome dans le bromo-2 butène-2 *trans* (10) est déplacé à $\delta = 1{,}67.10^{-6}$.

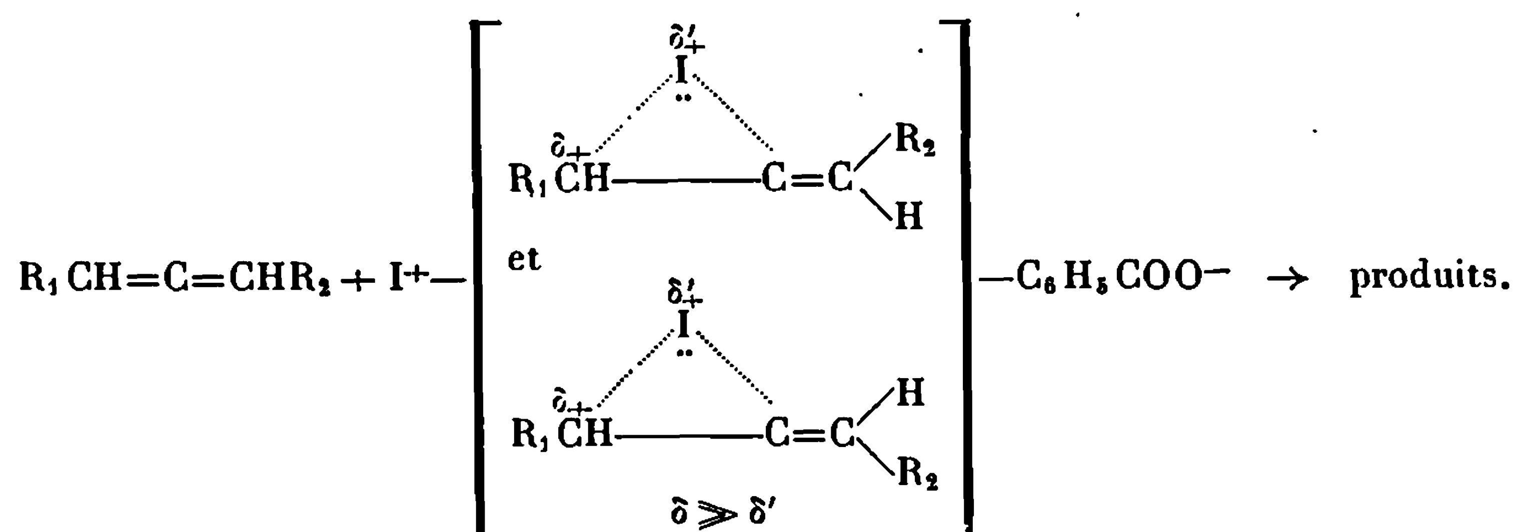
3. Avec $C_2H_5—CH=C=CH—C_2H_5$ (VI) ($R_1 = R_3 = C_2H_5$, $R_2 = R_4 = H$), il se fait deux produits (C et D) dans les proportions 1 : 4, ceux-ci sont les isomères *cis* et *trans*. Si l'on fait appel aux analogies citées précédemment, on peut dire que l'iodo-4 benzoxyl-5 heptène-3 existe sous forme d'un mélange contenant environ 20 % de l'isomère *cis* (C) et 80 % de l'isomère *trans* (D); l'isomère *cis* est en effet stériquement plus empêché. Le mélange absorbe à $\nu\left(\rangle C=C\langle\right) = 1638\text{-}1641\ cm^{-1}$ (épaulement).

4. Avec $n\text{-}C_3H_7—CH=C=CH—CH_3$ (IV) ($R_1 = n\text{-}C_3H_7$, $R_3 = CH_3$ et $R_2 = R_4 = H$), l'hydrocarbure de départ étant dissymétrique, il se forme

quatre produits (E, F, G et H). Ce sont deux iodobenzoates d'heptène-2 et -3, isomères de position dans chacune de leurs configurations géométriques, où les formes *trans* prédominent. Le spectre R. M. N. du mélange E, F, G et H est difficilement analysable, nous avons néanmoins tenté de leur attribuer des valeurs de δ. Ainsi $\delta H_b = 6{,}03$; $6{,}11$ et $6{,}03 \cdot 10^{-6}$ respectivement pour les produits *trans* D, F et H, Martin [10] donnant pour le bromo-2 butène-2 *trans* $\delta H = 5{,}70 \cdot 10^{-6}$. $\delta H_a = 6{,}38$; $6{,}23$ et $6{,}36 \cdot 10^{-6}$ pour les isomères *cis* C, E et G. Notons que ce mélange complexe absorbe en infrarouge à 1640 cm^{-1} (bande dissymétrique).

5. Réactivité comparée de ces divers hydrocarbures. — Elle montre que l'addition est d'autant plus rapide que le système allénique est plus substitué. Le tétraméthylallène réagit à 89 %, l'heptadiène-2.3 à 41 %, l'heptadiène-3.4 à 39 %, enfin l'heptadiène-1.2 à 6 % seulement, quand le mélange d'hydrocarbures est mis 1 heure en contact avec le réactif de Prévost.

6. Mécanisme. — La nature des produits d'addition et la remarque faite au sujet des réactivités comparées, conduisent à proposer un mécanisme d'addition électrophile [[11], [12]], le produit intermédiaire de structure iodonium s'ouvrant par une attaque nucléophile ($C_6H_5COO^-$) sur le carbone le plus substitué pour conduire aux produits formés; ceux-ci ayant un atome d'iode en position vinylique, on conçoit que la double décomposition avec $AgOCOC_6H_5$ devant conduire au dibenzoate ne se produise pas et que l'on s'arrête au premier stade de la réaction décrite par Prévost [3]. Les résultats peuvent aussi s'expliquer par la formation d'un carbocation non allylique $>C^+{-}CI{=}C<$ de stabilité difficilement prévisible, sur lequel l'attaque par $C_6H_5COO^-$ se ferait plus vite que la rotation de 90° nécessaire à l'établissement de la mésomérie. Le caractère non allylique de cet intermédiaire serait imposé par le fait, qu'à partir du butylallène, on n'observe la formation que d'un seul produit : $n\text{-}C_4H_9{-}\overset{*}{C}H(OCOC_6H_5)CI{=}CH_2$; d'où le schéma qui est proche de celui de l'addition du brome [[11], [13]]



L'intermédiaire iodonium devrait exister sous une forme quand $R_1 \neq H$ et $R_2 = H$ (II), sous deux formes si $R_1 = R_2 \neq H$ (VI) enfin sous quatre formes lorsque $R_1 \neq R_2 \neq H$ (IV).

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) Le tétraméthylallène (TMA) est un produit commercial. Pour la préparation des autres hydrocarbures, se reporter à (2).

(2) W. Smadja, *Ann. Chim.*, 10, n° 13, 1965, p. 109.
(3) Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1129.
(4) Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1661.
(5) R. B. Woodward et F. V. Brutcher Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 209.
(6) M. Tisserand (Mlle), *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 392.
(7) Valeurs communiquées par Mme M.-P. Simonnin (E.N.S.C.P.).
(8) R. E. Mayo et J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectr.*, 14, 1964, p. 173.
(9) Données extraites du catalogue Varian spectres nos 17-18.
(10) G. Martin, *J. Organometal.*, 2, 1964, p. 380.
(11) R. D. Taylor, *Chem. Rev.*, 3, 1967, p. 338.
(12) W. L. Waters et E. F. Kiefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6261.
(13) Ch. Prévost, *Traité de Chimie organique générale*, Dunod, Paris, 1967, p. 278.

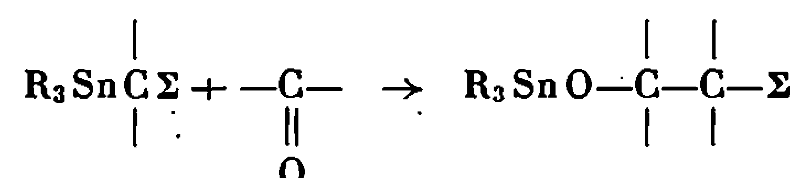
(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Laboratoire de Chimie organique I, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité de quelques dérivés fonctionnels α-stanniques vis-à-vis de cétones.* Note (*) de MM. **Bernard Bellegarde**, **Michel Pereyre** et **Jacques Valade**, présentée par M. Henri Normant.

Les cétones et nitriles α-stanniques peuvent réagir avec des cétones énolisables pour conduire à des dérivés énoxystanniques. Le passage par des dérivés d'addition intermédiaires est discuté.

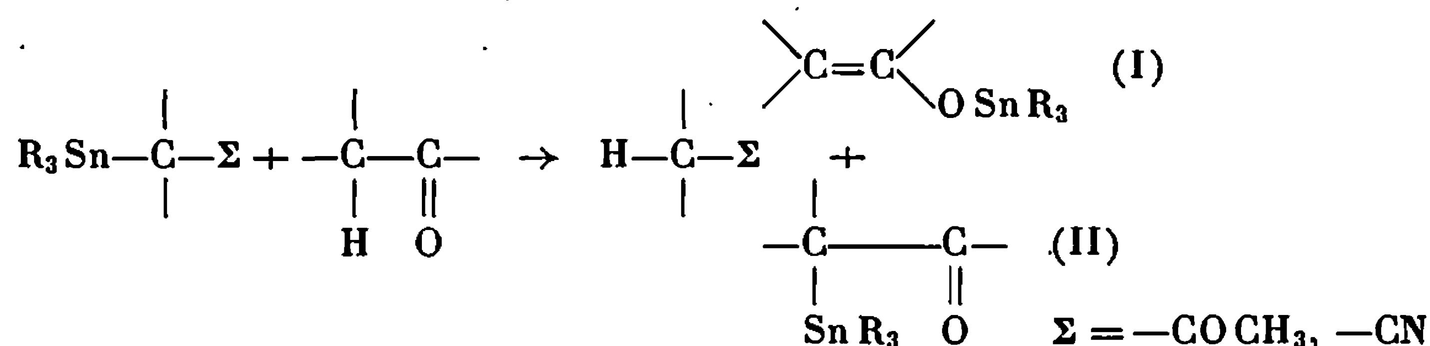
Les dérivés fonctionnels α-stanniques du type $R_3Sn\overset{|}{\underset{|}{C}}\Sigma$, où Σ est une fonction cétone, ester ou nitrile, sont bien connus pour la réactivité de leur liaison étain-carbone porteur de la fonction.

Il a été montré récemment que de tels dérivés sont susceptibles de s'additionner quantitativement, le plus souvent à température ambiante, sur des carbonyles cétoniques ou aldéhydiques ([1]), selon



Nous rapportons les résultats que nous avons obtenus à partir des mêmes réactifs organostanniques et de cétones énolisables mais dans des conditions thermiques plus rigoureuses. Nous mettons en évidence la formation d'énoxyétains (I) avec des rendements satisfaisants.

Ces dérivés énoxystanniques sont, dans certains cas, comme le montre le schéma, accompagnés des cétones α-stanniques isomères (II) :



Il faut noter que, dans tous les cas, les pourcentages respectifs des O- et C-isomères (I) et (II) obtenus, sont identiques à ceux que nous avons notés par ailleurs quel que soit le mode de synthèse utilisé [([2]), ([3]), ([4])].

Ce résultat est obtenu à partir du mélange des réactifs, en proportion équimoléculaire, chauffé à 120° pendant 40 h dans le cas des cétones

α-stanniques ou 20 h pour les nitriles α-stanniques, sous une pression d'environ 400 mm de mercure. Dans ces conditions, le composé organique le plus léger $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\Sigma$ est distillé en continu.

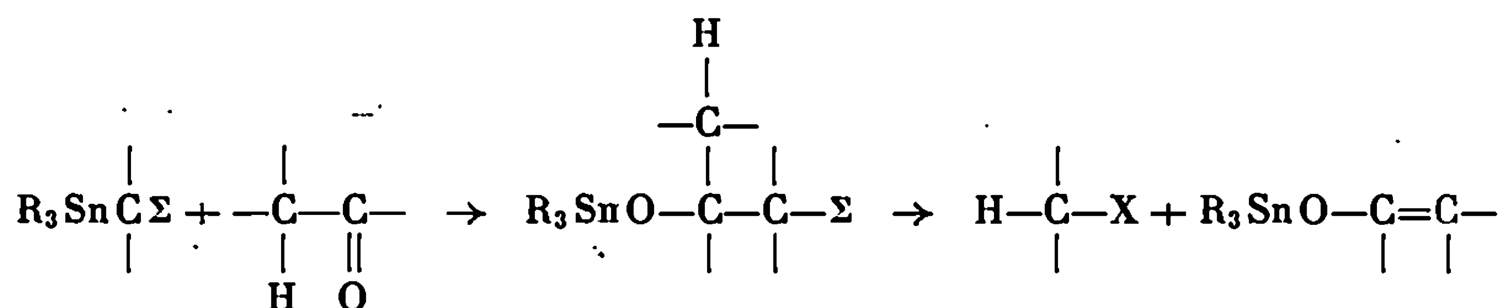
C'est ainsi que la cyclohexanone ou la diisobutylcétone ne donnent naissance qu'à des dérivés énoxystanniques alors que l'acétophénone conduit à un mélange de C- et O-dérivés. L'extrême sensibilité des dérivés fonctionnels α-stanniques et des énoxyétains vis-à-vis de l'humidité ainsi que, dans certains cas, leur faible stabilité thermique limitent les rendements en produits distillés.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU.

$R_3Sn\overset{|}{\underset{|}{C}}\Sigma$	$-\overset{|}{\underset{H}{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-$	$-\overset{|}{C}=\underset{OSnR_3}{C}-$	Rdt (%) en produit isolé.
Bu_3SnCH_2COMe	cyclohexanone (=O)	cyclohexényl—$OSnBu_3$	55
Bu_3SnCH_2COMe	ΦCOMe	$\Phi\underset{OSnBu_3}{C}=CH_2$ + C-dérivé	50
Bu_3SnCH_2COMe	*i*-BuCO*i*-Bu	*i*-PrCH=$\underset{OSnBu_3}{C}$*i*-Bu	40
Bu_3SnCH_2CN	ΦCOMe	$\Phi\underset{OSnBu_3}{C}=CH_2$ + C-dérivé	42
$Bu_3SnCH(Et)CN$	ΦCOMe	$\Phi\underset{OSnBu_3}{C}=CH_2$ + C-dérivé	50
$Bu_3SnCH(Et)CN$	cyclohexanone (=O)	cyclohexényl—$OSnBu_3$	46

Compte tenu des résultats de Noltes et de ses collaborateurs, on pourrait imaginer que les énoxyétains sont obtenus à partir d'un dérivé d'addition, selon

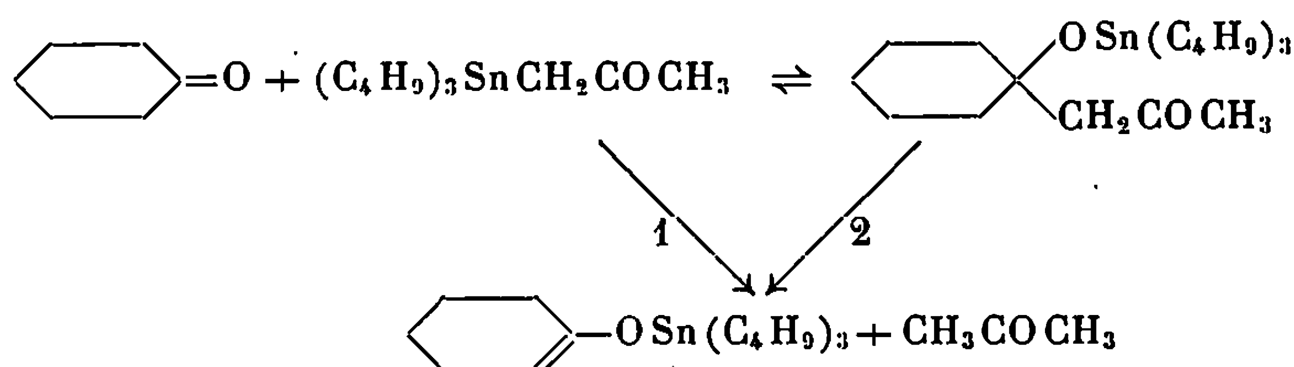


$$R_3Sn\overset{|}{\underset{|}{C}}\Sigma + -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}- \rightarrow R_3SnO-\overset{\overset{H}{|}}{\overset{-C-}{\overset{|}{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\Sigma \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X + R_3SnO-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-$$

C'est ce que nous avons tenté de vérifier à propos, en particulier, de l'action de la tributylstannylacétone sur la cyclohexanone. Nous avons pu

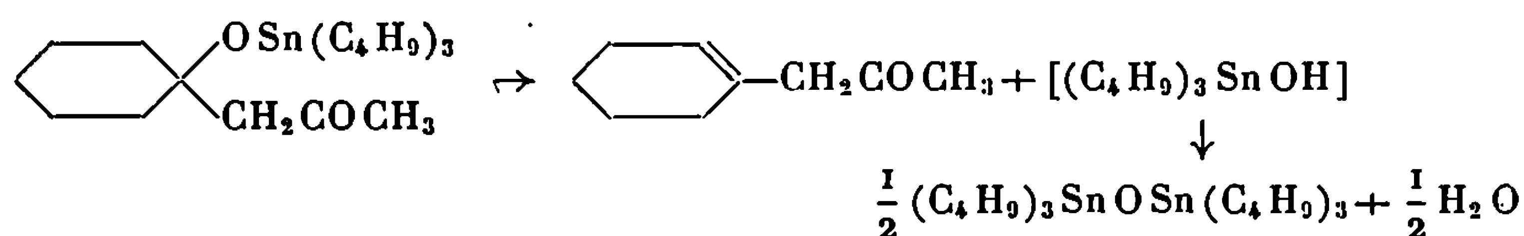
constater que le dérivé d'addition (préparé dans les conditions décrites par les auteurs et dont la formation a été vérifiée par R. M. N.) régénère les produits de départ si l'on essaie de le distiller brutalement, mais se transforme en énoxyétain si on le chauffe lentement sous pression réduite.

Il n'est donc pas possible de déterminer si, effectivement, le produit d'addition est l'intermédiaire réactionnel de la formation d'énoxyétain (voie 1) ou bien si ce dernier résulte simplement d'une action directe de la cétone α-stannique sur la forme énolique de la cyclohexanone (voie 2).



Il faut noter que, dans le cas de l'acétophénone, qui conduit à un mélange de formes C- et O-stanniques isomères, il semble difficile de considérer qu'un produit d'addition est l'intermédiaire réactionnel; en effet, la formation du O- dérivé serait seule justifiée si l'on admet qu'une métallotropie entre les dérivés C- et O-stanniques est peu vraisemblable ([3]).

Signalons enfin que lors de tous les essais concernant la cyclohexanone et la tributylstannylacétone, nous avons mis en évidence la formation en quantité non négligeable d'une cétone β-éthylénique (accompagnée d'un peu de cétone conjuguée correspondante) qui peut provenir, soit d'une condensation de la cyclohexanone sur l'acétone, soit peut-être, et par analogie avec des résultats obtenus au laboratoire avec les amines organostanniques ([5]), d'un autre mode de décomposition du produit d'addition :



De toutes les façons, quel qu'en soit le mécanisme, la formation de cette cétone éthylénique limite, puisqu'elle est associée à la formation d'eau, le rendement d'obtention de l'énoxyétain, très sensible à l'humidité.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) J. G. NOLTES, H. M. J. C. CREEMERS et G. J. M. VAN DER KERK, *J. Organomet. Chem.*, 11, 1968, p. 21.

(2) M. PEREYRE et J. VALADE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1928.

(3) M. PEREYRE, B. BELLEGARDE, J. MENDELSOHN et J. VALADE, *J. Organomet. Chem.*, 11, 1968, p. 97; B. BELLEGARDE, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1967.

(4) M. PEREYRE, B. BELLEGARDE et J. VALADE, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 939.

(5) J. C. POMMIER, A. ROUBINEAU et J. VALADE, *J. Organomet. Chem.* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie organique du silicium et de l'étain,
associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux,
33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par spectroscopie ultraviolette et infrarouge des produits obtenus par action d'organomagnésiens* RMgX *sur des succinimides* $R'NCOCH_2CH_2CO$ *ou par condensation d'amines* $R'NH_2$ *avec des olides* $RC{=}CH{-}CH_2COO$. Note (*) de MM. **Christian Laurence** et **Robert Chiron**, présentée par M. Henri Normant.

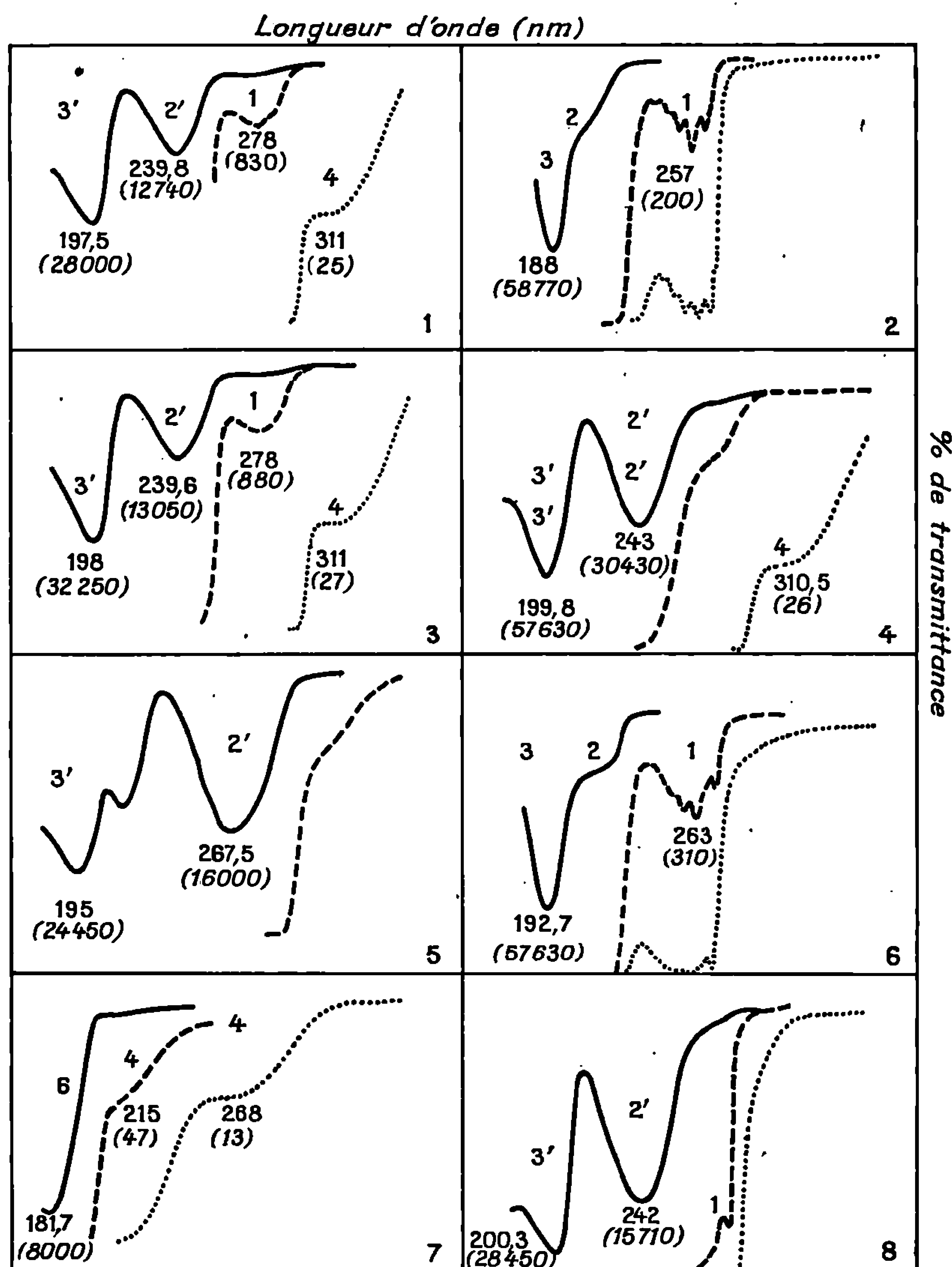
L'action d'un organomagnésien RMgX sur un succinimide $R'N\langle{}^{COCH_2}_{COCH_2}$ conduit au même produit que celle d'une amine $R'NH_2$ avec l'olide $R{-}C\langle{}^{O{-}CO}_{CH{-}CH_2}$ [(1), (2), (3)]. Dans les deux cas la structure du produit final reste controversée puisque certains affirment isoler l'amide ouvert $RCOCH_2CH_2CONHR'$ [(2), (3), (4), (5)], d'autres le produit cyclique $R'{-}N\langle{}^{CO{-}CH_2}_{C(OH)(R){-}CH_2}$ [(1), (2), (5), (6)]. Dans l'espoir de lever ces ambiguïtés nous avons entrepris l'étude structurale des produits obtenus lors de ces deux réactions, en diversifiant la nature des substituants R et R′. Nous avons ainsi préparé huit produits possédant les couples R et R′ suivants :

(1) $R = C_6H_5$, $R' = H$;	(5) $R = p\text{-}OCH_3C_6H_4$, $R' = CH_3$;
(2) $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$;	(6) $R = p\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = CH_3$;
(3) $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$;	(7) $R = CH_3$, $R' = H$;
(4) $R = R' = C_6H_5$;	(8) $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$.

Leurs spectres ultraviolets ont été effectués en solution dans l'acétonitrile de 350 à 179 nm, dans des cellules d'épaisseur variant de 0,01 à 1 cm (*fig.*). Nous avons également enregistré, dans les mêmes conditions, les spectres des composés suivants : C_6H_6, $p\text{-}CH_3C_6H_5$, $C_6H_5COCH_3$, $p\text{-}CH_3C_6H_4COCH_3$, $p\text{-}OCH_3C_6H_4COCH_3$, $C_6H_5NHCOCH_3$, CH_3COCH_3, CH_3CONH_2 et $CH_3CONHCH_3$. En effet, si le composé obtenu est l'amide $RCOCH_2CH_2CONHR'$, selon la règle de Ramart-Lucas (7) son spectre doit coïncider avec la somme des absorptions des chromophores RCO— et —CONHR′. C'est ce que nous avons vérifié pour les composés 1, 3, 4, 5, 7 et 8 de deux façons différentes :

— en observant pour chaque longueur d'onde la relation

$$\varepsilon_\lambda(RCOCH_2CH_2CONHR') \simeq \varepsilon'_\lambda(RCOCH_3) + \varepsilon''_\lambda(CH_3CONHR');$$



Spectres ultraviolets enregistrés sous courant d'azote sec de 200 à 179 nm. Les chiffres attachés à chaque bande correspondent dans l'ordre vertical descendant à : numéro de la transition (*voir* tableau II), longueur d'onde et coefficient d'extinction moléculaire du maximum.

— ou en obtenant la superposition du spectre d'une solution x fois molaire de $RCOCH_2CH_2CONHR'$ avec celui d'un mélange comportant x moles de $RCOCH_3$ et x moles de CH_3CONHR'.

En revanche, cette règle ne s'applique plus pour les composés 2 et 6. Leurs spectres ne montrent d'ailleurs pas les bandes de transfert de charge intramoléculaire caractéristiques d'une conjugaison du noyau benzénique, mais ressemblent aux spectres du benzène et du toluène. Une structure cyclique est donc probable. Cette hypothèse est pleinement confirmée

par la présence dans leurs spectres infrarouges d'une bande ν(OH) et par l'absence des bandes ν(NH), amide II (pas de fonction amide primaire ou secondaire), ν(8 *a*) et ν(8 *b*) (noyau aromatique non conjugué). Notons que la région des vibrateurs ν(C=O) ne peut être utilisée ici pour prouver l'existence de l'une ou l'autre structure. En effet, pour les composés 1, 4 et 5 où l'on attend deux vibrations ν(C=O), on n'observe qu'une seule bande du fait de la proximité des vibrateurs carbonyles cétoniques et amidiques. Le tableau I renferme les bandes infrarouges caractéristiques observées en solution dans CH_2Cl_2 entre 1480 et 4 000 cm^{-1}.

TABLEAU I.

Produit nº	ν(OH).	ν(NH).	ν(C=O) amide.	ν(C=O) cétone.	ν (8 *a*) et ν (8 *b*).	Bande amide II.
1.....	–	3 525 et 3 410	1687		1597	
2.....	3 584	–	1695	–	–	–
3.....	–	3 442	1675	1681	1599 et 1582	1519
4.....	–	3 429	1687		1600	1527
5.....	–	3 459	1676		1602 et 1577	1513
6.....	3 582	–	1694	–	–	–
7.....	–	3 525 et 3 410	1692	1718	1594	–
8.....	–	3 428	1694	1718	1600	1527

A partir de ces structures et des attributions effectuées pour l'acétophénone, l'acétanilide, l'acétone [8], l'acétamide et la N-méthylacétamide [9], nous avons interprété les transitions observées dans l'ultraviolet (*fig.* 1 et tableau II).

TABLEAU II.

Bande nº	Attribution.
1..........	Transition $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ (bande α)
2..........	Transition $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ (bande *p*)
3..........	Transition $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ (bande β)
4..........	Transition $n \rightarrow \pi^*$
5..........	Transition $n \rightarrow \sigma^*$
6..........	Première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des amides
1'.........	Bande d'excitation locale perturbée correspondant à la bande α du benzène
2'.........	Bande de transfert de charge intramoléculaire
3'.........	Bande d'excitation locale perturbée correspondant à la bande *p* du benzène

CONCLUSION. — Il est surprenant d'obtenir avec $R' = CH_3$ une structure cyclique pour $R = C_6H_5$ et $R = p\text{-}CH_3C_6H_4$ mais non pour $R = p\text{-}OCH_3C_6H_4$. De même, le comportement du groupe R' méthyle

semble étrange puisque, pour $R = C_6H_5$, il donne seul une structure cyclique à la différence de l'hydrogène et du groupe éthyle.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

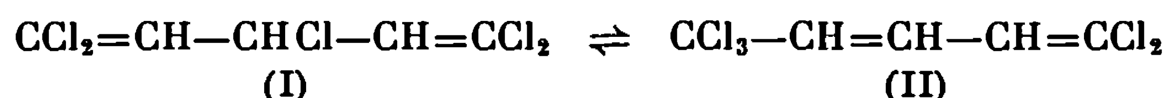
(1) E. WALTON, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 438.
(2) R. LUKES et Z. LINHARTOVA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1, 1960, p. 502.
(3) R. CHIRON et Y. GRAFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1967, p. 3715.
(4) N. H. CROMWELL et K. E. COOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4573.
(5) WOLFF, *Annalen*, 229, 1885, p. 256.
(6) BIRCH et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 488.
(7) R. RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie organique* de V. Grignard, Masson et Cie, II, Paris, 1934, p. 69-74.
(8) H. SUZUKI, *Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules*, Academic Press, New York, 1967.
(9) K. KAYA et S. NAGAKURA, *Theoret. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 117.

(Laboratoire de Spectrochimie moléculaire et Laboratoire de Chimie organique A de la Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique).

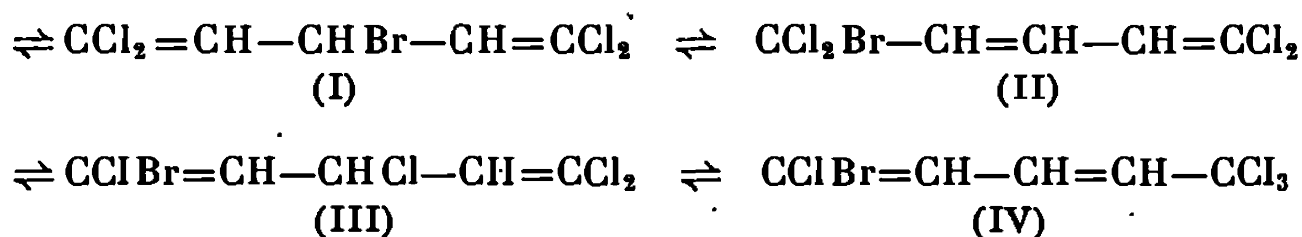
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la transposition aniotropique des polyhalogénopentadiènes. Cas du tétrachloro-1.1.5.5 bromo-3 pentadiène-1.4.* Note (*) de MM. **Francis Pochat** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation de $CCl_2=CH—CHBr—CH=CCl_2$ par action de HBr à — 10° sur l'alcool correspondant. La transposition par chauffage est beaucoup plus complexe que celle du pentachloropentadiène : formation de plusieurs tautomères et, en particulier, de $CClBr=CH—CHCl—CH=CCl_2$. Action de H_2SO_4, du brome et du benzène en présence de $AlCl_3$.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'action de HCl vers — 10° sur l'alcool $CCl_2=CH—CHOH—CH=CCl_2$ conduisait au dérivé (I) stable à basse température mais se transformant à température ordinaire ou plus élevée en un mélange équilibré de deux tautomères renfermant 28 % environ de (II) :



L'étude du composé $CCl_2=CH—CHBr—CH=CCl_2$ préparé dans des conditions analogues s'est *révélée beaucoup plus complexe : nous avons pu mettre en évidence grâce à la R. M. N. un équilibre entre trois ou quatre formes tautomères :*



1. Préparation de $CCl_2=CH—CHBr—CH=CCl_2$. — Obtenu avec un rendement de 87 % par action d'une solution commerciale de HBr à 48 % pendant 48 h à —10° sur l'alcool correspondant. Liquide jaune clair, $É_{0,4}$ 64-64°,5, $n_D^{20,8}$ 1,5752, $d_4^{20,8}$ 1,7630. Le spectre de R. M. N. (*fig.* 1) confirme sa structure : système A_2B avec $\delta_A = 6,06$, $\delta_B = 5,57$, $J_{AB} = 10,2$ Hz (δ en 10^{-6} par rapport au T. M. S., solution dans CCl_4); il met également en évidence la présence d'une petite quantité d'impureté non séparable par distillation dont le spectre ne correspond pas à celui d'un produit de transposition comme l'on pourrait s'y attendre; la proportion de ce composé inconnu restera d'ailleurs pratiquement inchangée au cours des essais d'isomérisation décrits ci-après.

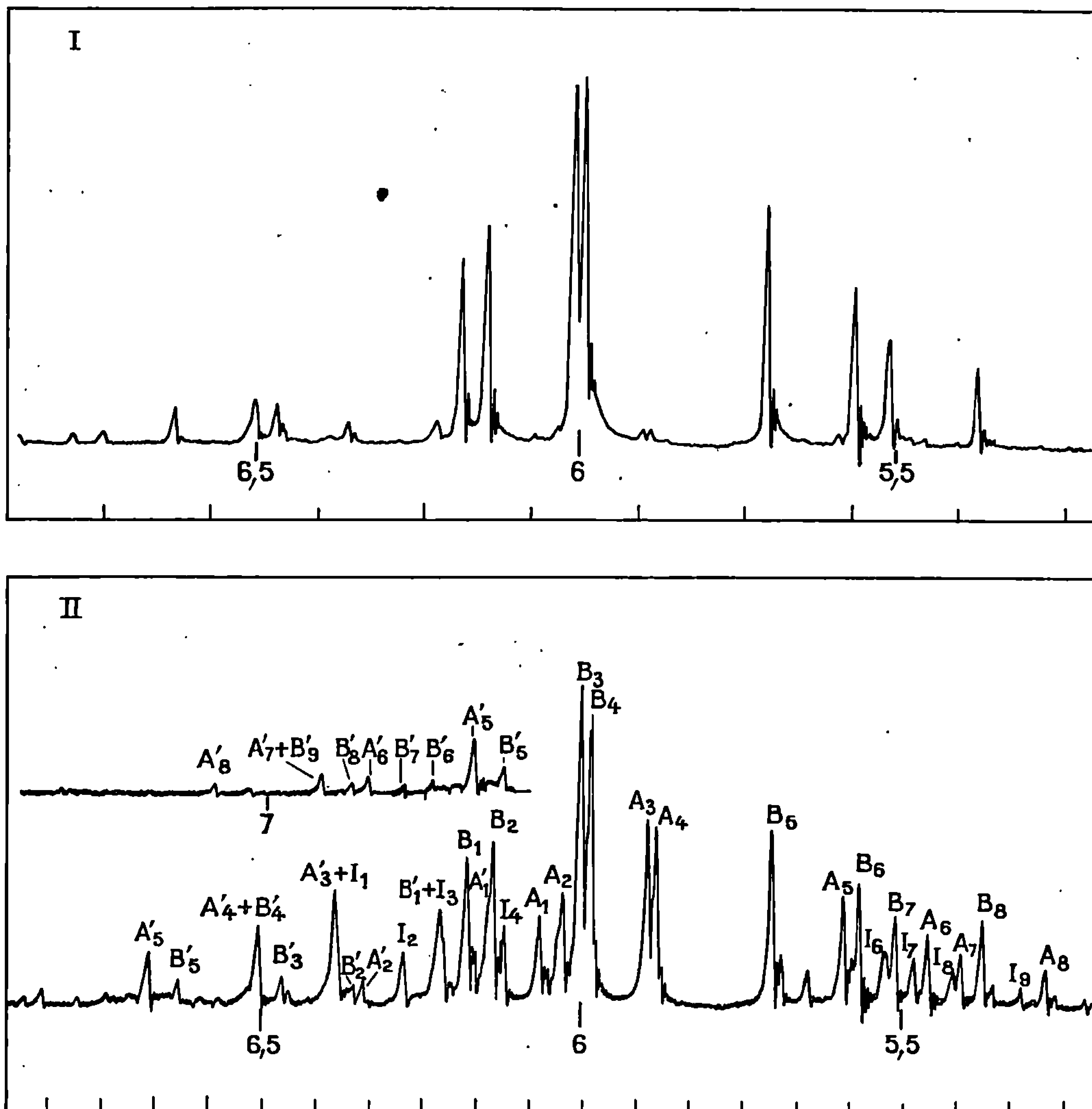


Fig. 1. — $CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2$.

Fig. 2. — Échantillon de $CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2$ chauffé pendant 6 jours à 86°.

2. Isomérisation. — Le composé $CCl_2=CH-CHBr-CH=CCl_2$ est stable à température ordinaire : spectre inchangé au bout de trois mois. A température plus élevée par contre, il y apparition sur le spectre de R. M. N. d'un très grand nombre de signaux supplémentaires dont l'intensité croît jusqu'à obtention d'un état d'équilibre atteint au bout de 5 à 6 jours à 86° (*fig.* 2). Une trace de H_2SO_4 catalyse cette transformation et permet d'atteindre à 86° le même état d'équilibre au bout de 3 h seulement.

La distillation ne permet pas de séparer le mélange obtenu $\acute{E}_{0,4}$ 60-72°; il est toutefois possible, en fractionnant arbitrairement, d'obtenir des

mélanges renfermant en proportions différentes les divers composés formés. La comparaison des spectres de ces fractions a permis de classer les divers signaux du spectre du mélange initial en plusieurs groupes :

a. signaux B_1 à B_8 : bromure initial inchangé;

b. signaux B′ : impureté du bromure initial;

c. signaux A_1 à A_8 : ce spectre du type A_2B qui semble résulter d'une translation vers les champs forts du spectre du produit initial est pratiquement superposable au spectre du composé $CCl_2{=}CH{-}CHCl{-}CH{=}CCl_2$ que nous avons étudié précédemment [1] : on peut donc l'attribuer sans risque d'erreur au composé (III) $CClBr{=}CH{-}CHCl{-}CH{=}CCl_2$. C'est le principal isomère formé au cours de la transposition; le mélange en équilibre en renferme approximativement 0,38 mole pour 0,62 mole de (I) (détermination par intégration des signaux B_3, B_4, A_3 et A_4);

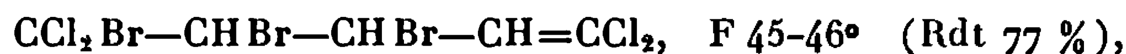
d. signaux A'_1 à A'_8 : ce spectre superposable à celui du composé $CCl_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CCl_2$ [1] met en évidence la présence des composés (II) ou (IV) ou de leur mélange, ces deux composés devant avoir des spectres très voisins;

e. enfin il se forme également en quantité nettement moindre un composé non identifié (signaux I) qui se concentre lors de la distillation dans les fractions de queue.

3. Action de la potasse méthanolique, de H_2SO_4 et du brome. — Les résultats sont analogues à ceux obtenus dans le cas du pentachloropentadiène; on obtient respectivement :

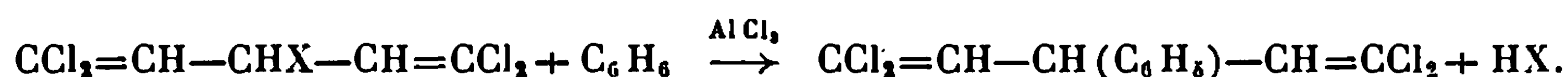

$CCl_2{=}CH{-}CH(OCH_3){-}CH{=}CCl_2$ (Rdt 82 %),


$CCl_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO_2H$ (Rdt 84 %),

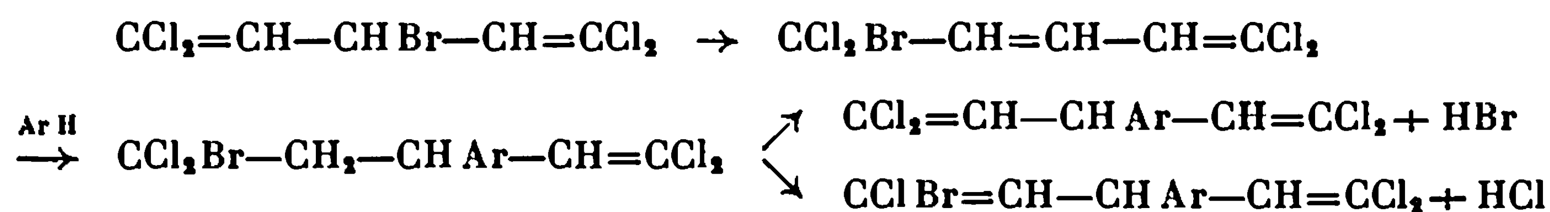

$CCl_2Br{-}CHBr{-}CHBr{-}CH{=}CCl_2$, F 45-46° (Rdt 77 %),

transformé par H_2SO_4 concentré (après 9 h d'agitation à 65°) en l'acide $CCl_2Br{-}CHBr{-}CH{=}CH{-}CO_2H$, F 102-103°,5 (Rdt 75 %).

4. Condensation de $CCl_2{=}CH{-}CHX{-}CH{=}CCl_2$ avec le benzène (X = Cl ou Br) :


$$CCl_2{=}CH{-}CHX{-}CH{=}CCl_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CCl_2{=}CH{-}CH(C_6H_5){-}CH{=}CCl_2 + HX.$$

Il ne s'agit pas d'une réaction de Friedel et Crafts classique comme le laissent déjà supposer les conditions opératoires [condensation facile à basse température (5-6°) et en présence d'une quantité catalytique de $AlCl_3$], mais plutôt d'une réaction d'addition à une double liaison suivie d'un départ d'hydracide : on obtient en effet, dans le cas de X=Br, un départ simultané de HCl et de HBr conformément à cette hypothèse :


$$CCl_2{=}CH{-}CHBr{-}CH{=}CCl_2 \rightarrow CCl_2Br{-}CH{=}CH{-}CH{=}CCl_2$$
$$\xrightarrow{ArH} CCl_2Br{-}CH_2{-}CHAr{-}CH{=}CCl_2 \begin{cases} \nearrow CCl_2{=}CH{-}CHAr{-}CH{=}CCl_2 + HBr \\ \searrow CClBr{=}CH{-}CHAr{-}CH{=}CCl_2 + HCl \end{cases}$$

Il est donc indispensable pour obtenir un composé facilement purifiable d'utiliser le chlorure X = Cl : cette condensation mène avec un rendement de 70 % à un liquide incolore, $É_{2,5}$ 134-135°, $n_D^{21,4}$ 1,5732, $d_4^{21,4}$ 1,3525, dont la structure a été confirmée par R. M. N.

Le détail de ces recherches sera publié dans la thèse de l'un de nous.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) F. Pochat et E. Levas, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 100.

(*Laboratoire de Chimie organique C,*
Faculté des Sciences de Rennes,
avenue du Général-Leclerc, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des organoaluminiques.* Note (*) de M. **Jean-Louis Namy**, Mme **Érica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

Les organoaluminiques, considérés jusqu'à ces dernières années comme très peu réactifs, par rapport aux magnésiens, sont, malgré tout, susceptibles de réagir facilement, notamment sur les cétones, lorsqu'ils sont sous la forme R_3Al en milieu éthéré; ils conduisent cependant à des résultats assez variables selon les cas.

Si la réactivité des organoaluminiques paraît avoir été considérée jusqu'ici comme très faible vis-à-vis des réactifs classiques des organométalliques (cétones, aldéhydes, etc.), il semble que cette conclusion puisse résulter d'une incertitude quant à la structure réelle de ces composés. En particulier, la possibilité d'existence de composés du type R_3Al, R_2AlX, $RAlX_2$ peut entraîner des différences de réactivité selon le mode de préparation des aluminiques. Les principaux travaux concluant à la faible réactivité générale des organoaluminiques pourraient, en particulier, avoir été réalisés parfois avec des aluminiques mixtes [(1) à (5)].

Des travaux récents semblent montrer, au contraire, que lorsqu'on utilise des trialcoyl- ou triarylaluminiques, une réaction notable soit possible avec certaines cétones [(6) à (11)].

Ceci nous a amenés à aborder une étude systématique de réactivité de ces composés.

Afin d'obtenir des conditions reproductibles, toutes les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions.

[$(CH_3)_3Al$ ou $(C_2H_5)_3Al$ sous forme d'éthérate; solvant : Et_2O; température : 35°C; concentration : 0,25 m/l; rapport des réactifs : 1/1; temps de réaction : 2 h.]

Utilisant d'abord Et_3Al, nous avons examiné sa réactivité vis-à-vis de diverses cétones.

Notons qu'il est certainement possible d'amener la totalité de la cétone à réagir en prolongeant le temps de réaction; ainsi, au bout de 24 h, dans le cas de la benzophénone, on obtient 20 % de diphénylméthyl-carbinol et 80 % de diphényl-carbinol.

Remarquons que les résultats sont variables selon la nature de la cétone, mais qu'on note toujours la présence de quantités notables du produit normal d'addition (benzophénone 20 %, fluorénone 100 % dans les conditions utilisées).

D'autre part, on relève également des proportions variables de l'alcool de réduction pouvant aller de 0 % (fluorénone) à 49 % (benzophénone).

TABLEAU I.

Cétone.	Addition (%).	Réduction (%).
$(C_2H_5)_2CO$	25	10
2,2,6,6-tétraméthylcyclohexanone ($=O$)	25	10
$C_6H_5-C(=O)-CH_3$	43	5
$C_6H_5-C(=O)-C_6H_5$	20	49
fluorénone ($C_{13}H_8O$)	100	0

Dans le cas de la benzophénone en particulier, le produit de réduction est déjà le produit principal de la réaction après 2 h. Si la réaction est prolongée pendant 24 h, seul le produit de réduction continue à se former.

Ayant ainsi constaté les possibilités d'addition de Et_3Al sur les cétones et pour simplifier le problème, nous avons ensuite étudié des réactions mettant en jeu le triméthylaluminium, pensant ainsi supprimer les possibilités de réduction précédemment constatées. Nous avons ainsi étudié les possibilités réactionnelles sur une série de composés.

Remarquons dans le cas des cétones, qu'il n'y a plus de produit de réduction et que le rendement en produit d'addition reste notable (6 à 50 %), mais que leurs valeurs se répartissent de façon sensiblement différente selon la nature de la cétone. En effet, si le rendement reste sensiblement le même avec l'acétophénone (42 et 43 %), les réactivités de la cyclohexanone et de la fluorénone se trouvent complètement inversées (cyclohexanone 56 au lieu de 25, fluorénone 30 au lieu de 100). Dans les conditions où nous opérons, la N-benzylidèneaniline et le benzoate d'éthyle restent complètement inattaqués, tandis que l'oxyde de styrène conduit à un rendement de 25 %, correspondant à la formation de l'alcool d'isomérisation.

Ces différents résultats montrent que la réactivité des organoaluminiques R_3Al peut être beaucoup plus importante qu'on ne l'a supposé jusqu'ici, même dans les conditions opératoires très douces utilisées. Les différents résultats obtenus mettent déjà en évidence des conclusions susceptibles de nous amener à diverses interprétations quant aux mécanismes réactionnels de ces composés.

TABLEAU II.

Réactif.	Produit obtenu.	Rdt (%).
(cycle) $=O$	(cycle) $<^{OH}_{CH_3}$	56
$C_6H_5-C(=O)-CH_3$	$C_6H_5-C(OH)(CH_3)-CH_3$	42
$C_6H_5-C(=O)-C_6H_5$	$C_6H_5-C(OH)(CH_3)-C_6H_5$	6
(fluorène) $C=O$	(fluorène) $C(OH)(CH_3)$	30
$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	100
$C_6H_5-C(=O)-OC_2H_5$	$C_6H_5-C(=O)-OC_2H_5$	100
$C_6H_5-CH-CH_2$ (époxyde, O)	$C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CH_3$	25

Nous nous proposons de poursuivre cette étude vis-à-vis d'autres réactifs et d'étudier notamment par des déterminations cinétiques l'influence des différents facteurs de ces réactions (solvant, proportions des réactifs).

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) H. GILMAN et K. E. MARPLE, *Rec. Trav. Chim.*, 55, 1936, p. 133.
(2) G. WILKE et H. MÜLLER, *Liebigs Ann.*, 629, 1960, p. 222.
(3) H. GILMAN et R. H. KIRBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2046.
(4) K. ZIEGLER, *Experientia* (Basel), Suppl. 2, 1955, p. 297.
(5) G. WITTIG, F. J. MEYER et G. GANGE, *Ann. Chem.*, 579, 1951, p. 167.
(6) T. MOLE, *Aust. J. Chem.*, 16, 1963, p. 807.
(7) T. MOLE et J. R. SURTEES, *Aust. J. Chem.*, 17, 1964, p. 961.
(8) S. PASYNKIEWICZ et W. ARABAS, *Rocz. Chem.*, 39, 1965, p. 1393.
(9) S. PASYNKIEWICZ et E. SLIWA, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 121.
(10) E. C. ASHBY et J. LAEMMLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5179.
(11) E. C. ASHBY et J. LAEMMLE, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3398.

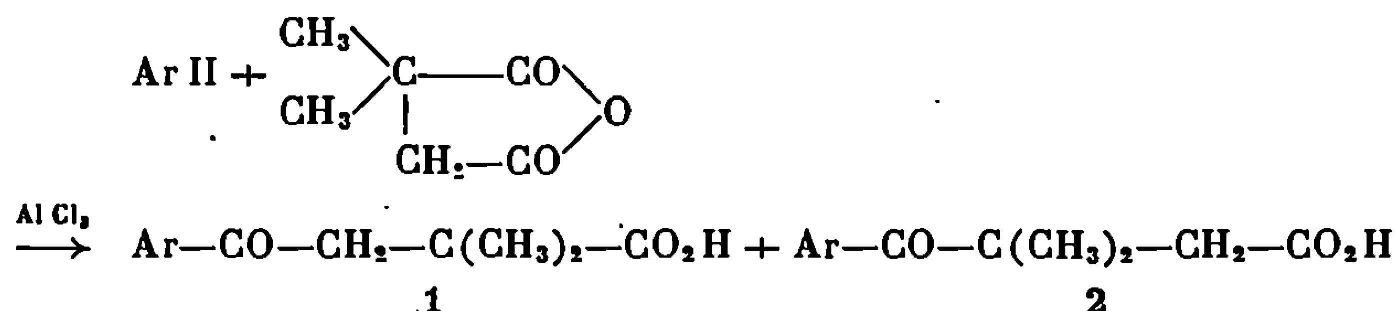
(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 91-Orsay, Essonne et Institut Universitaire de Technologie département « Chimie ».)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'anhydride α, α-diméthylsuccinique sur le cymantrène et le méthylcymantrène.* Note (*) de M. **René Dabard** et Mlle **Maryvonne Le Plouzennec**, présentée par M. Henri Normant.

Les condensations de l'anhydride α, α-diméthylsuccinique sur le cymantrène et le méthylcymantrène conduisent respectivement à deux acides cétones isomères et à quatre acides cétones isomères. Les structures de ces acides ont été établies par spectrométrie R. M. N. et par spectrophotométrie infrarouge.

Les études relatives aux réactions de Friedel et Crafts entre les anhydrides de diacides et le cymantrène, ou ses dérivés alcoylés, sont peu nombreuses. Caïs ([1]) et Schlögl ([2]) ont condensé respectivement l'anhydride succinique et l'anhydride phénylsuccinique sur le cymantrène. Nous avons dernièrement condensé l'anhydride succinique sur le méthylcymantrène et étudié les structures des produits de cette condensation ([3]). Enfin, Schlögl ([4]) a repris cette dernière réaction et dédoublé les acides obtenus; mais aucun travail n'a été consacré aux condensations des anhydrides succiniques α, α-disubstitués.

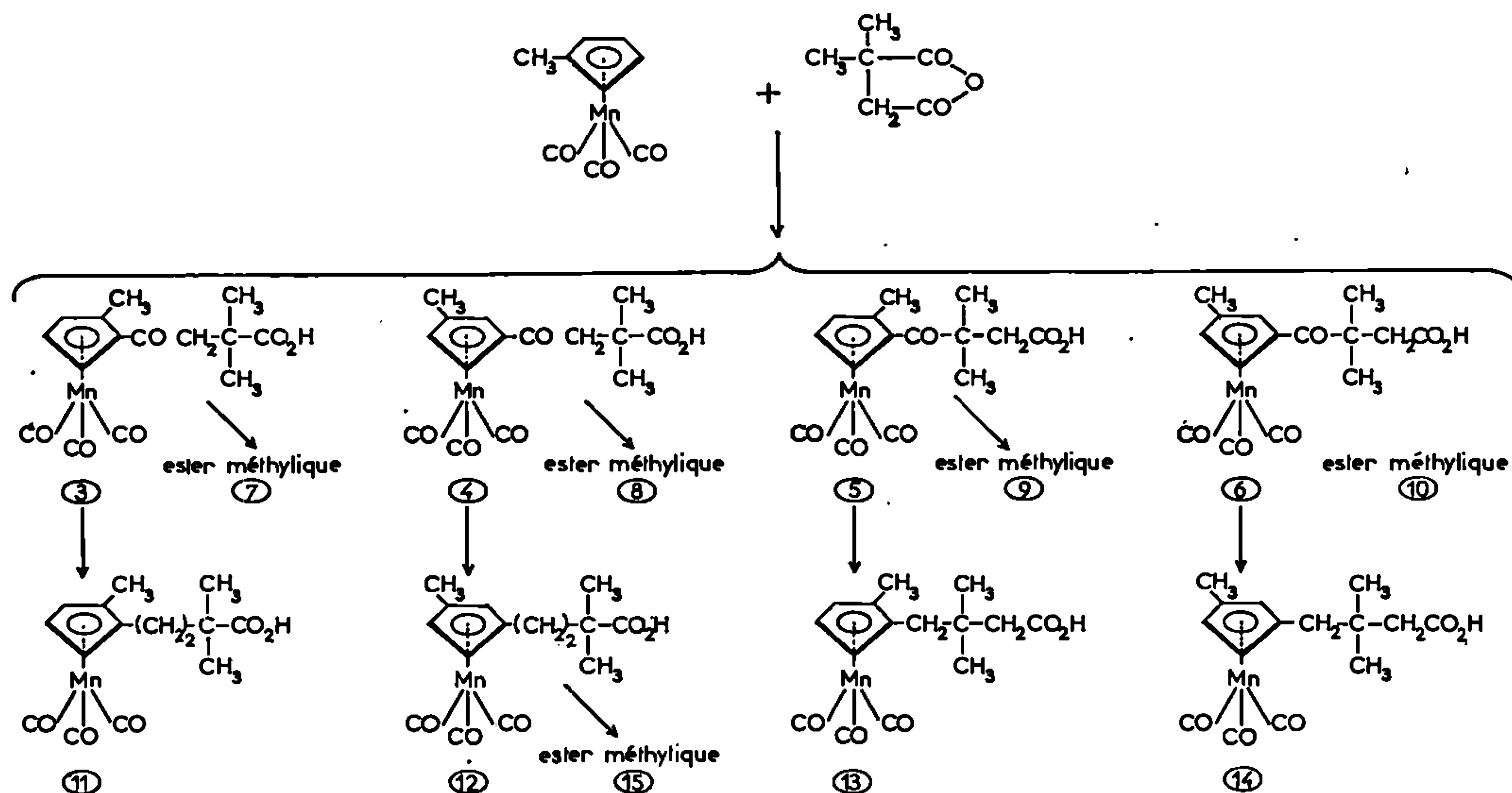
Nous avons soumis le cymantrène et son dérivé méthylé à l'action de l'anhydride α, α-diméthylsuccinique, en présence de $AlCl_3$. Dans les deux cas, la réaction est différente de ce qu'elle est en série benzénique ([5]) ou ferrocénique ([6]). Dans les deux séries citées, on obtient exclusivement les acides cétones du type 1 ($Ar = C_6H_5—$ ou $C_5H_5FeC_5H_4—$).



Pour le cymantrène, la réaction effectuée au sein du chlorure de méthylène, conduit à un mélange d'acide 1 [$Ar = C_5H_4Mn(CO)_3$] (84 %) et d'acide 2 [$Ar = C_5H_4Mn(CO)_3$] (16 %) : l'acide β-cymantrénoyl α, α-diméthylpropionique ($C_{14}H_{13}O_6Mn$), F 176°C [ester méth. 1 *a* ($C_{15}H_{15}O_6Mn$), F 80°C] et l'acide β-cymantrénoyl β, β-diméthylpropionique ($C_{14}H_{13}O_6Mn$), F 100°C [ester méth. 2 *a* ($C_{15}H_{15}O_6Mn$), F 84°C]. La structure de ces acides s'établit par l'étude de leurs spectres R. M. N. et de ceux de leurs esters.

La réduction, selon Clemmensen, des acides 1 et 2 conduit respectivement à l'acide γ-cymantrényl α, α-diméthylbutyrique ($C_{14}H_{15}O_5Mn$), F 101°C et à l'acide γ-cymantrényl β, β-diméthylbutyrique ($C_{14}H_{15}O_5Mn$) non cristallisé et difficilement purifiable sans décomposition.

L'action de l'anhydride α, α-diméthylsuccinique sur le méthylcymantrène selon Friedel et Crafts, en milieu chlorure de méthylène, conduit à un mélange des quatre acides cétones théoriquement prévisibles. La séparation de ces quatre acides est rendue possible grâce à l'utilisation successive de la cristallisation et de la chromatographie, sur colonne d'alumine, des esters correspondants. Un lavage du mélange à l'éther laisse des cristaux qui, soumis à plusieurs recristallisations dans l'alcool éthylique, donnent un acide pur, F 164°C. La séparation est achevée par chromatographie, sur colonne d'alumine désactivée, des esters obtenus par action du diazométhane sur le mélange d'acides. Les esters ainsi préparés sont aisément saponifiés par la potasse en solution dans l'alcool méthylique.

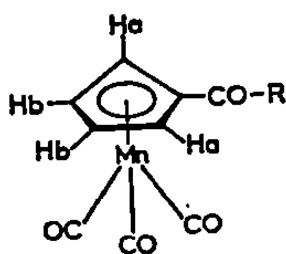


On obtient ainsi les acides cétones 3, 4, 5 et 6 : acides β-[méthyl-2 cymantrénoyl] α, α-diméthylpropionique 3 ($C_{15}H_{15}O_6Mn$), F 114°C (14 %), [ester méth. 7 ($C_{16}H_{17}O_6Mn$), F 98°C]; acide β-[méthyl-3 cymantrénoyl] α, α-diméthylpropionique 4 ($C_{15}H_{15}O_6Mn$), F 164°C (64 %), [ester méth. 8 ($C_{16}H_{17}O_6Mn$), F 58°C]; acide β-[méthyl-2 cymantrénoyl] β, β-diméthylpropionique 5 ($C_{15}H_{15}O_6Mn$), F 106°C (4 %), [ester méth. 9 ($C_{16}H_{17}O_6Mn$), F 50°C] et acide β-[méthyl-3 cymantrénoyl] β, β-diméthylpropionique 6 ($C_{15}H_{15}O_6Mn$), F 108°C (18 %) [ester méth. 10].

La réduction de ces acides conduit aux acides γ-cymantrénylbutyriques correspondants : acide γ-[méthyl-2 cymantrényl] α, α-diméthylbutyrique 11 ($C_{15}H_{17}O_5Mn$), F 96°C; acide γ-[méthyl-3 cymantrényl] α, α-diméthylbutyrique 12 ($C_{15}H_{17}O_5Mn$), F 74°C [ester méth. 15 ($C_{16}H_{19}O_5Mn$), F 37°C; acide γ-[méthyl-2 cymantrényl] β, β-diméthylbutyrique 13 ($C_{15}H_{17}O_5Mn$) qui se présente sous forme huileuse se décomposant par chauffage et l'acide γ-[méthyl-3 cymantrényl] β, β-diméthylbutyrique 14 ($C_{15}H_{17}O_5Mn$), F 80°C.

L'action de l'hydrate d'hydrazine sur les acides du type 1 et 2 conduit généralement à des pyridazinones. Cette réaction, appliquée à tous les acides cétones synthétisés ici, montre que l'obtention d'une pyridazinone est plus aisée au départ des acides du type 1 qu'au départ des acides du type 2. Nous avons ainsi obtenu facilement le cymantrényl-3 diméthyl-5.5 pyridazinone-6 ($C_{14}H_{13}O_4N_2Mn$), F 216°C (infrarouge $\nu_{C=N} = 1605\ cm^{-1}$); le [méthyl-2' cymantrényl]-3 diméthyl-5.5 pyridazinone-6 ($C_{15}H_{15}O_4N_2Mn$), F 170°C (infrarouge $\nu_{C=N} = 1605\ cm^{-1}$) et le [méthyl-3' cymantrényl]-3 diméthyl-5.5 pyridazinone-6 ($C_{15}H_{15}O_4N_2Mn$), F 170°C (infrarouge $\nu_{C=N} = 1605\ cm^{-1}$).

Structures des acides-cétones. — Les spectres R. M. N. (60 MHz, $CDCl_3$) des différents acides cétones synthétisés et de leurs esters permettent de différencier, dans chacun des cas, les isomères 1.2 des isomères 1.3. La présence d'un groupement acylé sur le cycle cyclopentadiénique entraîne une différenciation très nette des deux types de protons H_a et H_b [form. (16)]. Les signaux correspondants à ces protons sont nettement séparés ($0,60.10^{-6}$) et l'étude de leur intensité permet de conclure à la structure 1.2 ou à la structure 1.3.



16

Le tableau suivant rassemble, à titre d'exemple, les données R. M. N. des esters dérivés des acides-cétones.

Tableau.

Esters ($CDCl_3$) (*).	H_a m/i.	H_a $\|\delta\|.10^{-6}$.	H_b m/i.	H_b $\|\delta\|.10^{-6}$.	CH_2. $\|\delta\|.10^{-6}$.	$C(CH_3)_2$. $\|\delta\|.10^{-6}$.
1 a	t/2	5,38	t/2	4,81	2,87	1,27
7	q/1	5,32	m/2	4,73	2,92	1,29
8	q/1 t/1	5,37 5,30	t/1	4,73	2,87	1,28
2 a	t/2	5,43	t/2	4,79	2,65	1,38
9	q/1	5,28	m/2	4,68	2,73	1,34 1,38
6	m/2	5,30	m/1	4,65	2,63	1,38

La détermination de la position des groupements méthylés sur la chaîne latérale peut relever également de l'analyse R. M. N. L'examen du tableau précédent montre que les glissements chimiques des protons du groupement $-C(CH_3)_2$, pour les composés 1 a, 7 et 8, sont déplacés de $0,10.10^{-6}$

vers les champs forts, par rapport aux protons des mêmes groupements pour les composés 2 *a*, 9 et 6. Un déplacement inverse est observé (0,15 à $0,20.10^{-6}$) pour les protons méthyléniques de ces mêmes composés. Ces déplacements s'interprètent par les influences relatives des groupements cétoniques et des groupements esters [7] et permettent d'attribuer respectivement les structures α, α disubstituées et β, β disubstituées aux composés 1 *a*, 7, 8 et aux composés 2 *a*, 9 et 6.

L'étude infrarouge montre que les déplacements des fréquences des carbonyles cétoniques et des carbonyles carboxyliques, sous l'influence des méthyles en α, sont de l'ordre de 15 à 20 cm^{-1} et sont également en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

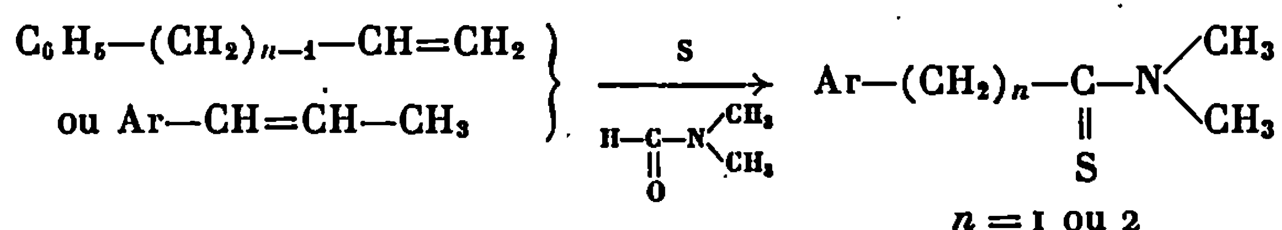
(1) M. Caïs et A. Modiano, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 202.
(2) S. G. Cottis, H. Falk et K. Schlögl, *Tetrahedron Letters*, 33, 1965, p. 2857-2862.
(3) R. Dabard et M. Le Plouzennec, *Bull. Soc. scient. Bretagne*, 41, 1966, p. 161.
(4) H. Gowal et Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 99, 1968, p. 167-278.
(5) G. A. Olah, *Friedel Crafts and Related Reaction*, Interscience Publishers, New-York, III, Part. I, p. 535.
(6) J. Tirouflet, B. Gautheron et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 96.
(7) L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 1959, p. 57.
(8) Spectromètre « Varian », A-60-A, 60 MHz.

(*Laboratoire de Chimie organique E, Faculté des Sciences, quai Dujardin, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés de* N, N-*diméthylthioamides*. Note (*) de MM. **Joë Chauvin** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

Les propriétés des N, N-diméthylthioamides ont été étudiées, en particulier celles dues au méthylène actif en α de la fonction thioamide.

Afin d'étudier les propriétés des N, N-diméthylthioamides nous avons préparé ces composés par action du soufre vers 175°, dans le diméthylformamide, sur divers composés aromatiques comportant une chaîne latérale éthylénique, selon une réaction analogue à celle de Willgerodt-Kindler.

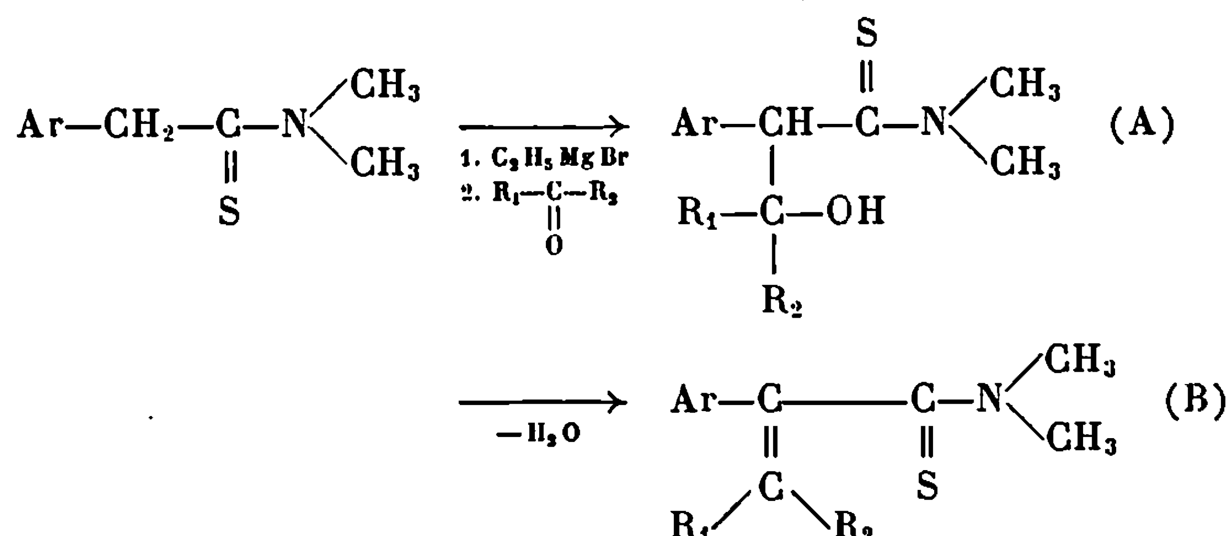


Les conditions expérimentales ([1]) que nous avons utilisées sont les suivantes : un mélange de 20 g de produit de départ, 15 g de soufre dans 100 cm^3 de diméthylformamide est chauffé pendant 2 h à l'autoclave vers 175°. On obtient ainsi un rendement en thioamide qui varie de 20 à 45 %. A cause de la difficulté d'isoler des produits intermédiaires, il est aléatoire d'indiquer un mécanisme pour cette réaction ; cependant nous remarquerons qu'au cours de celle-ci il y a perte d'un atome de carbone entre l'alcène et le diméthylformamide. Nous avons préparé un certain nombre de thioamides, dont la plupart étaient d'ailleurs déjà décrits. A partir du styrène on obtient le N, N-diméthylphénylthio-acétamide [Rdt 45 %, F 81° ([2])] ; à partir de l'allylbenzène ou du propényl-benzène on obtient le N, N-diméthyl phényl-3 thiopropionamide [Rdt 23 %, F 57° ([3])] ; à partir du *p*-méthoxyphényl-1 propène-1 on isole le N, N-diméthyl *p*-méthoxyphényl-3 thiopropionamide [Rdt 17 %, F 70° ([4])] et à partir de l'*o*-allyltoluène on isole le N, N-diméthyl *o*-tolyl-3 thiopropionamide [Rdt 17 %, F 49° ; analyse : $C_{12}H_{17}NS$, calculé %, C 69,52 ; H 8,62 ; N 6,76 ; trouvé %, C 69,31 ; H 8,08 ; N 6,91].

Les N, N-diméthylthioamides obtenus ont été identifiés au moyen de leurs propriétés, oxydation en amide par le permanganate de potassium, formation de composés d'addition avec le nitrate d'argent ([5]) et l'iodure de méthyle ([6]), conduisant dans ce dernier cas à la formation très probable d'iodure de S-méthylsulfonium. La désulfuration au moyen du nickel de Raney, en suspension dans le méthanol, permet d'obtenir les amines correspondantes.

Nous avons pu mettre en évidence la mobilité des hydrogènes du méthylène en α de la fonction thioamide, par condensation du sulfure de

carbone [(1), (9)] et en particulier leur réactivité vis-à-vis des composés carbonylés. Ainsi on peut condenser un certain nombre d'aldéhydes et de cétones sur ces N, N-diméthylthioamides par l'intermédiaire de leur dérivé magnésien, obtenu par échange avec le bromure d'éthyl-magnésium dans l'éther. On isole dans un premier stade, avec un rendement de l'ordre de 60 %, des hydroxythioamides qui par déshydratation conduisent aux propène-thioamides correspondants avec un rendement d'environ 80 %.



Les composés ainsi obtenus, dont l'analyse confirme la formule brute, sont rassemblés dans le tableau suivant :

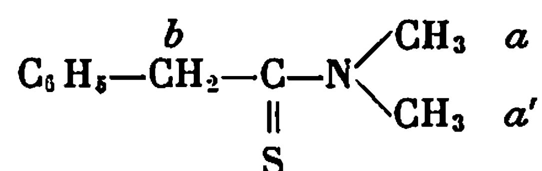
TABLEAU.

Nature des substituants. Ar.	R₁.	R₂.	Composé type (A). Fusion (°).	Composé type (B). Fusion (°).
Phényle	Méthyle	Hydrogène	71	62
Phényle	Méthyle	Méthyle	147	53
Phényle	Phényle	Hydrogène	173	92
Phényle	Cyclopentyle	Hydrogène	76	–
Phényle	Cyclohexyle	Hydrogène	170	–
Phényle	Phényle	Méthyle	161	140
p-Méthoxyphényle	Méthyle	Méthyle	61	–
Benzyle	Méthyle	Méthyle	83	–

L'étude par spectrophotomètrie infrarouge confirme la structure des composés ainsi préparés. Dans le cas des thioamides, on trouve une bande intense vers 940-960 cm^{-1} qui peut être attribuée à la bande thioamide III (7), absorption due au couplage des vibrations du groupement —C(=S)—N<, la vibration carbone-soufre y participant notablement. Les hydroxythioamides (A) présentent bien vers 3 250-3 450 cm^{-1} une bande d'absorption due à la vibration de valence OH et les propènes thioamides (B) une bande à 1640-1650 cm^{-1} due à la vibration de la double liaison. Les spectres de R. M. N. des composés obtenus sont en accord avec les structures proposées. En particulier, les thioamides cités dans ce travail présentent bien un doublet dû aux six protons des deux méthyles liés à l'azote; ces protons ne sont pas équivalents comme cela

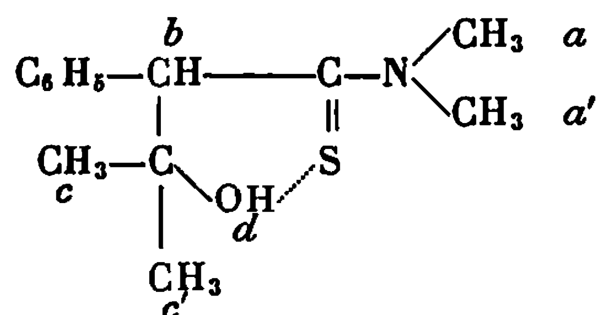
a été constaté pour le N, N-diméthylthioformamide ([8]). Ainsi le N, N-diméthyl phényl-2 thioacétamide et ses dérivés présentent les spectres de R. M. N. suivants :

N, N-diméthyl phényl-2 thioacétamide



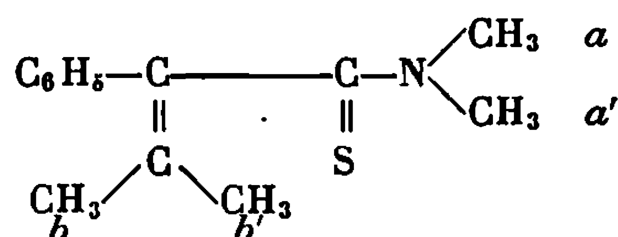
6 protons a et a' : $\delta = 3{,}13\text{-}3{,}43 \cdot 10^{-6}$;
2 protons b : $\delta = 4{,}25 \cdot 10^{-6}$ (s);
5 protons benzéniques : $\delta = 7{,}30 \cdot 10^{-6}$ (s).

— N, N-diméthyl hydroxy-3 méthyl-3 phényl-2 thiobutyramide



6 protons a et a' : $\delta = 3{,}33\text{-}3{,}42 \cdot 10^{-6}$;
1 proton b : $\delta = 3{,}98 \cdot 10^{-6}$ (s);
6 protons c et c'; $\delta = 0{,}98$ et $1{,}47 \cdot 10^{-6}$;
1 proton d : $\delta = 6{,}38 \cdot 10^{-6}$ (s);
5 protons benzéniques : $\delta = 7{,}30\text{-}7{,}70 \cdot 10^{-6}$ (m).

— N, N-diméthyl méthyl-3 phényl-2 butène-2 thioamide



6 protons a et a' : $\delta = 3{,}32$ et $3{,}47 \cdot 10^{-6}$;
6 protons b et b' : $\delta = 1{,}77$ et $1{,}85 \cdot 10^{-6}$;
5 protons benzéniques : $\delta = 7{,}30\text{-}7{,}60 \cdot 10^{-6}$ (m).

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) J. Chauvin, *Thèse d'Université*, Caen, 1966.
(2) K. Kindler, *Ann. Chem.*, 431, 1923, p. 187.
(3) K. Kindler, *Archiv der Pharmazie*, 1927, p. 408.
(4) K. Kindler et T. Li, *Chem. Ber.*, 74, 1941, p. 321.
(5) R. Boudet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 377.
(6) D. A. Peak et F. Stansfield, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4067.
(7) H. O. Desseyn et M. A. Herman, *Spectrochim. Acta*, 23 *A*, 1967, p. 2457.
(8) A. Loewenstein, A. Melera, P. Rigny et W. Walter, *J. Phys. chem.*, 68, 1964, p. 1597.
(9) P. Mouchel, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Caen, 1967.

(Laboratoires de Chimie organique
des Facultés des Sciences de 14-Caen, Calvados,
et de 76-Rouen, Seine-Maritime.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la résonance magnétique nucléaire à l'étude de la texture poreuse des charbons.* Note (*) de M[lle] ANNIE RIOU, M[me] SONIA GRADSZTAJN, MM. JACQUES CONARD, JEAN-BAPTISTE DONNET, PIERRE COUDERC et EUGÈNE PAPIRER, présentée par M. Louis de Broglie.

La résonance magnétique nucléaire permet l'étude des liquides adsorbés *in situ* et donne des renseignements sur la mobilité des molécules, sur le champ magnétique local au site de fixation et sur la texture poreuse de l'adsorbant.

Nous avons appliqué cette méthode pour étudier l'effet de l'activation et de l'oxydation préalable sur une série de charbons actifs dont la porosité avait été étudiée par observation des isothermes d'adsorption.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord.

INTRODUCTION. — On sait que les raies de résonance des protons d'un liquide adsorbé sont élargies et déplacées par rapport à celles du même liquide libre (1). Dans le cas des carbones qui ont un diamagnétisme élevé et anisotrope, le déplacement vers les champs magnétiques croissants

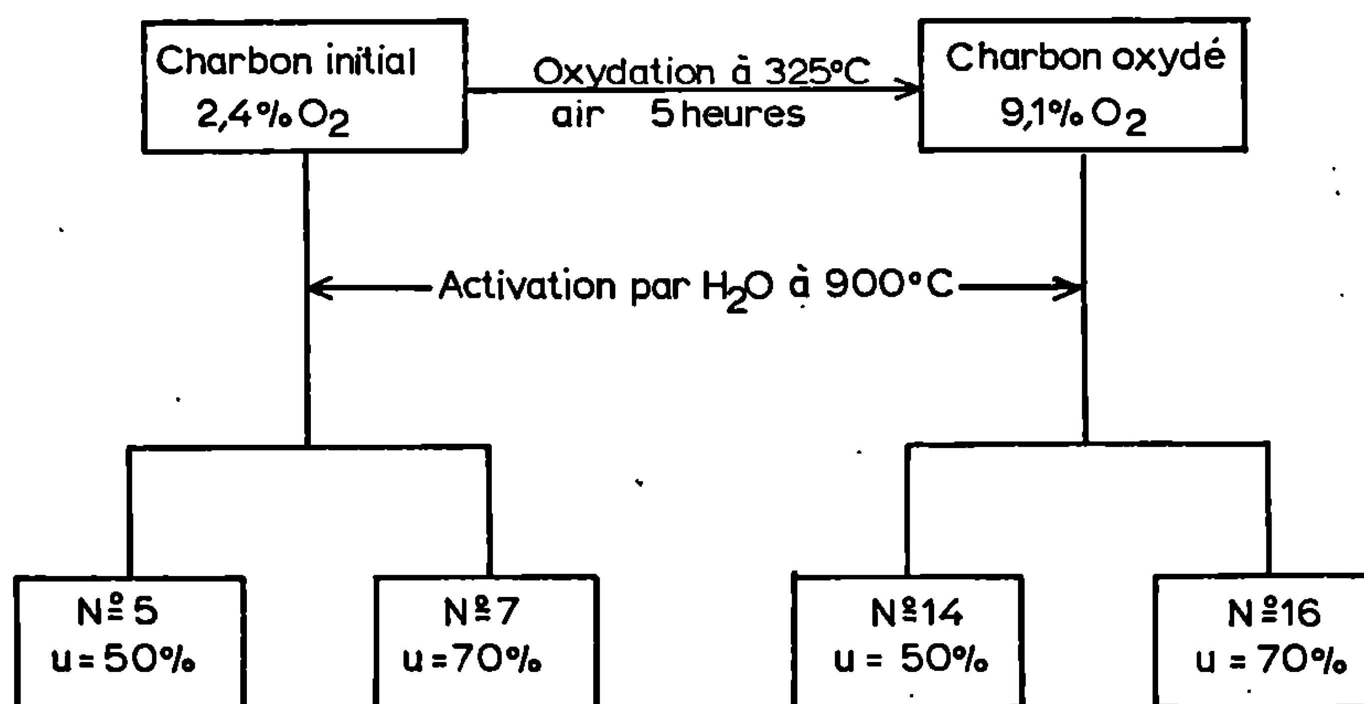


Fig. 1. — Préparation des échantillons. Elle comprend une oxydation; et une activation par la vapeur d'eau conduisant à des taux d'usure variables *u*.

mesure un champ local caractéristique de la géométrie (forme et dimensions) de la porosité (2).

L'élargissement est dû au ralentissement des mouvements des molécules adsorbées qui mesurent toutes les valeurs de la distribution du champ local et non plus seulement la moyenne de celles-ci (3).

1. CHOIX DES ÉCHANTILLONS DE CHARBONS. — Les différentes méthodes de préparation de charbons actifs comportent généralement deux étapes : la carbonisation du charbon qui a pour effet l'élimination des produits

volatils et l'activation proprement dite qui développe considérablement la porosité.

La préparation des échantillons examinés en R. M. N. est décrite par la figure 1.

2. ÉTUDE DE LA TEXTURE POREUSE PAR ADSORPTION DE GAZ. — Une description détaillée de cette étude a été donnée par ailleurs [(4), (5)]. Nous rappellerons simplement les conclusions obtenues :

a. Les diamètres des micropores et des pores de transition augmentent avec les taux d'usure quel que soit le charbon activé.

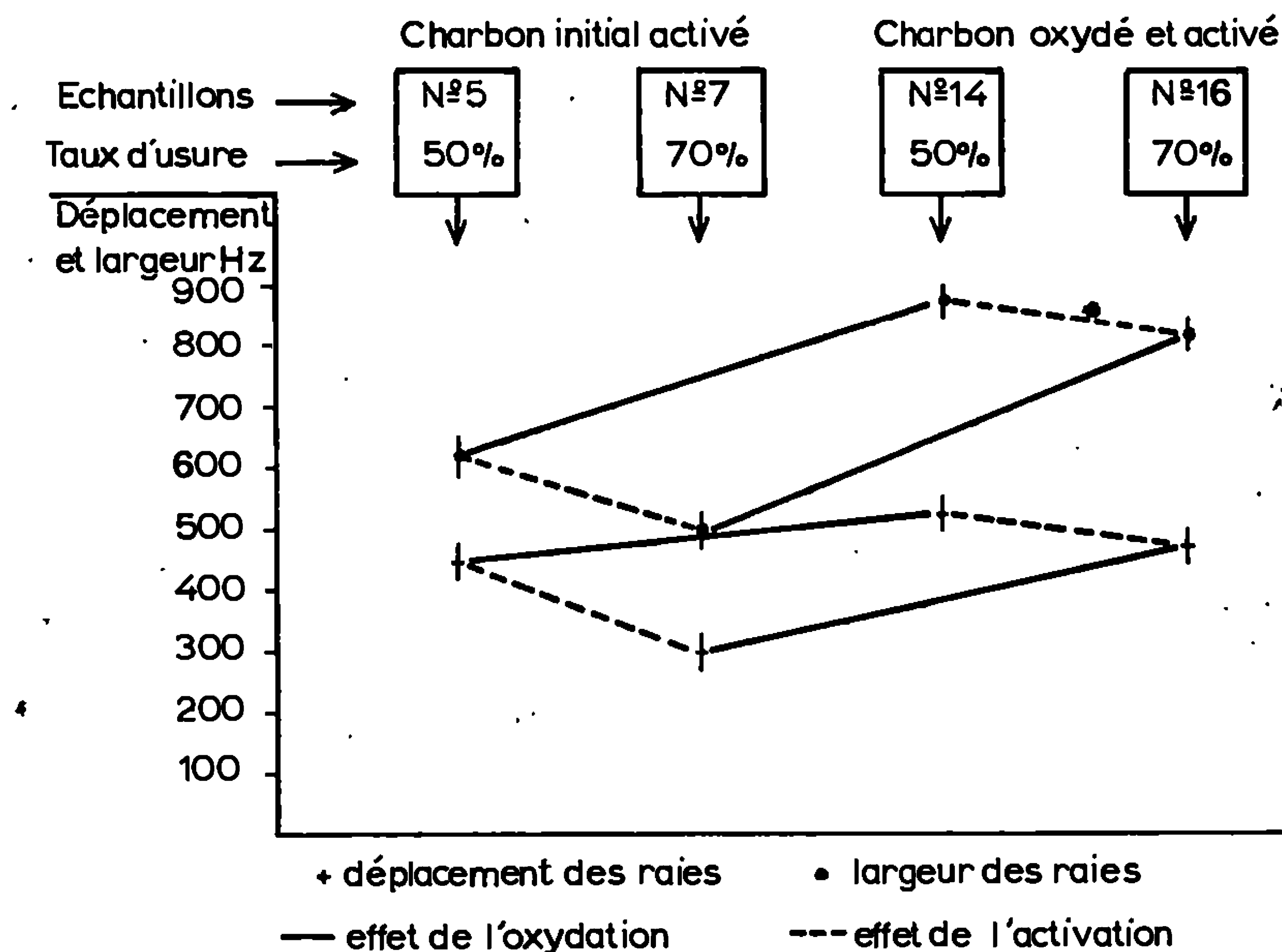


Fig. 2. — Influence sur le déplacement et la largeur des raies de R. M. N., des modifications de texture produites par oxydation et activation.

b. Pour des taux d'usure égaux, une oxydation préalable se traduit uniquement par un accroissement de la surface de chaque catégorie de pores.

3. ÉTUDE DE LA TEXTURE POREUSE PAR R. M. N. — Les échantillons 5, 7, 14 et 16 ont été étudiés par R. M. N., après avoir adsorbé du benzène. La quantité de benzène adsorbé correspond à un recouvrement de 1,2 couches moléculaires (ce recouvrement a été calculé d'après les surfaces déterminées par adsorption de gaz).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.

Influence du taux de gazéification. — La comparaison des résultats, obtenus respectivement sur les charbons actifs 5 et 7 et sur les échantillons 14 et 16 préalablement oxydés, montre que lorsque le taux d'usure augmente, on observe :

a. Une diminution du déplacement de la raie de résonance (valeur moyenne du champ local plus faible).

b. Une diminution de la largeur de la raie, phénomène dû, soit à une mobilité plus faible du liquide adsorbé, soit à une distribution plus étroite du champ local.

Compte tenu des résultats obtenus par l'étude de l'adsorption des gaz, tout se passe comme si un agrandissement du volume des pores avait pour effet, d'une part de permettre une mobilité plus grande des molécules piégées, d'autre part de réduire le champ local en diminuant à l'intérieur du charbon la proportion de matière dense (diamagnétique) par rapport au volume des pores. Il en résulte également une réduction de la largeur de distribution du champ local du fait que la contribution des pores de transition est favorisée par rapport à celle des micropores (pores de diamètre inférieurs à 20 Å).

Influence de l'oxydation préalable. — La comparaison des résultats obtenus avec les échantillons ayant des taux d'usure égaux (5, 14 et 7, 16) conduit aux remarques suivantes :

a. Une faible augmentation du déplacement de la raie de résonance traduit un champ local moyen légèrement plus grand, c'est-à-dire une distribution de la porosité légèrement déplacée vers les micropores et sans doute peu élargie.

b. Une augmentation beaucoup plus importante de la largeur de la raie résulte d'une perte de mobilité très importante des molécules de benzène.

Cette perte de la mobilité peut être attribuée à une augmentation du nombre de pores de diamètres inférieurs à 30 Å ([5]) et à la création de nouveaux centres actifs.

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus par R. M. N. est en excellent accord avec ceux obtenus par adsorption gazeuse.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) H. Winkler, *Xe Colloque A.M.P.E.R.E.*, Leipzig, 1961, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.

(2) S. Gradsztajn, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 817.

(3) S. Gradsztajn, H. Benoit et J. Conard, *XVe Colloque A.M.P.E.R.E.*, Grenoble, 1968.

(4) J. B. Donnet, P. Couderc et E. Papirer, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1399.

(5) J. B. Donnet, P. Couderc et L. Kobel (à paraître dans *Carbon*).

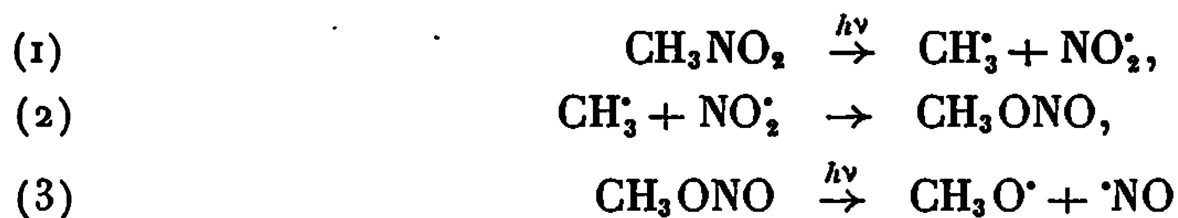
(A. R., S. G. et J. C. : *Institut d'Électronique fondamentale*, Bât. 220, *Faculté des Sciences*, 91-*Orsay*, *Essonne;*
J.-B. D., P. C. et E. P. : *Centre de Recherches de Physicochimie des Surfaces solides*, 68-*Mulhouse*, *Haut-Rhin*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre de résonance paramagnétique électronique du radical méthoxy* ($CH_3O^{\cdot}$) *en phase solide*. Note (*) de MM. **Claude Chachaty** et **Alain Forchioni**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie par résonance paramagnétique électronique la photolyse à 77°K du nitrométhane en matrice de perfluorométhyleyelohexane. Le radical formé d'une manière prépondérante est le méthoxy $CH_3O^{\cdot}$ caractérisé par $a_H = 9$ G, $g_{\perp} = 2{,}0135 \pm 0{,}0003$, $g_{\parallel} = 1{,}9932 \pm 0{,}0003$.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) des radicaux alcoxy n'ont pas été identifiés d'une manière certaine [par exemple, ([1]) et ([2])] car ils disparaissent rapidement, même aux basses températures, par arrachement d'hydrogène.

Nous nous sommes proposés d'étudier par R. P. E. le radical méthoxy en le formant à 77°K par photolyse du nitrométhane. Des travaux antérieurs [([3]), ([4])] ont en effet montré que ce radical serait produit par les réactions



(1) $$CH_3NO_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3^{\cdot} + NO_2^{\cdot},$$

(2) $$CH_3^{\cdot} + NO_2^{\cdot} \rightarrow CH_3ONO,$$

(3) $$CH_3ONO \xrightarrow{h\nu} CH_3O^{\cdot} + {}^{\cdot}NO$$

ou encore par la réaction ([4]) :



(4) $$CH_3^{\cdot} + NO_2^{\cdot} \rightarrow CH_3O^{\cdot} + {}^{\cdot}NO.$$

Pour éviter les réactions secondaires que pourrait effectuer $CH_3O^{\cdot}$ sur CH_3NO_2 ou sur une matrice hydrocarbonée, nous avons photolysé le nitrométhane en solution à 1 % dans le perfluorométhyleyelohexane, composé partiellement vitreux à 77°K, n'absorbant pas le rayonnement ultraviolet à des longueurs d'onde supérieures à 2 000 Å (alors que le maximum d'absorption de CH_3NO_2 se situe à 2 700 Å) et inerte vis-à-vis des radicaux organiques.

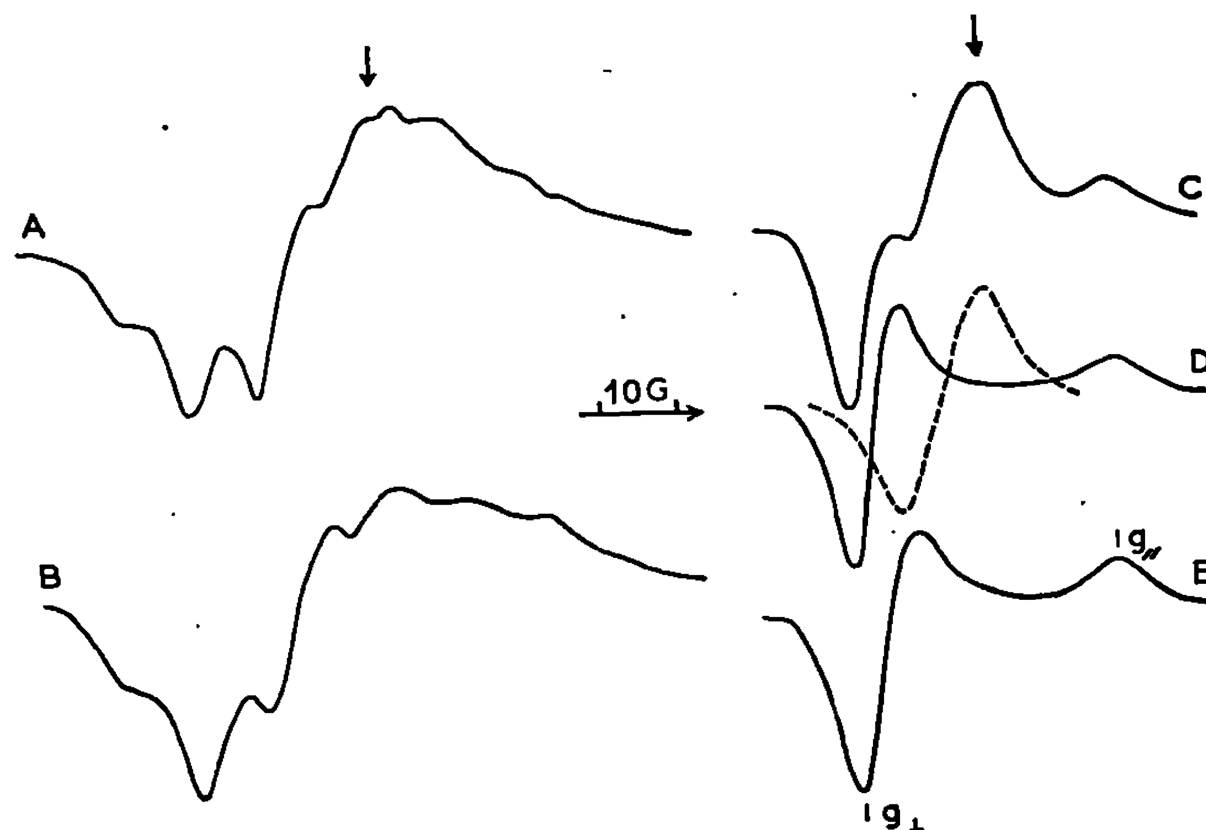
Les échantillons préalablement dégazés étaient soumis à 77°K, dans la cavité d'un spectromètre « Varian » V 4502, au rayonnement ultraviolet de longueur d'onde supérieure à 2 300 Å d'une lampe à vapeur de mercure « Philips » SP 500.

Les spectres obtenus en cours de photolyse indiquent la présence de $NO_2^{\cdot}$ dont la concentration n'excède pas 10 % de celle de l'ensemble des radicaux formés. Le radical $CH_3^{\cdot}$, très labile, n'est pas observé, non plus que $NO^{\cdot}$ dont on sait qu'il n'est pas détectable lorsqu'il est piégé en phase solide [*voir* par exemple ([5]) et ([6])]. Le spectre le plus intense (spectre A), correspondrait comme nous allons le montrer à $CH_3O^{\cdot}$. Nous l'avons comparé au spectre C dépourvu de structure hyperfine obtenu avec CD_3NO_2.

Le spectre C peut être analysé, soit comme un spectre à sept points d'inflexion, caractéristique d'un tenseur g à trois valeurs principales ([7]), soit comme la superposition d'un spectre à cinq points d'inflexion, caractéristique d'un tenseur g à symétrie axiale ([7]), de valeurs principales $g_{\perp} = 2,0135 \pm 0,0003$, $g_{\parallel} = 1,9932 \pm 0,0003$ et d'une raie unique, large de 11 G, centrée à $g = 2,0065 \pm 0,0003$, valeur très proche de

$$\langle g \rangle = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) = 2,0067 \pm 0,0003 \qquad \text{(spectre D)}.$$

Cette dernière hypothèse, compatible avec celle de $CD_3O^{\cdot}$, de symétrie ternaire par rapport à l'axe C—O, est la plus vraisemblable car elle explique



A et C : spectres obtenus après photolyse de CH_3NO_2 et de CD_3NO_2 en matrice de perfluorométhylcyclohexane (T = 77°K). B et E : spectres calculés respectivement pour $CH_3O^{\cdot}$ et $CD_3O^{\cdot}$ figés. D, en trait plein : spectre attribué à $CD_3O^{\cdot}$ figé, en pointillés : spectre attribué à $CD_3O^{\cdot}$ en libre réorientation. Les flèches verticales correspondent à $g = 2,0029$.

l'importante variation du pic central quand l'échantillon est réchauffé. Les radicaux $CD_3O^{\cdot}$ seraient piégés en deux sortes de sites, les uns bloquant les radicaux, les autres permettant leur réorientation isotrope qui annule en moyenne l'anisotropie de g, ce qui explique la présence d'une raie unique, d'autant plus intense que la température est plus élevée. Cette interprétation nous a été suggérée par l'exemple de $NO_2^{\cdot}$ piégé dans N_2O_4 solide ([8]).

Le spectre A obtenu avec CH_3NO_2 est plus complexe en raison de la structure hyperfine due aux protons. La partie la mieux résolue de ce spectre, correspondant à $g_{\perp}$, indique clairement une structure de quartet 1.3.3.1, caractéristique de l'équivalence de trois protons, donc compatible avec le radical $CH_3O^{\cdot}$. Son premier moment M_1, calculé par

rapport à $g = 2{,}0029$ ($H = 3\,349$ G), conduit au facteur g du radical correspondant, par la relation :

$$M_1 = H\left(1 - \frac{\langle g \rangle}{2{,}0029}\right)$$

qui donne $\langle g \rangle = 2{,}0063$ pour $M_1 = -5{,}64$ G, en assez bon accord avec la valeur déduite du spectre D (2,0067).

Nous avons reproduit par calcul électronique, en utilisant le programme de Lefebvre et Maruani ([9]), les spectres que nous attribuons aux radicaux $CH_3O^\cdot$ et $CD_3O^\cdot$ bloqués. Un accord satisfaisant avec les spectres expérimentaux a été obtenu en prenant les valeurs de $g_\perp$ et de $g_\parallel$ mentionnées plus haut, les couplages hyperfins et les largeurs « monocristallines » λ des raies ([9]) étant pour $CH_3O^\cdot$, $a_H^{CH_3} = 9$ G et $\lambda = 8$ G, et pour $CD_3O^\cdot$, $a_D^{CD_3}$ négligeable (car $a_D = 0{,}154\, a_H$) et $\lambda = 7$ G (spectre E).

La similitude entre les spectres A et B indique qu'à 77°K la contribution des $CH_3O^\cdot$ figés est prédominante, elle confirme d'autre part que la structure hyperfine du spectre A est bien un quartet 1.3.3.1. Parmi les radicaux provenant de la photolyse de CH_3NO_2, seuls les spectres de $CH_3^\cdot$ et de $CH_3O^\cdot$ peuvent posséder une telle structure, celui de $CH_3^\cdot$ étant un quartet symétrique d'écart hyperfin 22,5 G, il est tout à fait probable que le spectre A corresponde à $CH_3O^\cdot$, ce qui confirme d'ailleurs les études mettant en œuvre la spectroscopie infrarouge ([3]) ou ultraviolette ([4]).

(*) Séance du 6 janvier 1969.

([1]) K. U. Ingold et J. R. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3400.

([2]) P. B. Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, Ed. Methuen, Londres, 1967, p. 346.

([3]) H. W. Brown et G. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 883.

([4]) I. M. Napier, et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A, 299, 1967, p. 317.

([5]) C. K. Jen, S. N. Foner, E. L. Cochran et K. A. Bowers, *Phys. Rev.*, 112, 1968, p. 1169.

([6]) P. W. Atkins et M. C. R. Symons, *The structure of inorganic radicals*, Éd. Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 108.

([7]) F. K. Kneubühl, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1074.

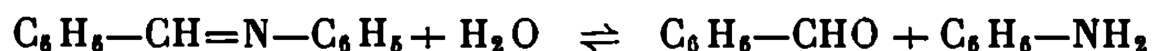
([8]) T. J. Schaafsma et J. Kommandeur, *Molec. Phys.*, 14, 1967, p. 517.

([9]) R. Lefebvre et J. Maruani, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1480.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Service de Chimie physique,
C. E. N. de *Saclay*, B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Courbes intensité-potentiel de quelques bases de Schiff dans le diméthylformamide anhydre.* Note (*) de MM. **Pierre Martinet**, **Jacques Simonet** et Mme **Janine Tendil**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude polarographique des bases de Schiff a été réalisée par divers auteurs en milieu aqueux [(1), (2), (3)]. Dans ces conditions, elle permet de mettre en évidence la réaction d'hydrolyse



$$C_6H_5—CH=N—C_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5—CHO + C_6H_5—NH_2$$

particulièrement rapide en milieu acide et d'en étudier la cinétique [(1), (4)]. Des travaux ont été aussi effectués en milieu non aqueux (5) et certains ont permis de proposer un mode de réduction (6).

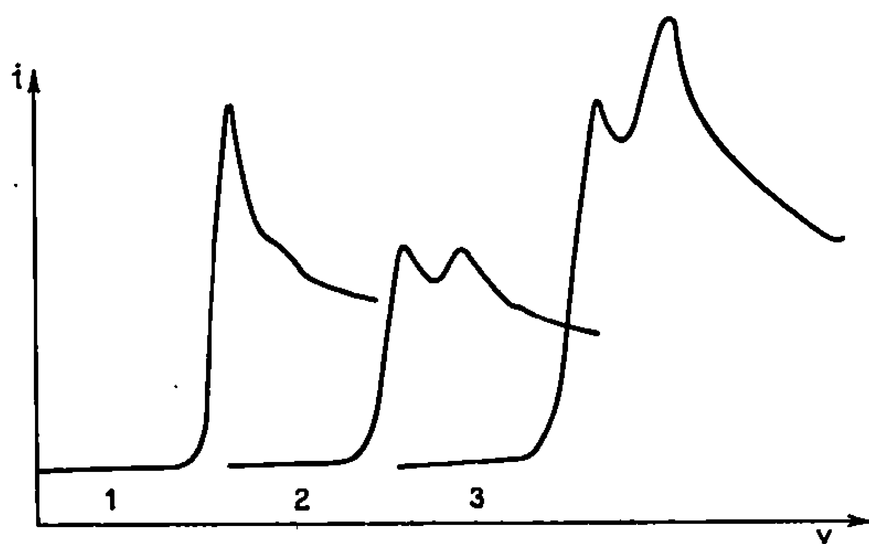


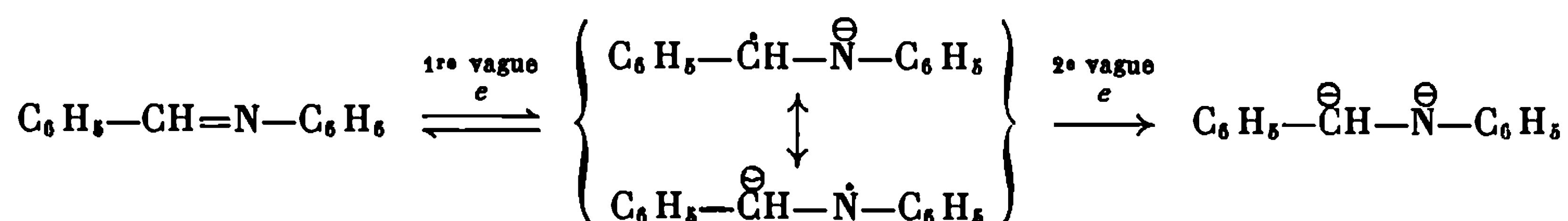
Fig. 1. — Courbes voltamétriques à variation linéaire de potentiel de la benzilidèneaniline. $(C)_s = 2.10^{-3}$ M.

Évolution des pics en fonction de la vitesse de balayage v.
Échelle des tensions : 0,444 V/cm.

(1) v = 0,25 V/s.	Échelle des intensités	:	3,33 μA/cm
(2) v = 6	» » »	:	8,88 »
(3) v = 40	» » »	:	11,10 »

Afin de préciser l'influence des substituants des noyaux aromatiques sur les courbes de polarisation, nous avons nous-mêmes étudié la réduction d'un certain nombre de bases de Schiff dans le diméthylformamide anhydre additionné de bromure de tétraéthylammonium (0,1 M).

Un mécanisme de réduction pour les stades observés peut être avancé :



Une étude en régime de variation linéaire de potentiel permet, en outre, de mettre en évidence l'existence d'une réaction de dimérisation de l'ion radical formé au cours du premier stade de la réduction.

En effet, la voltamétrie réalisée sur un certain nombre de composés de type $X{-}C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_5$ (X=H, *p* et *m*-Me, *p* et *m*-OMe, *p* et *m*-Cl) souligne le caractère cinétique du second stade (son courant de pic ip_2 croît avec la vitesse de balayage) (*fig.* 1).

La proportionnalité classique entre le courant de pic ip_1 du premier stade et la racine carrée de la vitesse de balayage est mal vérifiée expérimentalement pour les bases de Schiff; cependant, il apparaît que pour

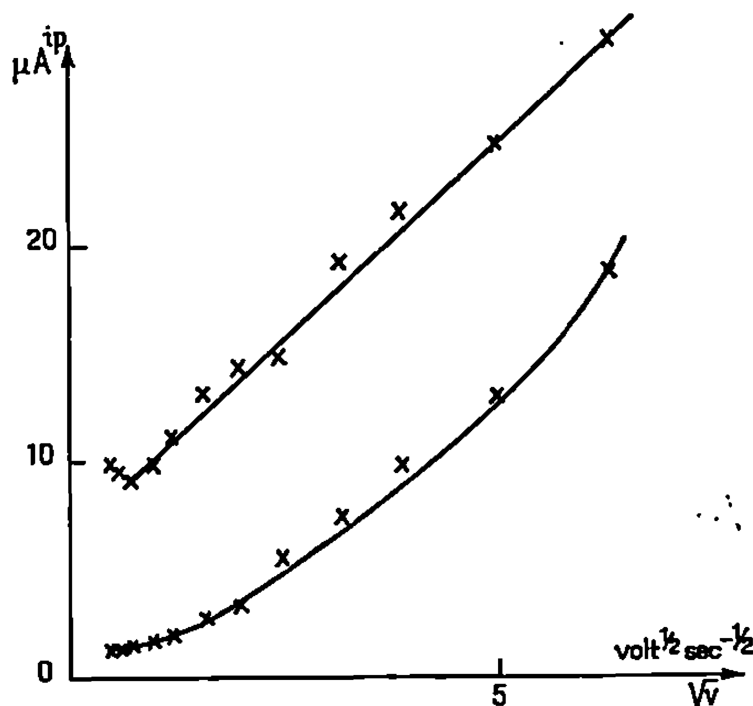


Fig. 2. — Benzilidèneaniline.

Concentration : 2.10^{-3} M/l.

Variation du courant de pic i_p en fonction de $v^{1/2}$.

une vitesse v grande (de 10 à 40 V/s) on tende vers l'égalité $ip_1 = ip_2$ témoignant donc de la stabilité relative de l'ion radical pour un temps d'électrolyse très court (*fig.* 2).

Pour une vitesse de balayage v donnée, l'intensité du second pic est fonction de la nature et de la position du constituant X. Elle décroît avec l'effet de conjugaison.

Une étude cinétique sur la réaction de dimérisation est cependant rendue difficile en raison du faible écart (sensiblement constant pour les diverses bases étudiées) observé entre les potentiels des premier et second stades.

$X{-}C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_5$.	E_1/E. C. S.	E_2/E. C. S.	ΔE.
X=H	—2,15	—2,35	0,20
X= *m*-Me	—2,08	—2,30	0,22
m-Me	—2,05	—2,29	0,24
p-OMe	—2,15	—2,36	0,21
m-OMe	—2,02	—2,25	0,23

L'examen plus approfondi de la réaction de dimérisation est en cours au laboratoire.

Nous pensons aussi déterminer par électrolyse préparative à potentiel fixé au niveau du premier stade sur quel atome (azote ou carbone) du radical anion s'effectue la dimérisation.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) L. Holleck et B. Kastening, *Z. Elecirochem. Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem. Dtsch.*, 60, 1956, p. 127.

(2) V. N. Dmitrieva, L. V. Kononenko et V. D. Bezuglyi, *Theor. i. Eksperim. Khim Akad. Nauk. Uhr. S. S. R.*, 1, 1965, p. 456.

(3) M. Uehara, *J. Chem. Soc. Japan*, Pure Chem. Sect., 86, 1965, p. 901.

(4) V. D. Bezuglyi et V. N. Dmitrieva, *Kineiika i Kataliz*, 6, 1965, p. 737.

(5) N. F. Levchenko, L. Sh. Afanasiadi et V. D. Bezuglyi, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 37, 1967, p. 624.

(6) John M. W. Scott et W. H. Jura, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2375.

(*Laboratoire de Chimie organique V,*
Groupe de Recherche sur la Réaciivité des Systèmes insaturés,
Faculté des Sciences,
71, *boulevard Côte-Blatin,* 63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude théorique de l'électrophorèse d'un acide fort.* Note (*) de MM. **Francis Lancelot** et **Jacques Gilbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Un modèle mathématique de l'électrophorèse à courant constant a été établi pour un monoacide fort, en tenant compte des phénomènes de diffusion. Il permet de calculer la concentration de l'anion en fonction du temps et de l'abscisse. Les résultats ont été vérifiés expérimentalement.

Les premières études ont été faites par P. Jolibois [1] et J. Clérin [2]. L'un de nous a montré [3] que le passage du courant dans un tube en U contenant un monoacide fort dilué entraînait l'apparition d'une surface frontière stable, se déplaçant avec une mobilité liée à celle de l'anion et séparant la colonne acide d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante. Cette théorie schématique avait le tort de négliger tous les phénomènes perturbateurs, et en particulier la diffusion. Plus exactement, l'influence de la diffusion n'était pas étudiée de manière quantitative et l'on se contentait de remplacer la surface frontière par une zone de transition d'épaisseur non précisée. Nous avons donc élaboré une théorie plus complète faisant intervenir *simultanément* l'électrophorèse et la diffusion.

Considérons un tube contenant un monoacide fort dilué A^-H^+ parcouru à température fixe par un *courant constant* de densité δ, l'origine des abscisses s étant placée à l'anode ($\delta > 0$). Les seules espèces ioniques présentes sont A^-, H^+ et OH^-; comme l'acide est dilué, les mobilités u_i et les coefficients de diffusion D_i peuvent être considérés comme des constantes, positives à l'exception de u_A et u_{OH} qui sont négatives. Le champ électrique E, les concentrations C_i et les flux ioniques unitaires J_i sont, au contraire, des fonctions inconnues du temps t et de l'abscisse s; on se propose de déterminer $C_A(s, t)$.

Puisque l'acide AH est fort, les anions se conservent et un bilan matières permet d'écrire, avec des notations évidentes :

$$(S\,ds)\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)dt = S[J_A(s, t) - J_A(s+ds, t)]\,dt$$

ou

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_s = -\left(\frac{\partial J_A}{\partial s}\right)_t \qquad \text{(I)}$$

Chaque flux ionique unitaire J_i est, d'autre part, la somme d'un terme relatif à l'électrophorèse et d'un terme relatif à la diffusion, soit en désignant par F le faraday :

$$J_i = u_i C_i E - D_i\left(\frac{\partial C_i}{\partial s}\right)_t$$

Or

$$\delta = F(J_H - J_A - J_{OH})$$

Donc

$$E = \frac{\left[\frac{\delta}{F} + \left(D_H \frac{\partial C_H}{\partial s} - D_A \frac{\partial C_A}{\partial s} - D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial s}\right)\right]}{u_H C_H - u_A C_A - u_{OH} C_{OH}}$$

Les lois sur les équilibres électrochimiques permettent de calculer C_H, C_{OH}, $\partial C_H/\partial s$ et $\partial C_{OH}/\partial s$ en fonction de C_A et $\partial C_A/\partial s$. On en déduit E, puis J_A, et, en reportant dans la relation (I), on obtient finalement une équation inconnue $C_A(s, t)$. Cette équation est valable partout, sauf aux électrodes qui se comportent vis-à-vis des ions A^- comme des parois imperméables, à supposer du moins que ce soit bien les ions OH^- et non les ions A^- qui se déchargent à l'anode.

Nous avons calculé numériquement $C_A(s, t)$ sur ordinateur pour un grand nombre de cas. La figure 1 rassemble des courbes représentant C_A

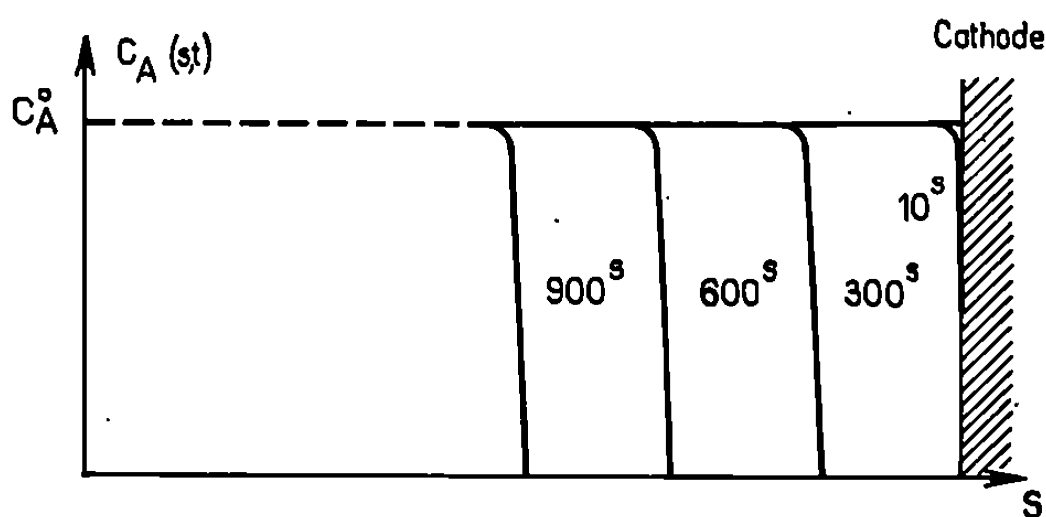


Fig. 1.

en fonction de s à t donné, pour de l'acide chlorhydrique 10^{-3} M avec $\delta = 3{,}16$ mA/cm², soit un champ initial $E_0 = 7{,}4$ V/cm.

Tous les réseaux de courbes sont analogues et nous pouvons en déduire les résultats suivants :

1° *La zone frontière a une épaisseur relativement faible, d'autant plus faible que* E_0 *est plus grand.*

2° *Après un régime transitoire initial dû à la proximité de la cathode, il est impossible de mettre en évidence un écart entre le comportement réel de la zone frontière et un simple déplacement par translation à la vitesse* $u_A E_0$, *où* E_0 *est le champ initial dans la colonne acide.*

Sans renoncer à mesurer directement $C_A(s, t)$ par une méthode physique d'analyse, nous avons dès maintenant procédé à une vérification expérimentale indirecte. Elle consiste à déterminer en fonction du temps les différences de potentiels ΔV_{13} et ΔV_{24} entre deux couples de points fixes 1-3 et 2-4, c'est-à-dire en pratique entre deux couples de sondes en platine fixées sur la paroi latérale du tube d'électrophorèse.

Le schéma de la figure 2 permet de comparer la théorie et l'expérience. Deux écarts systématiques se manifestent :

1° La partie inclinée de la courbe $\Delta V_{ij}(t)$ a une pente trop faible; la « couche d'eau » cathodique est donc en réalité une couche d'acide

très dilué, de concentration résiduelle moyenne C_A^r calculable d'après la pente de la courbe.

2° La vitesse de translation de la frontière mobile est supérieure à sa valeur théorique $u_A E_0$.

Mais ces deux écarts systématiques ne sont pas indépendants. L'expérience montre que les mobilités de l'anion et de la frontière, soit u_A et U, sont liées par la relation

$$u_A = U\left(1 - \frac{C_A^r}{C_A^0}\right) \tag{II}$$

L'un de nous ([3]) avait déjà démontré cette loi : nous l'avons retrouvée par un raisonnement plus rigoureux, en perfectionnant comme suit notre modèle mathématique : tout en respectant la loi de conservation de la

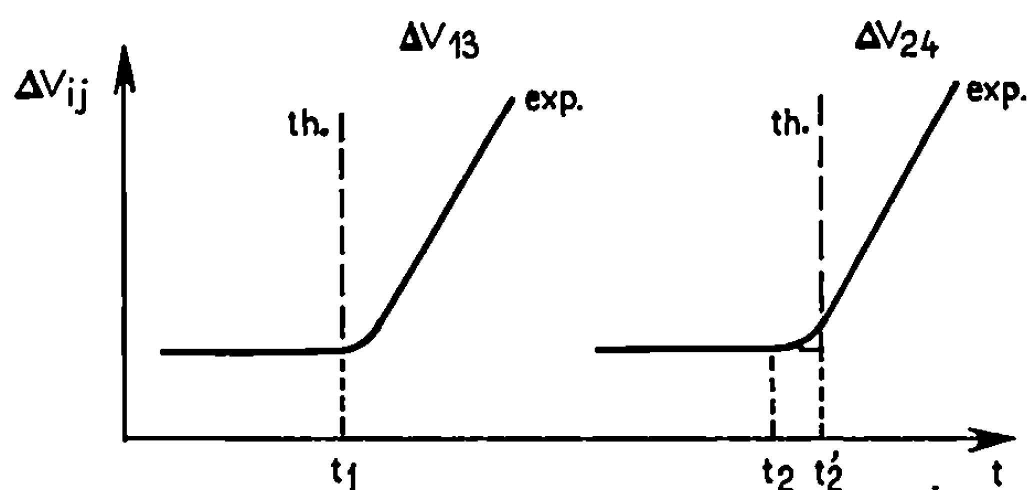


Fig. 2.

matière, nous remplaçons par C_A^r toute concentration calculée $C_A(s, t)$ qui lui serait inférieure. *Les calculs montrent bien alors que la zone frontière se déplace par une translation d'ensemble à la vitesse* UE_0, *où* U *est définie par la relation* (II).

Convenablement vérifiée par l'expérience, notre théorie constitue un fondement solide pour la mesure des mobilités électrophorétiques par la méthode des sondes ([3]). Les résultats ci-dessus peuvent être immédiatement étendus aux bases fortes. Actuellement, nous développons nos techniques théoriques et expérimentales en vue d'une application aux acides faibles, aux polyacides, aux sels, aux mélanges d'acides et aux colloïdes, tant en ce qui concerne les frontières mobiles que les accumulations éventuelles aux électrodes.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

([1]) P. Jolibois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1938, p. 1429; *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, III; *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 858 et 215, 1942, p. 319 et 344.

([2]) J. Clerin, *Thèse*, Paris, 1945.

([3]) J. Gilbert, *Thèse*, Paris, 1956; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1957, p. 955.

(*Département de Chimie, École Nationale Supérieure des Mines,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne, Loire.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la réaction phosphore-hélium avec l'hélium excité en haute fréquence : nouvelles données sur l'analyse vibrationnelle.* Note (*) de MM. **Jacques Malicet, Jean Brion, Bernard Pascat et Henri Guénébaut**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude d'un système électronique, mis en évidence par les auteurs entre 7 000 et 10 000 Å dans la réaction $(He + P_4) + He^*$, a été reprise sous plus forte dispersion et sur un domaine spectral plus étendu. L'analyse vibrationnelle déjà entreprise dans des Notes précédentes [(1), (2)], a pu être précisée et complétée.

Ce système apparaît dans la flamme atomique obtenue en faisant réagir de la vapeur de phosphore entraînée par de l'hélium avec de l'hélium excité par une décharge haute fréquence (2 450 Mc/s).

Les enregistrements ont été effectués, sous une dispersion inverse de 5 Å/mm avec un spectrographe « REOSC » type HC ouvert $f/5$ dans les conditions expérimentales suivantes : fente, 50 μ; temps de pose, 12 h.

Observations spectroscopiques. — Ce système, limité dans sa partie inférieure à 7 000 Å, se prolonge assez loin dans l'infrarouge (> 10 000 Å). Bien que la sensibilité spectrale des plaques ne nous permette pas de dépasser 11 000 Å, nous avons pu néanmoins observer cinq séquences qui se présentent sous forme de bandes à double tête dégradées vers l'ultraviolet.

Classement vibrationnel. — L'amélioration de notre technique expérimentale ainsi que l'utilisation du spectrographe « REOSC », nous a permis d'une part, de préciser la valeur des têtes de bande et de confirmer dans l'ensemble notre classement précédent (la principale modification rendue possible par la précision meilleure étant l'association d'une deuxième tête de bande située à 123 cm^{-1} de la première) et, d'autre part, d'étendre vers l'infrarouge et le visible notre classement vibrationnel (*voir* schéma de Deslandres).

En l'absence d'enregistrements effectués en absorption, nous ne pouvons fixer les nombres quantiques de vibration qu'à une constante près. Cette restriction étant faite, les constantes obtenues dans le schéma proposé :

$$\omega_e' = 632,1 \text{ cm}^{-1}, \qquad \omega_e'' = 565,4 \text{ cm}^{-1},$$
$$\omega_e' x_e' = 3,27 \text{ cm}^{-1}, \qquad \omega_e'' x_e'' = 2,78 \text{ cm}^{-1},$$

nous permettent d'obtenir les nombres d'onde théoriques des têtes de bande qui se classent suivant la loi :

$$\nu = \begin{Bmatrix} 10\,580,49 \\ 10\,704,8 \end{Bmatrix} + (628,8\, v' - 3,27\, v'^2) - (562,6\, v'' - 2,78\, v''^2).$$

Deux remarques nous laissent croire à la validité du schéma vibrationnel ci-contre :

— d'une part, la bonne concordance entre les ΔG correspondants aux mêmes niveaux;

— d'autre part, la répartition des transitions observées sur une branche de la parabole de Condon, dont l'autre branche n'a pu être observée car située dans un domaine spectral non observé (> 11 000 Å).

Ce schéma à deux têtes nous permet de penser à des transitions entre états doublets ($^2\Sigma$, $^2\Pi$, ...); l'émetteur responsable serait alors P_2^+. Cependant, du fait de la présence de l'hélium dans la réaction, l'hypothèse d'une transition interdite entre état triplet et singulet, par exemple, n'est pas à exclure; l'émetteur serait dans ce cas P_2.

Schéma de Deslandres.

		ΔG″ moy.						
ΔG'		559,73	554,10	548,50	543,23	537,49	532,18	
moy.	v'.	v″... 0	1	2	3	4	5	6
	0	10 581,20						
		10 705,20						
625,12								
	1	11 206,36	10 646,55					
		11 330,29	10 770,51					
619,07								
	2	11 825,45	11 265,78					
		11 949,28	11 389,48					
612,08								
	3	12 437,56	11 877,97	11 323,82				
		–	12 001,42	11 447,49				
605,66								
	4	–	12 483,81	11 929,58	11 380,96			
		–	–	12 052,88	11 504,63			
599,46								
	5			12 529,04	11 980,27	–		
				12 652,49	12 104,12	11 560,77		
592,85								
	6				12 573,35	12 029,87		
					12 697,23	12 153,84		
586,50								
	7				13 159,48	12 616,77	12 079,03	
					13 283,66	12 740,40	12 202,65	
579,74								
	8					13 196,59	12 659,03	–
						13 319,57	12 782,64	12 250,28
573,46								
	9						13 232,51	12 700,63
							13 356,08	12 823,76
567,85								
	10							13 267,35
								13 390,60
560,49								

Schéma de Deslandres (suite).

		ΔG″ moy.					
ΔG′	526,72	521,10	515,44	509,87	504,12		
moy.	v'.	v''... 7	8	9	10	11	12
573,46							
	9	–					
		12 297,07					
567,85							
	10	12 740,40					
		12 864,07					
560,49							
	11	13 301,05	–				
		13 424,41	12 903,31				
553,72							
	12	–	13 333,76	–			
		–	13 457,03	12 941,59			
546,87							
	13			13 365,59	12 855,51		
				13 488,46	12 978,79		
540,62							
	14				13 396,33	12 892,08	
					13 519,22	13 015,22	
533,70							
	15					–	12 927,97
						13 548,92	–
	16						–
							13 577,26

En conclusion, seule une analyse rotationnelle approfondie, ainsi que les renseignements tirés d'une étude détaillée des configurations électroniques et de leur localisation énergétique peuvent trancher quant à la nature de l'émetteur.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) H. Guénébaut, B. Pascat et J. Brion, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3545.

(2) J. Brion, J. Malicet et H. Guénébaut, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 622.

(*Laboratoire de Chimie Physique,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, 51-*Reims, Marne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Décomposition par l'hydrogène d'un composé intermétallique zirconium-plomb dans un alliage* Mg-Pb-Zr. Note (*) de MM. **Joseph Pégoud**, **Jean Guillaumin** et **Pierre Millet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons mis en évidence par microscopie électronique et microdiffraction des électrons, une réaction qui se produit dans l'état solide entre l'hydrogène et le composé intermétallique Zr_5Pb_3 précipité dans un alliage Mg-Pb-Zr : l'hydrogène déplace le plomb et il se forme de l'hydrure de zirconium.

Après coulée, le refroidissement de l'alliage Mg-Pb (1,5 %)-Zr (0,5 %) est trop rapide pour qu'une mise à l'équilibre puisse avoir lieu : le plomb et le zirconium reste en solution solide dans le magnésium.

Si l'on porte cet alliage à une température de 500°C pendant 100 h, le plomb et le zirconium en sursaturation se combinent pour donner une précipitation fine dont l'aspect général est reproduit sur la figure 1 *a*. Les diagrammes de diffraction des électrons obtenus à partir de ces précipités, montrent qu'il s'agit du composé intermétallique Zr_5Pb_3 de structure hexagonale et de paramètres $a = 8{,}53$ Å et $c = 5{,}86$ Å (*fig.* 1 *b*).

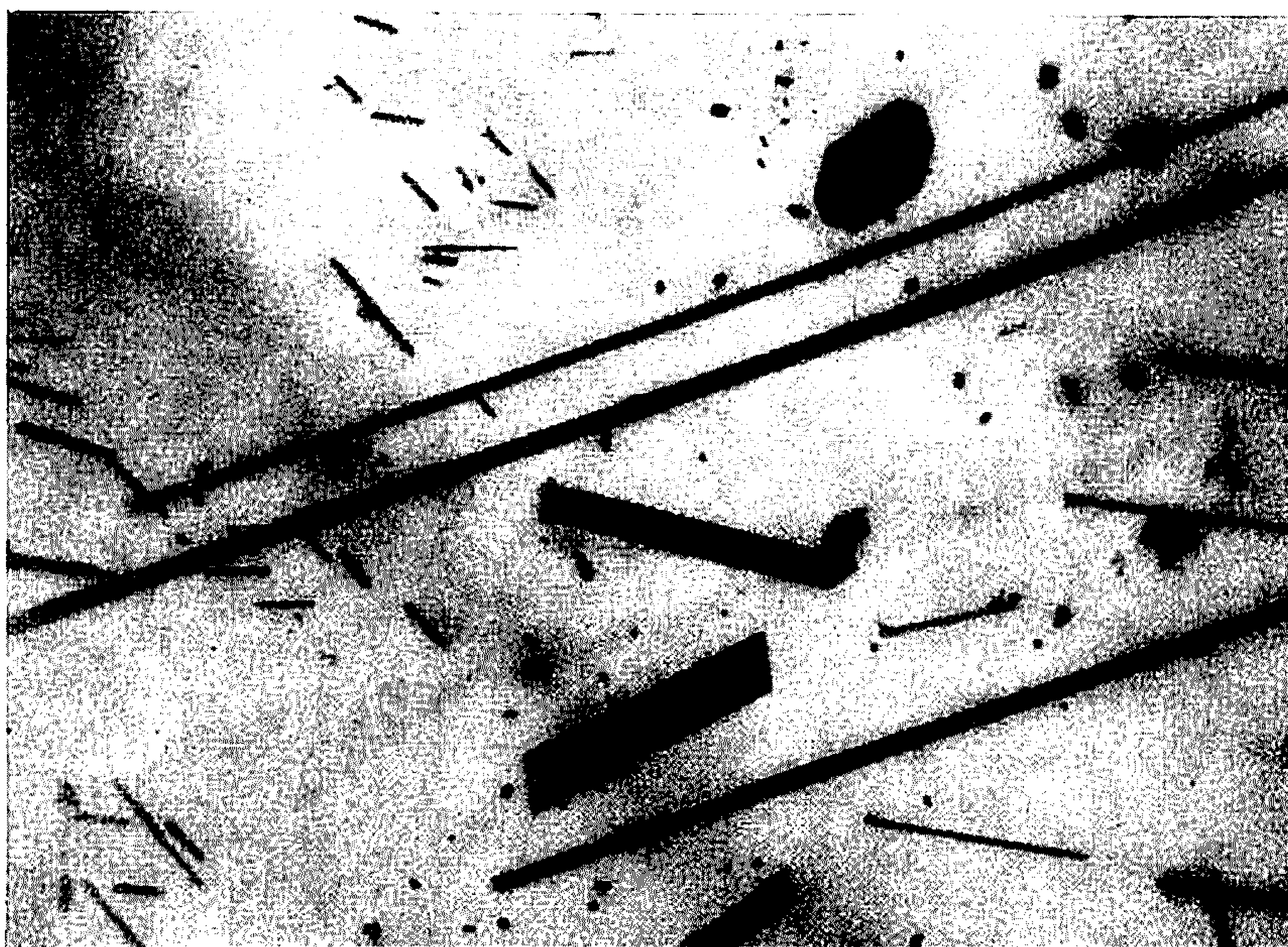
Le zirconium possédant une grande affinité pour l'hydrogène [(1), (2)], l'objet de cette étude était de déterminer l'évolution de l'alliage ternaire à haute température en présence d'une atmosphère contenant de l'hydrogène.

A cet effet, nous avons traité pendant 100 h à 500°C un échantillon d'alliage Mg-Pb-Zr coulé de façon à faire précipiter une partie du plomb et du zirconium sous forme de Zr_5Pb_3. L'échantillon a ensuite été traité pendant 100 h à 500°C sous argon contenant 10 % d'hydrogène. L'examen au microscope électronique montre que les constituants hors solution se sont fragmentés au cours de ce dernier traitement (*fig.* 2 *a*). Les diagrammes de microdiffraction des électrons sont alors caractéristiques de l'hydrure de zirconium ε (1) de structure tétragonale et de paramètre $a = 4{,}97$ Å et $c = 4{,}46$ Å (*fig.* 2 *b*).

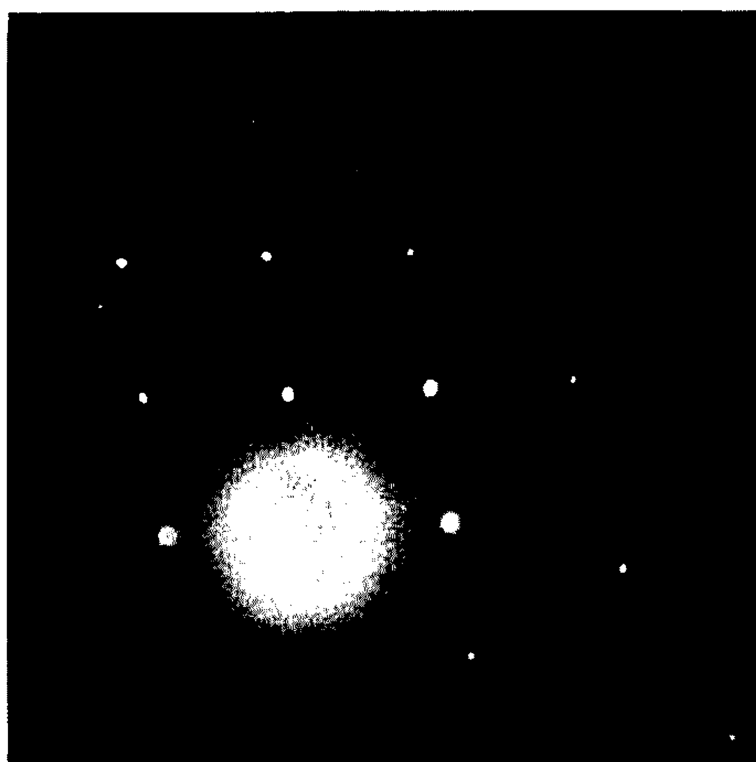
Au contact de l'hydrogène le composé Zr_5Pb_3 s'est donc transformé sur place en hydrure de zirconium suivant une réaction qui peut s'écrire

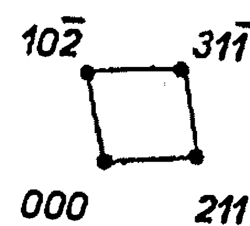


$$Zr_5Pb_3 + 10\,H \rightarrow 5\,ZrH_2 + 3\,Pb.$$



(*a*) (G × 15 000.)





Coupe $(2\bar{5}1)$ de Zr_5Pb_3.

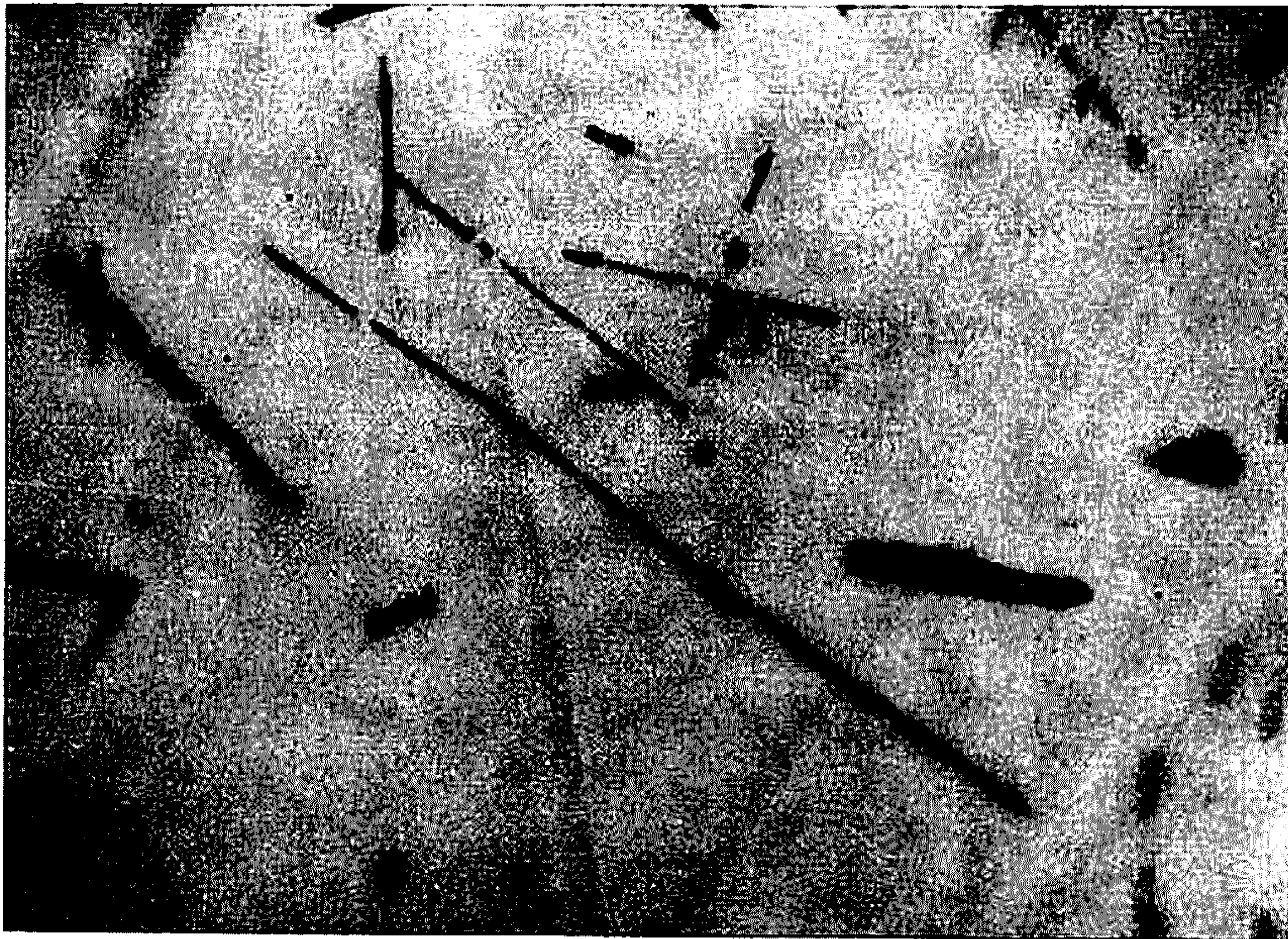
(*b*)

Fig. 1.

(*a*) Micrographie électronique.

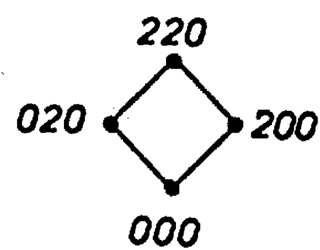
(*b*) Diagramme de microdiffraction obtenu sur un précipité, interprétation.

Le plomb qui représentait 57,7 % de la masse des précipités initiaux a été remis en solution dans le magnésium. Cette transformation entraîne une importante réduction du volume des constituants hors solution qui se traduit notamment par une fragmentation des particules les plus longues et les plus minces.



(*a*) (G × 15 000.)





Coupe (001) de l'hydrure de zirconium ε.

(*b*)

Fig. 2.

(*a*) Micrographie électronique après hydrogénation.

(*b*) Diagramme de microdiffraction obtenu sur un précipité, interprétation.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) D. Whitwham, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 57, n° 1, 1960, p. 1-15.

(2) J. E. Harris, P. G. Partridge, W. T. Eeles et G. K. Rickards, *Journal des Matériaux nucléaires*, 9, n° 3, 1963, p. 339-347.

(*S. I. C. N., Laboratoires de Veurey, 38-Veurey-Voroize, Isère et C. E. A., Service de Recherches métallurgiques appliquées, C. E. N. de Saclay, 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Constitution chimique et mouillabilité de feuilles minces de polyéthylène oxydé en surface* ([1]). Note ([*]) de M. ADAM BASZKIN et Mme LISBETH TER MINASSIAN-SARAGA, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit une méthode d'oxydation superficielle contrôlée du polyéthylène et une méthode de dosage radiochimique des sites hydrophiles créés.

Une relation simple existe entre la densité superficielle de ces sites et l'adhésivité du polymère.

La modification de la mouillabilité du polyéthylène et d'autres polymères, par divers traitements chimiques des surfaces (oxydation [(2) à (5)], sulfonation (6), greffage [(7), (8)[, etc.) a déjà été signalée.

Nous étudions, d'une part, la constitution chimique superficielle obtenue par l'oxydation en surface d'un polyéthylène et, d'autre part, la mouillabilité de ce dernier. Enfin nous établissons une relation entre ces deux propriétés superficielles.

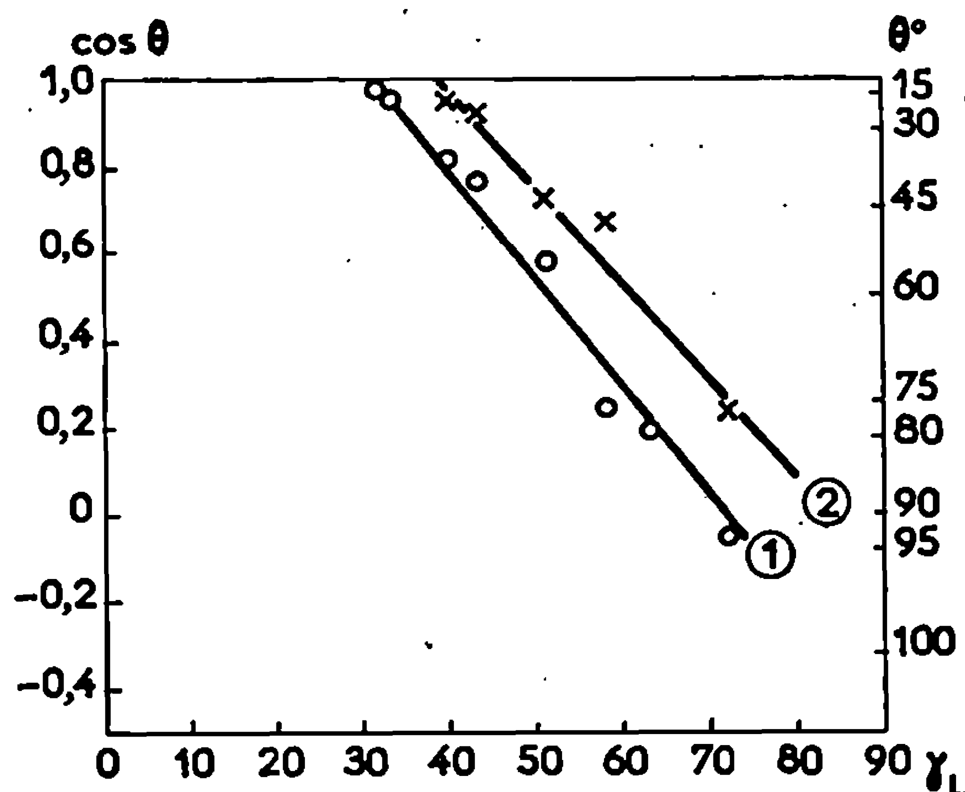


Fig. 1. — Angle de raccordement θ et cos θ en fonction de la tension superficielle γ_L des liquides de référence. (1) polyéthylène brut; (2) polyéthylène oxydé (9,09 % $KClO_3$ dans H_2SO_4; 30 s; 20°C).

EXPÉRIMENTATION ET RÉSULTATS. — Pour notre recherche, nous avons choisi les films de polyéthylène « Cryovac L Film » de la Société Grace. L'épaisseur de ces films est de 19 μ et leur densité est de 0,92 g/cm³ (à 23°C). Ils sont transparents et brillants.

Les échantillons de 7,07 cm² sont nettoyés à l'acétone pendant 30 mn et séchés. On détermine leur mouillabilité par la mesure de l'angle de

raccordement solide liquide [9] pour différents liquides organiques de référence.

Un dispositif de mesure de l'angle de raccordement a été conçu et mis au point. Il comporte quatre parties distinctes : une microburette à piston de mercure, une chambre noire renfermant un porte-échantillon, une source de lumière et un viseur à tête goniométrique.

La mesure de l'angle de raccordement est effectuée à 1° près. On mesure les angles de raccordement d'avancée et de recul. Les divers liquides organiques de référence (à différentes tensions superficielles) sont des produits purs pour analyse fournis par « Merck » ou « Fluka ».

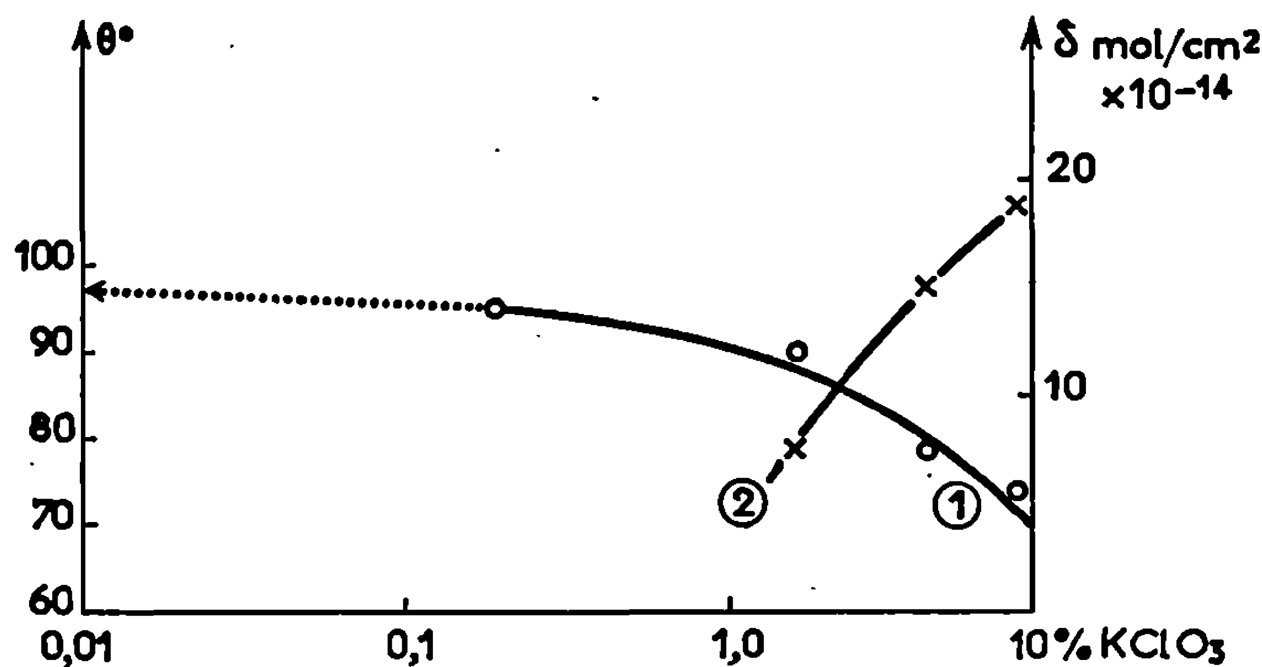


Fig. 2. — Angle de raccordement θ et densité superficielle δ des sites hydrophiles en fonction de la composition du mélange oxydant; 20°C; 30 s.

L'oxydation du polyéthylène est obtenue par immersion des échantillons dans des mélanges ($H_2SO_4 + KClO_3$) dans des conditions de température et composition connues, pendant des temps déterminés. Différents degrés d'oxydation étaient obtenus en faisant varier la concentration du milieu oxydant contenant successivement 1,98, 4,76 et 9,09 % de $KClO_3$ en poids.

La figure 1 montre le changement de la tension superficielle critique γ_c [notion introduite par A. Zisman [10]] du polyéthylène : non traité (courbe 1) traité par un mélange oxydant (courbe 2).

Nous trouvons que déjà de très petites quantités de chlorure de potassium peuvent changer fortement la mouillabilité par l'eau du polymère étudié (*fig.* 2, courbe 1). On voit que la tension d'adhésion τ d'un liquide sur polyéthylène, égale $\tau = \gamma_L \cos\theta$ (où γ et θ sont respectivement la tension superficielle d'un liquide et l'angle de raccordement correspondant), peut être modifiée d'une manière contrôlée par oxydation au mélange $KClO_3 + H_2SO_4$. Celui-ci dégage du O_2 et Cl_2 selon l'équation



$$2\,KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O + Cl_2 + 2{,}5\,O_2.$$

La densité superficielle des sites actifs obtenus par l'oxydation des films du polyéthylène est déterminée en mesurant l'adsorption d'ions minéraux radioactifs (^{45}Ca) à la surface de la feuille de polymère traitée. Cette technique élaborée au laboratoire ([11]) permet la mesure de la radioactivité β détectée au-dessus de ces interfaces. La figure 3 représente le dispositif

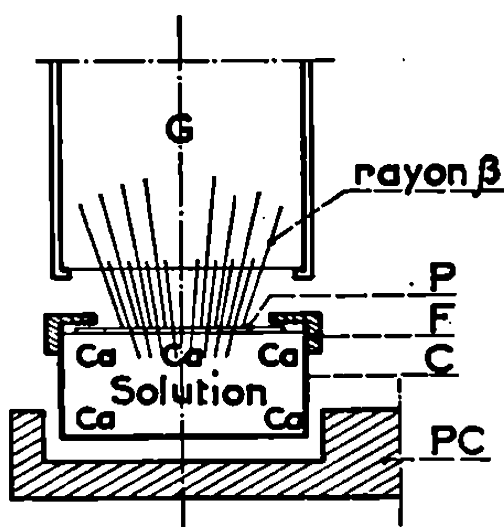


Fig. 3. — Dispositif pour le dosage radiochimique des sites hydrophiles : G, compteur Geiger; P, échantillon du polymère; F, cache en téflon; C, cristallisoir; PC, porte cristallisoir; Ca, ions ^{45}Ca.

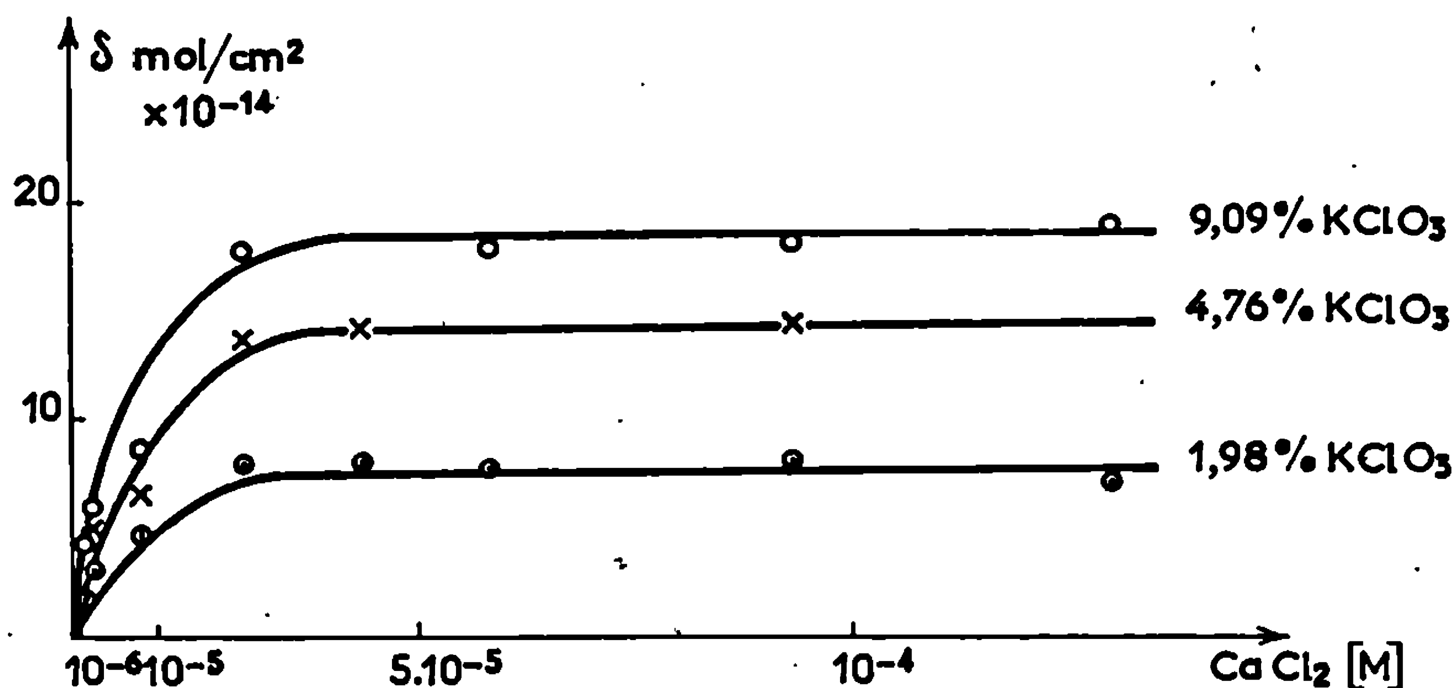


Fig. 4. — Isothermes d'adsorption de ^{45}Ca à l'interface solution-polyéthylène oxydé. δ, densité superficielle des ions ^{45}Ca en fonction de la concentration du $CaCl_2$ en solution. Trois mélanges oxydants; 20°C; 30 s.

expérimental. Le détecteur du rayonnement β du ^{45}Ca est un tube Geiger à fenêtre mince type cloche. Les feuilles de polymère traitées sont déposées à la surface de solutions aqueuses de $^{45}CaCl_2$. Les ions ^{45}Ca s'adsorbent à l'interface feuille de PE/solution. La figure 4 présente des courbes d'adsorption pour des échantillons à divers degrés d'oxydation. L'adsorption des ions Ca^{2+} par des films de polyéthylène traité au H_2SO_4 concentré seul est négligeable. Il ressort des isothermes d'adsorption qu'un palier, correspondant à une saturation des films par des ions Ca^{2+}, se situe à partir d'une concentration du $CaCl_2$ en solution — 3.10^{-5} M.

Enfin, à partir de ces isothermes, on peut calculer la densité superficielle des sites du PE qui adsorbent des ions Ca. Celle-ci varie avec le taux d'oxydation (*fig.* 4).

DISCUSSION ET CONCLUSION. — Les figures 1 et 2 montrent l'effet de l'oxydation du polyéthylène sur la mouillabilité de ce dernier. Sa tension superficielle critique est, dans le cas particulier de la figure 1, augmentée de 8 dynes/cm, c'est-à-dire que son adhésivité est améliorée.

Les raisons chimiques de cette amélioration peuvent être imputées à la création des sites oxydés hydrophiles-adhésifs à la surface du polymère. La courbe 2 de la figure 2 montre que le taux de ces sites dépend de la puissance du mélange oxydant utilisé. La courbe 1 de la même figure démontre la variation correspondante de l'angle de raccordement θ pour l'eau.

A partir des valeurs de θ on calcule l'énergie libre d'adhésion ([12]) $W_A = \gamma_L(\cos\theta + 1)$ ([9]). On trouve que l'énergie libre d'adhésion du polymère non traité est égale à 67,6 erg/cm^2. Elle augmente linéairement avec la densité superficielle δ des sites hydrophiles.

Le coefficient $(\Delta W_A/\Delta\,\delta)$ est égal à $1{,}2.10^{-13}$ erg/site ou 830 cal/molesite. Il mesure l'amélioration de l'adhésivité du polyéthylène à l'eau (notre liquide de référence) apportée par chaque site hydrophile créé à *la surface du polymère.*

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) Ce travail a fait l'objet d'un contrat de la D.G.R.S.T.

(2) A. J. G. ALLAN, *J. Polymer Sc.*, 38, 1959, p. 297.

(3) B. G. ARISTOV, I. YU BABKIN, F. K. BORISOVA, A. V. KISELEV et A. YA KOROLEV, *Izv. A. N. S. S. S. R., Otd. Khim.*, 1963, p. 1017.

(4) A. A. BERLIN, S. F. BULACHEVA et YU L. MOROZOV, *Plasticheskie massy*, 10, 1962, p. 3.

(5) F. K. BORISOVA, A. V. KISELEV, A. YA KOROLEV, V. I. LYGIN et I. N. SOLOMONOVA, *Kolloidnyi Zhurnal*, 28, 1966, p. 792.

(6) T. TSUNODA, T. SEIMIYE et T. SASAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1570.

(7) G. JOB et P. LEBEL, *J. Polymer Sc.*, C 4, 1963, p. 631.

(8) P. SEIDLER, *Thèse* présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1964.

(9) N. K. ADAM, *Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford University Press, 1941.

(10) H. W. FOX et W. A. ZISMAN, *J. Colloid Sc.*, 7, 1952, p. 428.

(11) M. DE HEAULME, Y. HENDRIKX, A. LUZZATI et L. TER MINASSIAN-SARAGA, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1363.

(12) W_A est le travail isotherme de séparation à l'infini du solide et du liquide, par unité d'interface.

(*Physicochimie des Surfaces*
et des Membranes,
Faculté de Médecine,
45, *rue des Saints-Pères,* 75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Formation de copolymères séquencés par réaction en solution entre un polyester et un polyamide.* Note (*) de M. Bruno Jasse, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des propriétés physiques et structurales des produits obtenus par réaction en solution entre un polyester et un polyamide met en évidence la formation de copolymères séquencés.

Les réactions de réarrangements entre homopolycondensats conduisant à des copolymères ont fait l'objet de plusieurs études. De nombreux auteurs les ont mise en évidence dans le cas de mélanges de polyamides de types différents [1].

Dans le cas des polyesters, le chauffage prolongé d'un mélange de deux homopolymères différents conduit également à un copolymère statistique identique à celui préparé par fusion des monomères [2].

En chauffant à haute température un mélange de polyester et de polyamide, Korshak et coll. [3] ont obtenu des copolymères séquencés pour des durées de réaction courtes, puis des copolymères statistiques.

Nous avons étudié le cas d'un polyester, le polyundécanoate, et d'un polyamide, le polyundécanamide. De fait, les deux homopolymères ne sont pas miscibles à l'état fondu. L'action de l'un des monomères sur l'autre homopolymère conduit à un copolycondensat dont la zone de fusion tend rapidement vers celle du copolymère statistique de même composition [4].

Par suite de la non-miscibilité des homopolymères, nous avons opéré en solution. Le tableau résume les résultats obtenus dans plusieurs solvants et à différentes températures.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : solvant, 25 ml; polyundécanamide $\overline{DP} = 96$: 1 g; polyundécanoate $\overline{DP} = 43$: 1 g.

La réaction est effectuée sous courant d'azote avec un débit de 100 ml/mn. Le produit réactionnel brut est extrait par du benzène et du chloroforme.

Nous voyons que les fractions solubles dans le benzène contiennent peu ou pas de fonctions amide, et représentent dans la plupart des cas un tiers des produits obtenus. Les fractions solubles dans le chloroforme en possèdent une quantité plus importante mais représentent un pourcentage faible.

Les fractions insolubles dans le chloroforme sont des copolymères possédant de 60 à 70 % de fonctions amide.

Dans deux solvants possibles du polyamide, l'*o*-dichlorobenzène et le 1.2.4-trichlorobenzène, une grande partie du polymère n'est pas dissoute, et il ne se produit pratiquement pas de réarrangement.

TABLEAU

Composition et températures de fusion des différents polymères obtenus par fractionnement après réarrangement.

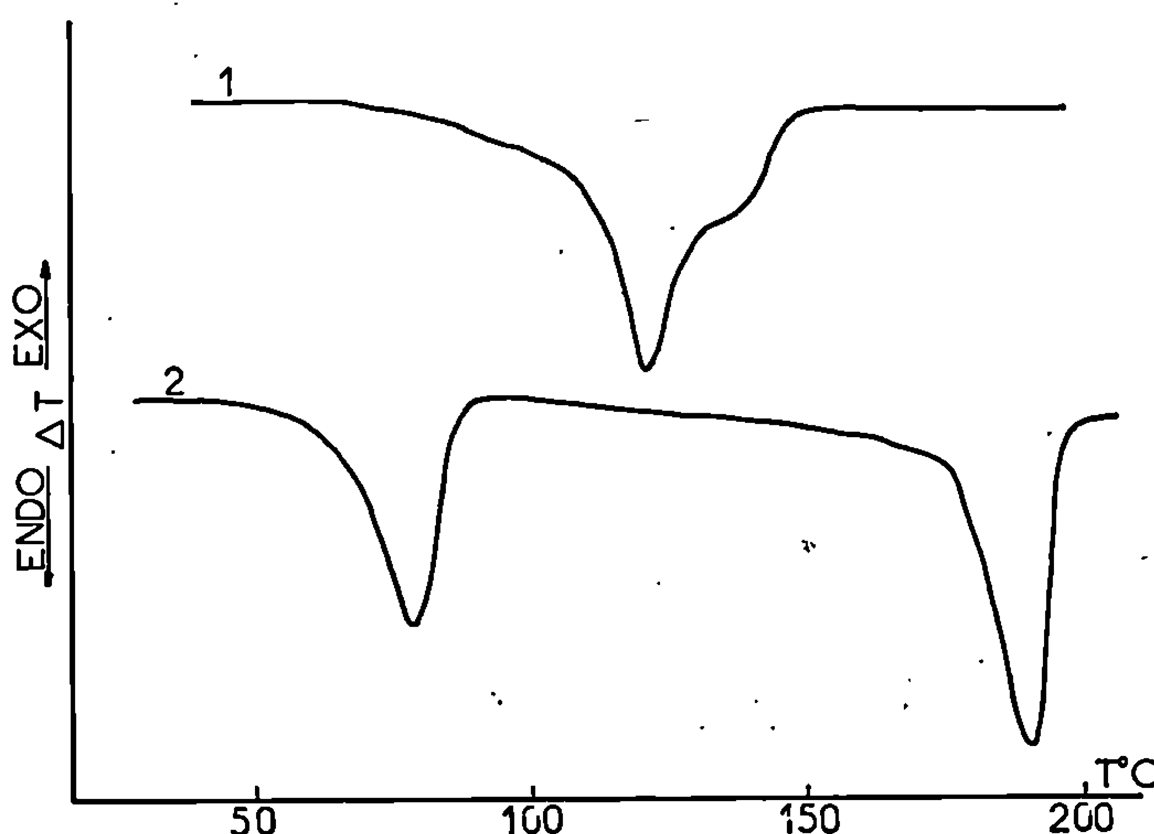
Solvant.	Température de réaction (°C).	Fractions. Soluble benzène. Poids (%).	F (°C) A. T. D.	% amide. I. R.	% amide. Anal.	Soluble chloroforme. Poids (%).	F (°C) A. T. D.	% amide. I. R.	% amide. Anal.	Insoluble chloroforme. Poids (%).	F (°C). A. T. D.	% amide anal.
o-dichlorobenzène	176	50	88	–	Absence ou traces	–	–	–	–	50	191	95
m-crésol	175	40	86	0	4	–	–	–	–	60	82–195	70
	184	30	91	0	Absence ou traces	2	85–178	57	–	68	81–193	70
	192	34	90	6	9	1	85–174	70	–	65	81–193	65
1.2.4-trichlorobenzène	192	48	93	–	4	–	–	–	–	52	191	92
Diméthyl-3.4 phénol	202	34	86–157	12	12	11	78–166	48	50	55	78–188	60

Un accroissement de la température augmente la vitesse de la réaction au sein du diméthyl-3.4 phénol et conduit à la présence de polymères séquencés dans les trois fractions isolées.

Caractérisation des polymères obtenus. — La composition des différentes fractions a été établie par détermination du taux d'azote et, pour les copolycondensats solubles, par spectrographie infrarouge.

La structure en séquences des composés riches en aminoacide a été mise en évidence par analyse thermique différentielle et par diffraction des rayons X.

Spectrographie infrarouge. — Les mesures ont été effectuées en solution dans le chloroforme, à une concentration de 10^{-2} motif monomère



Courbes d'analyse thermique différentielle de copolyesteramides.
1. Copolymère statistique contenant 50 % d'aminoacide.
2. Copolymère séquencé contenant 60 % d'aminoacide.

par litre. L'étalonnage a été effectué à l'aide du polyundécanoate, et du N-méthylformamide comme modèle du polyundécanamide. L'éloignement des fonctions amide dans le polymère justifie cette approximation.

Analyse thermique différentielle. — Les zones de fusion des copolymères ont été déterminées par analyse thermique différentielle. La figure montre les résultats obtenus pour un copolymère statistique préparé par fusion des deux monomères, et pour un copolymère séquencé préparé par réarrangements en solution. Ce dernier présente les deux zones de fusion correspondant aux deux homopolymères. Ce comportement est caractéristique d'une structure séquencée ([5]).

Diffraction des rayons X. — Les clichés de diffraction de rayons X des fractions riches en aminoacide mettent en évidence l'existence des deux

réseaux cristallins, correspondant au polyester et au polyamide, ce qui confirme la formation de copolymères séquencés. En effet, les copolymères statistiques de même composition (60 % d'aminoacide) ne possèdent que la structure cristalline du polyamide (6).

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) V. V. Korshak et T. M. Frunze, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 97, 1954, p. 675; *Izvest Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk*, 1955, p. 563; C. W. Ayers, *J. Appl. Chem.* (London), 4, 1954, p. 444; L. F. Beste et R. C. Houtz, *J. Polym. Sci.*, 8, 1952, p. 395; B. Lauth, *Thèse*, Paris, 1965.

(2) D. H. Coffey et T. J. Meyrick, *Proc. Rubber Technol. Conf.*, London, 1954, p. 170.

(3) V. V. Korshak, S. V. Vinogradov, M. M. Tepliakov et A. D. Maksimov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved Khim. Khim. Tekhnol.*, 10, (6), 1967, p. 688.

(4) G. Champetier et B. Jasse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1634.

(5) C. Noel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3733.

(6) B. Jasse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1642.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de nouvelles phases non stœchiométriques de type pyrochlore* $Tl_x(W_{1-x}Nb_x)O_3$ *et* $Tl_x(W_{1-x}Ta_x)O_3$. Note (*) de MM. CLAUDE MICHEL et BERNARD RAVEAU, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action directe des oxydes $TlMO_3$ (M = Ta, Nb) et WO_3 deux nouvelles phases non stœchiométriques de type pyrochlore $Tl_x(W_{1-x}M_x)O_3$ ($0{,}50 \leq x \leq 0{,}70$) ont été isolées et étudiées par diffraction X. L'étude de leur stabilité thermique montre l'existence de phases de type pyrochlore déficitaires en oxyde Tl_2O. Leur grande réactivité en particulier celle du composé limite $Tl_{0,70}(W_{0,30}Nb_{0,70})O_3$ qui par simple broyage avec NaCl réagit pour donner TlCl les rapproche des composés $K_x(W_{1-x}M_x)O_3$ de type pyrochlore qui s'hydratent à l'air dès la température ordinaire.

L'obtention de composés non stœchiométriques $Tl_x(W_{1-x}M_x)O_3$ [1] isotypiques des bronzes de tungstène hexagonaux K_xWO_3 et dans lesquels le métal M est, soit le tantale, soit le niobium, met en évidence la grande analogie du comportement des systèmes KMO_3-WO_3 [2] et $TlMO_3$-WO_3. Il nous a semblé intéressant de chercher à préparer des composés plus riches en thallium de formule générale $K_x(W_{1-x}M_x)O_3$ avec $x > 0{,}33$ dont une composition $TlNbWO_6$ de type pyrochlore a été décrite par D. Babel, A. Pausewang et W. Viebann [3].

Le mode opératoire est le suivant : les mélanges d'oxydes $TlMO_3$ (M = Ta, Nb) et WO_3 sont intimement broyés dans un mortier d'agate puis chauffés à l'air en creuset de platine ou en nacelle à une température de 580°C pendant plusieurs heures. A cette température les composés se forment mais sont mal cristallisés et il est nécessaire de les porter à plus haute température pendant un temps assez court (environ 2 h) afin d'éviter un départ important d'oxyde Tl_2O : 700-750°C dans le cas du système $TlNbO_3$-WO_3 et 850°C pour le système $TlTaO_3$-WO_3. Cependant même dans ces conditions on observe un léger départ d'oxyde Tl_2O. La perte de masse est de l'ordre de 2 à 3 % en poids par rapport à la quantité d'oxyde $TlMO_3$ utilisée initialement. Afin de compenser cette perte on ajoute aux produits formés la quantité de carbonate de thallium nécessaire et l'on porte le mélange à 540°C pendant 24 h. Plusieurs broyages sont effectués au cours du recuit afin d'assurer une réaction totale. Il y a conservation rigoureuse de la masse au départ de CO_2 près. Les produits de la réaction sont analysés par diffraction X par diagramme de poudre Seeman-Bohlin.

Deux nouvelles phases non stœchiométriques $Tl_x(W_{1-x}Ta_x)O_3$ et $Tl_x(W_{1-x}Nb_x)O_3$ ont été isolées et identifiées dont les domaines d'homogénéité sont les suivants :

$0{,}50 \leq x \leq 0{,}70$ pour $Tl_x(Nb_xW_{1-x})O_3$ (à 700-750°C),
$0{,}50 \leq x \leq 0{,}70$ pour $Tl_x(Ta_xW_{1-x})O_3$ (à 850°C).

Ces composés se présentent sous la forme d'une poudre bien cristallisée dont la couleur évolue du blanc au jaune orangé lorsque la teneur en thallium augmente.

Nous n'avons pu obtenir de monocristaux suffisamment développés. Cependant, les diagrammes de poudre de ces phases sont très voisins dans le cas du tantale et du niobium et isotypes des composés de type pyrochlore, ce qui nous a permis de les indexer dans le système cubique avec pour paramètres :

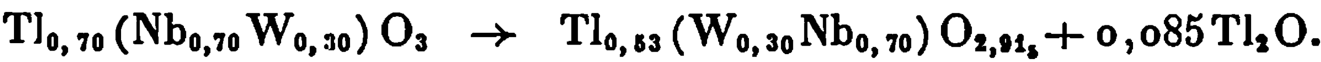
$a = 10{,}33_2$ Å pour $Tl_{0,50}(W_{0,50}Ta_{0,50})O_3$,
$a = 10{,}50$ » » $Tl_{0,70}(W_{0,30}Ta_{0,70})O_3$,
$a = 10{,}35$ » » $Tl_{0,50}(W_{0,50}Nb_{0,50})O_3$,
$a = 10{,}51$ » » $Tl_{0,70}(W_{0,30}Nb_{0,70})O_3$.

Les distances interréticulaires de ces phases sont données dans le tableau pour les compositions $Tl_{0,50}(W_{0,50}M_{0,50})O_3$, elles varient de façon continue dans tout le domaine d'homogénéité.

TABLEAU.

$Tl_{0,50}(W_{0,50}Ta_{0,50})O_3$.				$Tl_{0,50}(W_{0,50}Nb_{0,50})O_3$.			
d_{obs}.	I.	h k l.	d_{calc}.	d_{obs}.	I.	h k l.	d_{calc}.
5,972	m	1 1 1	5,965	5,973	m	1 1 1	5,976
3,653	mF	2 2 0	3,653	3,660	mF	2 2 0	3,660
3,116	TF	3 1 1	3,115	3,120	TF	3 1 1	3,120
2,984	F	2 2 2	2,983	2,990	F	2 2 2	2,988
2,583	m (—)	4 0 0	2,583	2,586	f	4 0 0	2,587
2,373	f	3 3 1	2,370	2,376	f	3 3 1	2,374
—	—	—	—	2,316	tf	4 2 0	2,314
2,109	f	4 2 2	2,109	2,113	m (—)	4 2 2	2,113
1,988	F	{ 5 1 1 / 3 3 3 }	1,988	1,991	F	{ 5 1 1 / 3 3 3 }	1,992
1,827	F	4 4 0	1,826	1,828	F	4 4 0	1,830
1,746	m (+)	5 3 1	1,746	1,748	m (+)	5 3 1	1,749
—	—	—	—	1,724	tf	6 0 0	1,725
1,635	f	6 2 0	1,634	1,635	f	6 2 0	1,636
1,576	m (+)	5 3 3	1,576	1,577	m (+)	5 3 3	1,579
1,558	mF	6 2 2	1,558	1,558	m (+)	6 2 2	1,560
1,492	m (—)	4 4 4	1,491	1,494	m (—)	4 4 4	1,494
1,447	m	{ 7 1 1 / 5 5 1 }	1,446	1,448	m	{ 7 1 1 / 5 5 1 }	1,449
—	—	—	—	1,383	f	6 4 2	1,383
1,344	m (+)	{ 7 3 1 / 5 5 3 }	1,345	1,345	m (+)	{ 7 3 1 / 5 5 3 }	1,347

Il est intéressant de remarquer que la stabilité thermique de ces composés décroît lorsque la teneur en thallium augmente. Ainsi par exemple, par chauffage prolongé du composé limite $Tl_{0,70}(Nb_{0,70}W_{0,30})O_3$ à 750°C pendant 8 jours, une nouvelle phase de type pyrochlore est obtenue par départ d'oxyde Tl_2O suivant la réaction



$$Tl_{0,70}(Nb_{0,70}W_{0,30})O_3 \rightarrow Tl_{0,53}(W_{0,30}Nb_{0,70})O_{2,91_5} + 0{,}085\,Tl_2O.$$

La maille cubique de ce composé a pour paramètre : $a = 10{,}44$ Å. Enfin, ces composés se caractérisent par leur très grande réactivité, en particulier pour les fortes teneurs en thallium. Ainsi par exemple, par simple broyage en mortier d'agate du composé limite $Tl_{0,70}(Nb_{0,70}W_{0,30})O_3$ avec le chlorure de sodium il y a substitution du thallium par le sodium et formation de chlorure de thallium, empêchant toute utilisation de Na Cl comme étalon interne pour la mesure des paramètres à partir du cliché de poudre. L'obtention de composés $Tl_x(W_{1-x}M_x)O_3$ isotypiques des composés $K_x(W_{1-x}M_x)O_3$ ([4]) de type pyrochlore dont le domaine d'homogénéité est cependant plus étroit, $0{,}50 \leq x \leq 0{,}55$ ainsi que leur très grande réactivité confirme l'analogie des systèmes KMO_3-WO_3 et $TlMO_3$-WO_3. En effet, les composés $K_{0,50}(Nb_{0,50}W_{0,50})O_3$ et $K_{0,50}(Ta_{0,50}W_{0,50})O_3$ dont les paramètres sont respectivement $a = 10{,}33$ et 10,31 Å s'hydratent à l'air à température ordinaire pour donner les composés $KNbWO_6, H_2O$ et $KTaWO_6, H_2O$ dont les paramètres sont très voisins de ceux des composés limites du thallium $Tl_{0,70}(M_{0,70}W_{0,30})O_3$.

Cette étude montre en accord avec les résultats obtenus par A. Babel, A. Pausewang et W. Viebann ([3]) dans le cas des halogénures, oxydes et oxyhalogénures AB_2X_6 que le septième oxygène des pyrochlores classiques $A_2B_2O_7$ n'est pas indispensable à la stabilité du réseau d'octaèdres BO_6. La très grande réactivité de ces composés laisse prévoir des propriétés d'échanges d'ions intéressantes. Une étude de réactions d'échange entre les composés $Tl_x(W_{1-x}M_x)O_3$ de type pyrochlore et les halogénures alcalins est actuellement en cours.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

([1]) A. Deschanvres, C. Michel et B. Raveau, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([2]) A. Deschanvres, M. Frey, B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1968, p. 3519.
([3]) D. Babel, A. Pausewang et W. Viebahn, *Z. Naturforschung*, 22, 1967, p. 1219.
([4]) B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 540.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle,*
Faculté des Sciences,
esplanade de la Paix, 14-*Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles familles de composés formés par les sulfures des terres rares avec le sulfure de germanium ou le sulfure de silicium.* Note (*) de Mlle **Annick Michelet** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et identification des trois familles $L_6Ge_{2,5}S_{14}$ (L = Ce à Ho et Y), $L_6Ge_3S_{14}$ (L = La à Sm) et $L_6Si_{2,5}S_{14}$ (L = Gd, Tb, Dy, Y). Leurs diagrammes de rayons X sont isotypes de celui de $L_6Al_{10/3}S_{14}$ et s'interprètent dans un réseau hexagonal; chaque maille contient une masse formulaire.

A côté d'une première famille de composés de formule générale $L_4Ge_3S_{12}$, précédemment décrite [1], nous avons mis en évidence dans les systèmes formés entre les sulfures L_2S_3 des terres rares et le sulfure de germanium GeS_2, une seconde famille de formule générale $L_6Ge_{2,5}S_{14}$. Celle-ci est observée du cérium à l'holmium et avec l'yttrium, tandis que la première l'est du lanthane au gadolinium.

Tous ces composés sont préparés en ampoules scellées, en chauffant un mélange convenable de sulfure de terre rare L_2S_3, de germanium et de soufre, de façon progressive : 2 jours à 500°C, 2 jours à 800°C et finalement 2 h à 1050-1100°C. Les produits sont obtenus sous une forme bien cristallisée, et sont bien homogènes lorsque l'ampoule est chauffée de façon uniforme.

Ces composés se caractérisent par des diagrammes de Debye et Scherrer du même type, interprétables dans un réseau hexagonal dont les paramètres sont donnés ci-après. Lorsque les proportions relatives de GeS_2 et de L_2S_3 changent, les paramètres restent constants, et la composition de ces produits paraît bien définie.

Les proportions relatives des deux sulfures combinés ont été évaluées à l'aide du dérivé du sulfure de gadolinium; celui-ci ne forme pas d'autre combinaison avec GeS_2 et on ne risque donc pas d'interférence entre composés voisins. Nous avons soumis à l'analyse thermogravimétrique [2] sous vide un produit contenant du sulfure de germanium en excès, avec une vitesse de chauffage de 300°C/h. On note tout d'abord le départ de GeS_2 en excès (qui se fait dès 350°C), puis un palier net entre 650 et 700°C correspondant au composé intermédiaire et enfin un nouveau départ de GeS_2 se poursuivant rapidement jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un résidu de Gd_2S_3 pur (à partir de 800°C environ). On déduit des variations de poids que le rapport moléculaire de Gd_2S_3 à GeS_2 est de 1,205. Un tel rapport ne peut s'interpréter dans une formule chimique simple, et nous n'avons pas immédiatement compris sa relation avec le réseau cristallin.

Or, parallèlement à ces recherches, était effectuée dans nos laboratoires l'étude de la structure cristalline du sulfure double de cérium et d'aluminium,

de formule $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ [2], et qui présente la particularité d'être isotype des composés décrits dans cette Note, bien que leurs formules soient différentes. Ce sulfure double se rattache en réalité à la formule cristallographique $L_6B_2C_2S_{14}$, définie par l'occupation complète des sites atomiques de la maille telle qu'on l'observe par exemple dans les composés $L_6Cu_2Si_2S_{14}$ [3]. Les deux sites B, octaédriques, sont partiellement occupés par 4/3 d'atome d'aluminium distribués de façon désordonnée, et les deux sites C, tétraédriques, sont occupés par deux atomes d'aluminium. En étendant cette structure aux dérivés du germanium, nous aboutissons à la composition $L_6Ge_{2,5}S_{14}$ dans laquelle les valences 3 des terres rares et 4 du germanium sont satisfaites, et qui se trouve exactement en accord avec l'analyse thermogravimétrique et les déterminations densimétriques (pour $Dy_6Ge_{2,5}S_{14}$, $d_{\text{calculée}} = 5{,}59\ g/cm^3$; $d_{\text{mesurée}} = 5{,}54\ g/cm^3$). Nous admettons alors que deux des atomes de germanium occupent les deux sites C, tandis que 0,5 atome de germanium prend place de façon désordonnée sur les deux sites B. On peut penser que, comme avec l'aluminium, les sites B sont occupés de façon dissymétrique : les atomes en se déplaçant le long de l'axe sénaire, se rapprochent de trois des atomes de soufre et trois des liaisons Ge—S deviennent plus courtes que les trois autres. Nous vérifions actuellement cette hypothèse à l'aide d'un monocristal de $Dy_6Ge_{2,5}S_{14}$.

Le sulfure de silicium se combine avec les sulfures des terres rares en donnant des composés de même formule générale $L_6Si_{2,5}S_{14}$ et isotypes des précédents. On ne les observe qu'avec quelques éléments de la seconde moitié de la famille : gadolinium, terbium, dysprosium et avec l'yttrium.

Dans chaque famille de composé, la paramètre a décroît de façon linéaire en fonction du rayon de la terre rare, tandis que le paramètre c reste constant. En comparant, par contre, le composé $L_6Si_{2,5}S_{14}$ au composé $L_6Ge_{2,5}S_{14}$ d'un même élément des terres rares on note que le paramètre a du premier est légèrement supérieur à celui du second, tandis qu'au contraire son paramètre c est très fortement inférieur à celui du second.

Puisque les tétraèdres SiS_4 et GeS_4 ont leur axe ternaire parallèle à l'axe Oz, la grandeur du paramètre c est en relation directe avec leur dimension. On en déduit que les tétraèdres SiS_4 sont nettement plus petits que les tétraèdres GeS_4, probablement en raison de leur caractère nettement plus covalent. Mais cette contraction du paramètre c entraîne une légère dilatation du paramètre a par le fait que les autres atomes de soufre et les terres rares, disposant d'un espace plus réduit suivant la hauteur de la maille, tendent à s'étaler pour pouvoir se loger.

Cette différence de dimensions entre les tétraèdres SiS_4 et GeS_4, et, probablement aussi, une aptitude à la déformation relativement grande des tétraèdres GeS_4, font que les dérivés du silicium ne s'observent qu'avec un nombre limité d'éléments des terres rares de rayons assez faibles, tandis que les dérivés du germanium peuvent s'accommoder des terres

rares de plus grande dimension (sans aller cependant jusqu'au lanthane dont le rayon est probablement trop grand).

A côté de la série $L_6Ge_{2,5}S_{14}$ existe une seconde série, dont la teneur en germanium est plus élevée, de formule générale $L_6Ge_3S_{14}$. Nous l'avons obtenue avec les premiers lanthanides, jusqu'au samarium inclus, et en particulier avec le lanthane pour lequel nous ne connaissons pas de représentant dans la première série. Les diagrammes de rayons X des composés $L_6Ge_3S_{14}$ conservent le type hexagonal des composés $L_6Ge_{2,5}S_{14}$. Il faut donc admettre que l'un des atomes de germanium est divalent (afin d'assurer l'équilibre des charges électriques) et que celui-ci occupe à demi les sites octaédriques B, comme on l'observe pour le manganèse dans les composés isotypes de même formule générale $L_6MnGe_2S_{14}$, que nous décrirons prochainement. Pour un même élément L, en comparant $L_6Ge_{2,5}S_{14}$ à $L_6Ge_3S_{14}$, la maille augmente légèrement de volume, en rapport avec une légère dilatation du paramètre *a* et une faible contraction du paramètre *c* (entraînant une nette diminution du rapport *c*/*a*).

TABLEAU.

Paramètres des mailles hexagonales.

	a (Å).	*c* (Å).	$\frac{c}{a}$.	*d* (g/cm³).
	$L_6Si_{2,5}S_{14}$.			
Gd	9,87	5,71	0,578	5,04
Tb	9,82	5,70	0,580	5,14
Dy	9,75	5,70	0,584	5,28
Y	9,75	5,70	0,585	3,73
	$L_6Ge_{2,5}S_{14}$.			
Ce	10,22	5,83	0,570	4,63
Pr	10,13	5,82	0,575	4,74
Nd	10,05	5,82	0,579	4,89
Sm	9,94	5,82	0,585	5,12
Gd	9,84	5,82	0,591	5,36
Tb	9,79	5,82	0,594	5,45
Dy	9,73	5,82	0,599	5,59
Ho	9,69	5,83	0,601	5,68
Y	9,73	5,82	0,599	4,04
	$L_6Ge_3S_{14}$.			
La	10,38	5,81	0,559	4,60
Ce	10,30	5,80	0,563	4,70
Pr	10,19	5,76	0,565	4,85
Nd	10,18	5,76	0,567	4,91
Sm	10,03	5,74	0,572	–

Étant donné l'identité structurale des composés $L_6Ge_{2,5}S_{14}$ et $L_6Ge_3S_{14}$, on peut s'attendre à l'existence d'une solution solide continue entre ces deux extrêmes. Bien que la réalisation de termes intermédiaires présente

quelques difficultés, nous avons pu obtenir, dans le cas du système $Nd_6Ge_3S_{14}$—$Nd_6Ge_{2,5}S_{14}$, des composés intermédiaires qui montrent une évolution régulière des paramètres.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) A. Michelet, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 753.

(2) D. de Saint-Giniez, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.

(3) M. Guittard, M. Julien-Pouzol, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 767.

(4) Les déterminations thermogravimétriques ont été effectuées par M. Gorochov.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S., Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermique du nitrate mercurique monohydraté et de la formation de plusieurs nitrates basiques.* Note (*) de M. **Eugène Becker**, présentée par M. Georges Chaudron.

Application des techniques de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle à l'étude de l'évolution thermique du nitrate $Hg(NO_3)_2H_2O$. Préparation par voie sèche des nitrates $Hg_2O(NO_3)_2.3H_2O$, $Hg(OH)(NO_3)$, $Hg_3O_2(NO_3)_2$. Isolement du nouveau sel basique $Hg_2O(NO_3)_2$.

Jusqu'ici les différentes préparations des nitrates basiques avaient principalement été effectuées en solution aqueuse ([1]) et l'hydrolyse avait été étudiée simultanément. Cependant les thermolyses et les préparations en découlant n'ont fait l'objet que d'études accessoires [([2]), ([3]), ([4])]. Nous avons donc entrepris l'étude de la thermolyse du nitrate mercurique monohydraté $Hg(NO_3)_2H_2O$, ainsi que celle de ses produits de dégradation.

Nous avons employé les techniques suivantes :

Thermogravimétrie. — Nous avons opéré sur des thermobalances « Adamel » avec des prises d'essai de 100 à 300 mg et des vitesses de chauffe de 0,5 à 5°C/mn. La précision dans la mesure des masses est alors de l'ordre dé 1 %.

Analyse thermique différentielle (A. T. D.). — Les expériences ont été menées sur un appareil « Bureau de liaison », avec des prises d'essai de 2 mg et des vitesses d'échauffement de 1 à 6°C/mn. Les expériences ont été faites dans l'air, l'azote et le vide.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons opéré sur un spectrographe « Beckman IR 12 » à l'aide de lamelles en silicium, suivant la méthode des poudres.

Analyse des corps. — Le nitrate utilisé provenait des laboratoires « BLB », qualité « pour analyses ». Les formules proposées pour les différents nitrates ont été établies en utilisant les courbes de thermolyse et le palier du nitrate basique $Hg_3O_2(NO_3)_2$ stable de 240 à 330°C suivant les conditions opératoires appliquées. Pour les nitrates basiques, les formules utilisées sont des formules brutes.

Évolution thermique du nitrate mercurique monohydraté $Hg(NO_3)_2H_2O$. — *En régime d'échauffement dynamique :* L'analyse thermique différentielle de ce corps montre une suite d'effets endothermiques qui, à l'aide de la courbe thermogravimétrique, peuvent être interprétés par :

— une capture d'eau atmosphérique jusqu'à 40°, traduite par une dérive endothermique légère;

— une liquéfaction dans son eau de cristallisation à 50°, représentée par un pic endothermique intense, non réversible et de forme variable; on retrouve le même phénomène pour d'autres nitrates, par exemple pour le nitrate de nickel hexahydraté ([7]);

— une décomposition endothermique complexe jusqu'à 210°C, représentée par une suite de pics endothermiques inégaux et non reproductibles, qui aboutit à la formation du nitrate basique nouveau $Hg_2O(NO_3)_2$, instable à cette température et dont nous étudierons la décomposition ci-dessous. L'ébullition du liquide précédemment constitué montre, par thermogravimétrie effectuée sous vide, des décrochements avec perte de poids. Ceci permet de donner une première interprétation des nombreux pics observés. Il est à noter que nous n'observons pas les décompositions proposées par Dylyaeva et coll. ([4]).

En thermostat à différentes températures :

— à la température ambiante et dans l'air, le nitrate mercurique a tendance à se liquéfier par capture d'eau atmosphérique. La liqueur obtenue donne, si nous la chauffons à 40°C, le nitrate mercurique dihydraté $Hg(NO_3)_2.2H_2O$ (ceci montre que le nitrate mercurique ne s'hydrolyse pas instantanément);

— à 40-50°C, le nitrate mercurique monohydraté capte l'eau atmosphérique pour donner, après un délai de 3 à 6 jours, le nitrate basique $Hg_2O(NO_3)_2.3H_2O$;

— à 80°C, le nitrate mercurique monohydraté donne le nitrate basique signalé précédemment $Hg_2O(NO_3)_2$, stable à cette température.

ÉVOLUTION THERMIQUE DES DIFFÉRENTS NITRATES BASIQUES.

$Hg_2O(NO_3)_2.3H_2O$. — Ditten ([5]) avait obtenu ce corps par décomposition de l'octohydrate $Hg(NO_3)_2.8H_2O$. Notre préparation a été faite à partir du monohydrate, comme nous venons de l'indiquer. La décomposition de ce nitrate se fait dès 52°C, par départ d'eau et formation du nitrate anhydre $Hg_2O(NO_3)_2$.

$Hg(OH)(NO_3)$ a été préparé en maintenant durant 5 à 6 jours le nitrate basique précédent $Hg_2O(NO_3)_2.3H_2O$ en présence de silicagel. D'autres préparations avaient été faites pour ce nitrate, mais en solutions aqueuses [([2]), ([6])]. La formule que nous avons adoptée est plus en accord avec les spectres d'absorption que la formule $Hg_2O(NO_3)_2H_2O$ également utilisée. En effet, nous observons une bande pour 3140 cm^{-1} correspondant à la vibration (OH), mais nous ne relevons pas la bande de 1600 cm^{-1} qui permettrait de caractériser la présence d'eau. Bernstein, Pars et Blumenthal ([3]) avaient adopté une conclusion identique, mais leurs enregistrements étaient faussés par les réactions des nitrates sur les supports d'échantillons en bromure de potassium qu'ils avaient utilisés. La décomposition du composé $Hg(OH)(NO_3)$ se fait suivant un pic d'A. T. D. parfaitement symétrique débutant à 86°C pour donner le nitrate $Hg_2O(NO_3)_2$.

$Hg_2O(NO_3)_2$. — Ce nouveau nitrate basique a été préparé suivant les trois modes de décomposition mentionnés, c'est-à-dire à partir des corps : $Hg(NO_3)_2H_2O$, $Hg_2O(NO_3)_2.3H_2O$ et $Hg(OH)(NO_3)$. Sa courbe d'A. T. D. comporte deux pics endothermiques à 55 et à 100°C. Le premier auquel

ne correspond aucune variation de poids représente une transformation isomorphique du nitrate basique correspondant au passage d'une forme « A » à une forme « B ». La forme « B » est en réalité métastable à froid et le fait que nous ayons préparé ce corps à des températures supérieures à celle de sa transformation explique que nous n'observons que la réaction


forme « A » + forme « B » $\rightleftharpoons$ forme « B » — Q.

Ceci justifie que l'intensité du pic d'A. T. D., donc la chaleur de la réaction, soit variable. La non-réversibilité du pic d'A. T. D. est due à la lenteur de la réaction inverse. Le deuxième pic observé à 100°C correspond à la décomposition de ce nitrate $Hg_2O(NO_3)_2$ en $Hg_3O_2(NO_3)_2$.

$Hg_3O_2(NO_3)_2$. — Diverses préparations ont été faites pour ce corps, notamment par déshydratation du nitrate $Hg_3O_2(NO_3)_2H_2O$ à 110°C [(2), (3)]. Nous avons, pour notre part, trouvé une température de début de déshydratation à 100°C. Nous l'avons également préparé par décomposition du nitrate $Hg_2O(NO_3)_2$, qui est toujours apparu comme intermédiaire de la décomposition des nitrates $Hg(NO_3)_2H_2O$, $Hg_2O(NO_3)_2.3H_2O$, Hg $(OH)(NO_3)$. L'évolution thermique de $Hg_3O_2(NO_3)_2$ ne montre qu'une seule réaction qui est sa décomposition en oxyde rouge de mercure débutant à 330°C. L'oxyde rouge HgO se sublime à 420°C dans les conditions opératoires que nous avons appliquées.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) GMELIN, *Hand. Anorg. Chem.*, Quecksilber, 34, Teil B, Lieferung 1, 1965, p. 126-127.

(2) E. MILLON, *Ann. Chim. Phys.*, (3), 18, 1846, p. 333.

(3) R. BERNSTEIN, H. G. PARS et D. C. BLUMENTHAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1579-1583.

(4) N. V. DYLYAEVA, G. E. SHELNINA et D. M. KORF, *Zh. Neorgan. Khim.*, 11, n° 3, 1966, p. 666-668.

(5) DITTEN, *Jahresber. Physik Ver. Frankfurt a. M.*, 1854, p. 336.

(6) A. MAILHE, *Ann. Chim. Phys.*, 27, 1902-1903, p. 362-397.

(7) D. WEIGEL, B. IMELIK et P. LAFFITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 345-349.

(Laboratoire de Recherches microanalytiques,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres de vibration de nouveaux complexes de coordination du molybdène (VI) avec les oxydes de triméthylamine et de triméthylarsine.* Note (*) de MM. **François Choplin**, **Gérard Kaufmann** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs signalent la préparation de deux nouveaux complexes de coordination du dioxydichlorure de molybdène avec les oxydes de triméthylamine et de triméthylarsine. Leurs spectres infrarouge et Raman confirment l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} autour de l'atome de molybdène.

Introduction. — Les diverses études sur les complexes de coordination du dioxydichlorure de molybdène ont surtout envisagé les perturbations du groupement donneur par l'atome accepteur. A part la détermination de la structure d'un composé de formule MoO_2Cl_2, $2(CH_3)_2NCHO$ par diffraction des rayons X ([1]), il apparaît peu d'études concernant l'entourage du molybdène et les modifications apportées au dioxydichlorure lors de la formation de tels composés.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier les spectres de vibration de nouveaux complexes de coordination du dioxydichlorure de molybdène avec l'oxyde de triméthylamine et de triméthylarsine. A partir de ces données, nous envisagerons les différentes configurations possibles autour de l'atome de molybdène.

Partie expérimentale. — Afin d'alléger la suite de l'exposé, nous désignerons l'oxyde de triméthylamine par Me_3NO, et celui de triméthylarsine par Me_3AsO.

Le composé MoO_2Cl_2, $2Me_3AsO$ a été préparé par action d'une solution de MoO_2Cl_2 dans CH_3CN (1,32 g dans 25 ml) sur une solution de Me_3AsO ([3]) dans le même solvant (1,78 g dans 25 ml). L'addition de 200 ml de tétrachlorure de carbone provoque la précipitation d'une poudre blanche, lavée et séchée sous courant d'azote sec. Les dosages (C, H, Cl) conduisent à la formule MoO_2Cl_2, $2Me_3AsO$.

Le composé MoO_2Cl_2, $2Me_3NO$ a été préparé par action d'une suspension du complexe MoO_2Cl_2, $2CH_3CN$ ([2]) dans le chlorure de méthylène (1,24 g dans 25 ml) sur une solution de Me_3NO dans le même solvant (0,69 g dans 55 ml). Le précipité obtenu est séché sous courant d'azote sec. Les dosages de chlore et de molybdène restent systématiquement inférieurs de 2 % à la valeur théorique, mais le rapport Mo/Cl reste égal à 1/2. Ces résultats, avec les dosages de la partie organique (C, H, N) permettent de proposer la formule MoO_2Cl_2, $2Me_3NO$.

$(CH_3)_3AsO$ I. R. (ν cm^{-1}).	$(CH_3)_3AsO$ Raman (ν cm^{-1}).	$2(CH_3)_3AsO, MoO_2Cl_2$ I. R. (ν cm^{-1}).	$2(CH_3)_3AsO, MoO_2Cl_2$ Raman (ν cm^{-1}).	MoO_2Cl_2 Raman (ν cm^{-1}).	Indexation.
–	–	945 tF	960 m	–	ν_s (Mo=O)
930 tF	–	930 épF	–	–	–
–	–	925 tF	–	–	–
–	–	905 épF	910 m	–	ν_{as} (Mo=O)
872 F	868 F	–	–	–	ν (As=O) (A_1)
–	–	–	–	867 tF	ν (Mo—O—Mo)
850 tF	–	862 F	–	–	–
838 tF	–	850 F	–	–	–
–	–	789-798 F	798 tf	–	ν_s (As—O)
786 m	–	–	–	–	–
–	–	–	–	789 tF	ν (Mo—O—Mo)
–	–	763 tF	763 m	–	ν_{as} (As—O)
740 mf	–	–	–	–	–
–	–	698 m	–	–	–
628 tF –	636 F –	ép 665 658 } mF	660 F	–	ν_s (As—C) (A_1)
590 F –	600 tF –	ép 600 588 } m	600 tF	–	ν_{as} (As—C) (E)
–	–	432 tf	–	–	ν (Mo ← O) ?
–	–	412 m	402 f	–	ν (Mo ← O)
–	–	388 m	393 f	400 f	ν (Mo—Cl)
–	–	361 m	373 f	375 tF	ν (Mo—Cl)
–	–	331 F	315 f	347 m	–
–	–	306 tF	–	–	–
276 F	275 F	262 F	265 f	–	δ (OAsC) (E)
263 tF	256 m	256 épF	–	–	δ_s (CAsC) (A_1)
–	–	228 mf	–	–	–
215 épm	217 F	204 m	218 m	–	δ_{as} (CAsC) (E)

$(CH_3)_3NO$ I. R.	$(CH_3)_3NO$ Raman	$2(CH_3)_3NO, MoO_2Cl_2$ I. R.	$2(CH_3)_3NO, MoO_2Cl_2$ Raman		Indexation.
–	–	960 épF	969 mf	–	ν_s (Mo=O)
952 tF	945 tF	952 éptF	951 m	–	ν_{as} (CN) (E)
–	–	946 tF	–	–	–
940 ép ?	–	–	–	–	ν (NO) (A_1)
–	–	938 épF	940 ép	–	ν_{as} (Mo=O)
–	–	918 tF	–	–	ν_s (NO)
–	–	900 F	–	–	ν_{as} (NO)
760 F	765 tF	730-755 tF	759 m	–	ν_s (CN) (A_1)
495 F	505 m	496 m	496 f	–	δ (ONC) (E)
469 F	–	462 m	460 f	–	δ_{as} (CNC) (E)

Abréviations : tF, très forte; F, forte; m, moyenne; tf, très faible; ép, épaulement; ν, vibration de valence; δ, vibration de déformation d'angle; s, symétrique; as, asymétrique.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur les solides en suspension dans le nujol, avec un appareil « Beckman » IR 11. Les spectres Raman ont été obtenus sur un appareil « Coderg », en utilisant la raie excitatrice d'un laser hélium-néon (6 328 Å) d'une puissance de 120 mW.

DISCUSSION. — 1. *Constituants de départ.* — Les données spectroscopiques nous permettent, d'une part de confirmer l'existence des complexes, d'autre part d'envisager les configurations possibles autour du molybdène. Il est intéressant pour cela d'étudier la structure des constituants de départ. Nous reprendrons les résultats de Y. Kuroda et M. Kimura pour Me_3NO [6]. En ce qui concerne MoO_2Cl_2, le spectre Raman confirme les études de D. M. Adams [4] et de Barracloughs [5], qui prévoient pour ce composé à l'état solide une structure de polymère, où n'apparaissent que des atomes d'oxygène liés à deux atomes de molybdène.

La structure de Me_3AsO solide est confirmé par l'étude du spectre Raman : la symétrie C_{3v} attendue pour le squelette C_3AsO nécessite neuf vibrations fondamentales, toutes actives en infrarouge et en Raman, et qui se répartissent de la façon suivante : $\Gamma = 3A_1 + 3E$.

2. *Étude des spectres des complexes.* — Nous étudierons plus particulièrement les spectres du complexe MoO_2Cl_2, $2Me_3AsO$, dans lesquels nous distinguerons trois parties, le raisonnement utilisé pouvant être appliqué à l'étude des spectres de MoO_2Cl_2, $2Me_3NO$.

— Entre 900 et 1000 cm^{-1} apparaissent deux nouvelles bandes, situées à 910 et 945 cm^{-1} en infrarouge, à 910 et 960 cm^{-1} en Raman. Nous pouvons les attribuer aux vibrations des liaisons $Mo{=}O$, où l'oxygène est terminal, ceci par comparaison avec les spectres des complexes de formules MoO_2Cl_2, $2(CH_3)_2NCHO$ et MoO_2Cl_2, $2(CH_3)_2SO$.

— Entre 700 et 900 cm^{-1} apparaît dans le spectre de Me_3AsO une bande à 930 cm^{-1} que Zingaro et Merijanian ont attribuée à la vibration $\nu(AsO)$ [3]. Mais l'étude du spectre infrarouge d'un complexe de formule $SbCl_5$, Me_3AsO, qui a été préparé au laboratoire, ne fait apparaître aucune modification sensible dans cette région. Par contre, une bande située à 872 cm^{-1} en infrarouge (868 cm^{-1} en Raman) se trouve déplacée vers 800 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge de MoO_2Cl_2, $2Me_3AsO$ montre deux bandes d'intensités comparables : une à 763 cm^{-1}, et une vers 790-800 cm^{-1}, attribuables aux vibrations $\nu(AsO)$ symétriques et asymétriques. La raie Raman initiale (868 cm^{-1}) se trouve déplacée à 763 cm^{-1}, alors qu'apparaît une raie très faible à 798 cm^{-1}. Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant une liaison de coordination par l'intermédiaire de l'oxygène de Me_3AsO, ce qui provoque un affaiblissement de la liaison AsO et une diminution de l'énergie de la bande d'absorption correspondante.

— Entre 400 et 500 cm^{-1} apparaissent deux bandes de faible intensité, à 412 et 432 cm^{-1}. Par comparaison avec le spectre du complexe MoO_2Cl_2, $2(CH_3)_2SO$, dans lequel on observe deux bandes à 441 et 457 cm^{-1}, nous pouvons les attribuer aux vibrations symétriques et

asymétriques de la liaison Mo ← O. Le spectre Raman présente également une très faible raie à 405 cm^{-1}.

3. *Configurations possibles.* — Dans ces composés, l'atome de molybdène est entouré par deux atomes de chlore et quatre atomes d'oxygène. L'octaèdre ainsi formé peut appartenir à deux groupes ponctuels D_{2h} ou C_{2v}. Le premier, D_{2h}, dans lequel le molybdène occupe le centre de symétrie, est à écarter, car les règles de sélection pour les liaisons Mo=O et Mo—Cl ne prévoient qu'une vibration active en infrarouge et qu'une en Raman. Le deuxième groupe, C_{2v}, laisse le choix entre deux configurations : une première, dans laquelle les deux atomes d'oxygène de Me_3AsO sont en *trans* par rapport au plan formé par le molybdène, les deux atomes de chlore, et les deux autres atomes d'oxygène; une deuxième, où les deux atomes de chlore sont en *trans* par rapport au plan formé par le molybdène et les quatre atomes d'oxygène. La deuxième configuration semble la plus probable, si l'on compare les complexes que nous avons préparés au composé MoO_2Cl_2, 2-diméthylformamide, étudié par diffraction des rayons X ([1]).

Conclusion. — Nous avons confirmé, grâce à l'utilisation des résultats obtenus en spectroscopie infrarouge et surtout Raman, l'existence des deux complexes que nous avons préparés. De plus, nous avons pu dégager des renseignements sur la symétrie de l'entourage du molybdène; ce dernier est placé dans le plan formé par quatre atomes d'oxygène, et deux atomes de chlore se placent en *trans* par rapport à ce plan. L'ensemble possède une symétrie C_{2v}, en accord avec l'étude radiocristallographique ([1]) effectuée sur un composé analogue, MoO_2Cl_2, $2(CH_3)_2NCHO$.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) L. Roxanne Florian et E. Corey, *Inorg. Chem.*, 4 (7), 1968, p. 722.
(2) H. L. Krauss et W. Huber, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2864.
(3) A. Merijanian et R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.*, 5 (2), 1966, p. 187.
(4) D. M. Adams et R. G. Churchill, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 2310.
(5) C. G. Barracloughs et J. Stals, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 741.
(6) Y. Kuroda et M. Kimura, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 47.

(*Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
équipe associée au C. N. R. S.,
Institut de Chimie,
1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* MF_2-CrF_2 (M = Ca, Sr, Ba). Note (*) de MM. **Denis Dumora** et **Jean Ravez**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes CaF_2-CrF_2, SrF_2-CrF_2 et BaF_2-CrF_2 a permis de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles dont les caractères cristallographiques ont été précisés : $CaCrF_4$ et $SrCrF_4$ isotypes et de symétrie quadratique, $BaCrF_4$ quadratique et Ba_2CrF_6 monoclinique.

L'étude des systèmes MF_2-FeF_2 (M = Ca, Sr, Ba) avait permis de mettre en évidence deux nouvelles phases : $BaFeF_4$ et Ba_2FeF_6 ([1]). Nous l'avons étendue en remplaçant Fe^{2+} par Cr^{2+}.

Le fluorure de chrome divalent utilisé est obtenu par décomposition de NH_4CrF_3 sous vide à 300°C. Les réactions de préparation sont effectuées en tube scellé de nickel ou de platine à 700°C. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits suivis de trempes à des températures comprises entre 600 et 1000°C.

Une étude systématique par diffraction X a permis d'isoler quatre composés nouveaux

— $CaCrF_4$ dans le système CaF_2-CrF_2;

— $SrCrF_4$ dans le système SrF_2-CrF_2;

— $BaCrF_4$ et Ba_2CrF_6 dans le système BaF_2-CrF_2.

Les températures de fusion de ces diverses phases ont été déterminées par A. T. D. :

$$F_{CaCrF_4} = 930 \pm 15°C; \qquad F_{SrCrF_4} = 875 \pm 10°C;$$
$$F_{BaCrF_4} = 770 \pm 10°C; \qquad F_{Ba_2CrF_6} \pm 880 \pm 10°C.$$

Les phases $CaCrF_4$ *et* $SrCrF_4$. — La comparaison des spectres Debye-Scherrer des deux phases nous a amenés à conclure à leur isotypie. Une étude cristallographique a été réalisée à l'aide d'un monocristal de $SrCrF_4$ obtenu par fusion et refroidissement lent. $CaCrF_4$ et $SrCrF_4$ cristallisent dans le système quadratique avec les paramètres :

$CaCrF_4$: $a = 5{,}45 \pm 0{,}02$ Å; $c = 10{,}62 \pm 0{,}02$ Å;

$SrCrF_4$: $a = 5{,}67 \pm 0{,}01$ Å; $c = 10{,}94 \pm 0{,}02$ Å.

Les règles d'existence relevées sur des rétigrammes établis perpendiculairement à l'axe Ox : hkl, $h+k+l=2n$; $0kl$, $k(l)=2n$ entraînent l'un des groupes spatiaux : I422, D_4^9; I4cm, C_{4v}^{10}; $I\bar{4}c2$, D_{2d}^{10} ou I4/mcm, D_{4h}^{18}.

Les densités mesurées imposent dans les deux cas quatre motifs $MCrF_4$ par maille :

	d_{exp}	d_{calc}
$CaCrF_4$	3,52 ± 0,04	3,56
$SrCrF_4$	4,13 ± 0,04	4,09

La phase $BaCrF_4$. — Une étude effectuée sur monocristal a montré que $BaCrF_4$ cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 15,59 \pm 0,01 \text{ Å}; \quad c = 7,66 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

Les règles d'existence relevées sur des rétigrammes établis perpendiculairement à l'axe Oz : hkl, $h+k+l=2n$; $h0l$, $h(l)=2n$, entraî-

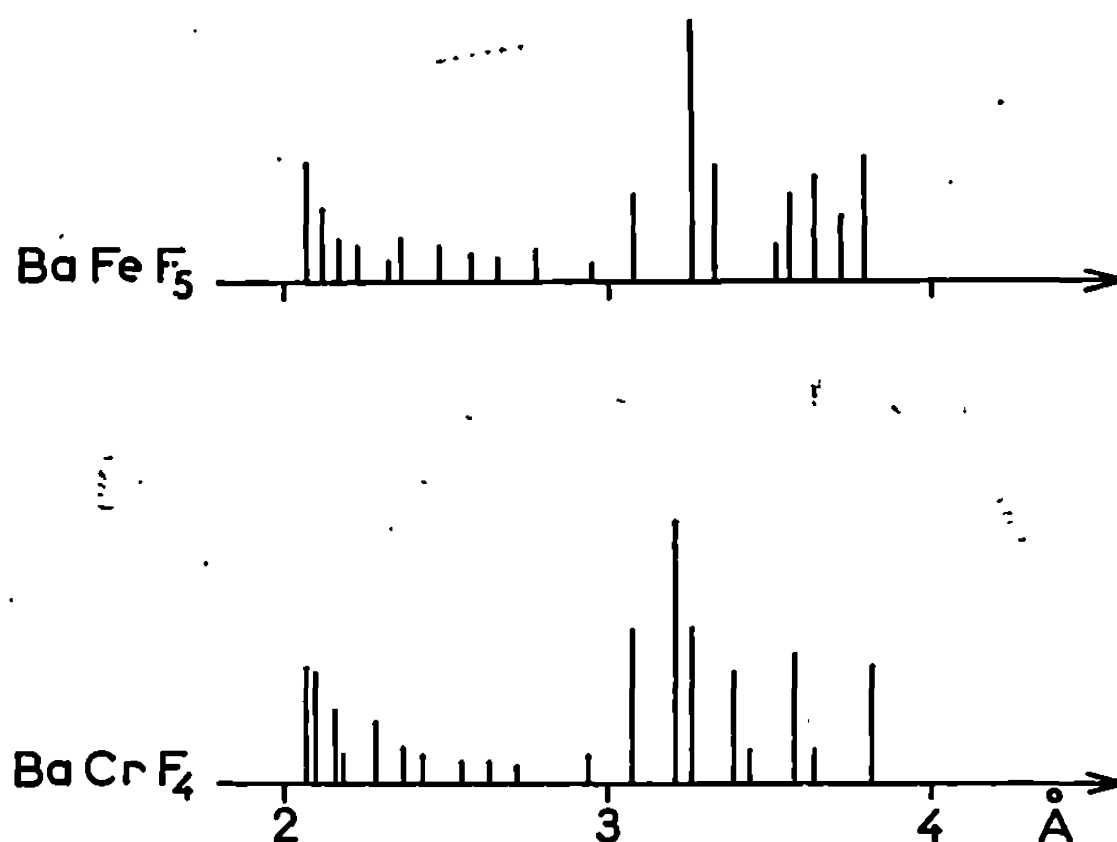


Fig. 1.

neraient quatre groupes spatiaux possibles : I 422, D_4^9; I4*cm*, C_{4v}^{10}; $I\bar{4}c2$, D_{2d}^{10} ou I 4/*mcm*, D_{4h}^{18}. Mais le test de Howells, Phillips et Rogers ne permet de retenir que l'un des trois groupes non centrosymétriques I422, I4*cm* ou $I\bar{4}c2$.

La densité mesurée ($d_{exp} = 4,80 \pm 0,04$) impose 18 motifs $BaCrF_4$ par maille ($d_{calc} = 4,86$).

La figure 1 montre que le spectre Debye-Scherrer de $BaCrF_4$ présente une grande analogie avec celui de $BaFeF_5$, dont la structure cristalline a été déterminée récemment [(2), (3)]. Une étude structurale de $BaCrF_4$ est en cours; elle permettra d'expliquer la corrélation entre les deux phases.

La phase Ba_2CrF_6. — Le spectre X de Ba_2CrF_6 a été indexé par isotypie avec Ba_2CuF_6 dans le système monoclinique avec les paramètres :

$$a = 4,245 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$b = 16,20 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 4,245 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$\beta = 92,20 \pm 0°,05 \quad (4).$$

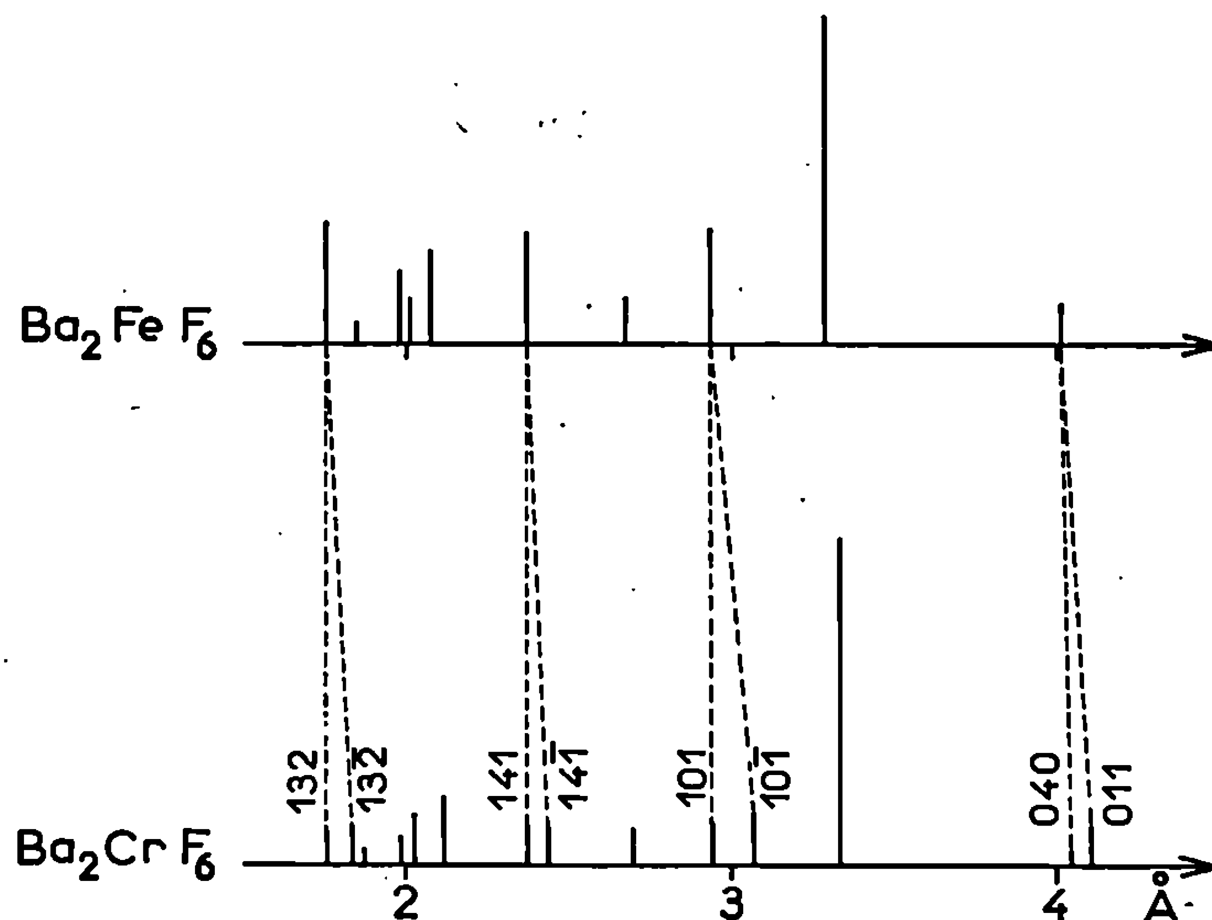


Fig. 2.

Le groupe d'espace correspondant est I 2/*m*, C^3_{2h}. La densité mesurée ($d_{exp} = 4{,}96 \pm 0{,}04$) impose deux motifs Ba_2CrF_6 par maille ($d_{calc} = 5{,}02$).

Le réseau monoclinique de Ba_2CrF_6 se déduit par une légère distorsion de la maille quadratique de Ba_2FeF_6. La figure 2 donne les spectres X de ces deux phases; le dédoublement de certaines raies dans le cas de Ba_2CrF_6 résulte de l'abaissement de la symétrie. La distorsion des octaèdres $(CrF_6)^{4-}$ semble liée à un effet Jahn-Teller; c'est ce même effet qui entraîne dans CrF_2 une déformation monoclinique de la structure rutile [5].

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) R. de Pape et J. Ravez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1966, p. 3283.

(2) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1967, p. 1325.

(3) R. von der Mühll, J. Galy et S. Andersson, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 569.

(4) H. G. von Schnering, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 1.

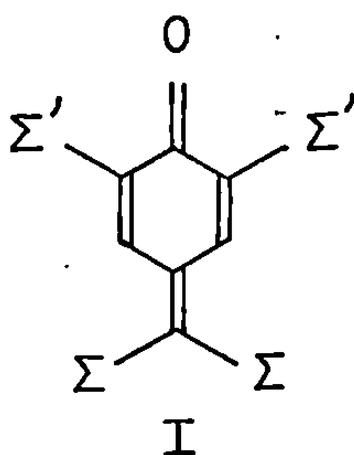
(5) La Société nationale des Pétroles d'Aquitaine nous a apporté son aide matérielle.

(*Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*,
33-*Talence, Gironde*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétones polyhalogénées : obtention et étude en spectroscopie infrarouge de la dichloro-11.11 méthylèneanthrone et de quelques dérivés substitués.* Note (*) de Mme NICOLE ARDOIN, MM. PIERRE MUSCAT, RENÉ LAPOUYADE et HENRI BOUAS-LAURENT, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs préparent la dichloro-11.11 méthylèneanthrone à partir d'anthrone et de tétrachlorure de carbone sur colonne d'alumine ainsi que plusieurs dérivés substitués en 1 ou 1 et 8 et examinent la variation de la fréquence de vibration de valence ν (C=O) en relation, notamment, avec la tension interne des molécules.

En série benzénique, les composés de type quinométhane (I) ont en général tendance à polymériser. Ils sont stabilisés par la présence de substituants en position 2 et 6 (en général des groupes alkyles) (1 *e*) ou de groupes phényles sur le carbone 7 (I *a*). De plus, on a récemment isolé (1) le bis (trifluorométhyl)-7.7 benzoquinométhane, (I *b*)

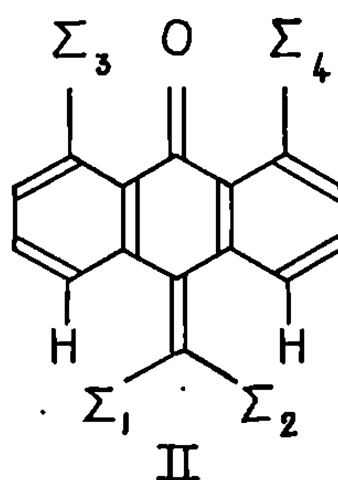


(I *a*) Σ' = H, Σ = C_6H_5,
(I *b*) Σ' = H, Σ = CF_3;
(I *c*) Σ' = R.

Dans la méthylèneanthrone (II *a*), le carbonyle est protégé par deux hydrogènes en péri, ce qui doit expliquer en partie la relative stabilité de ce composé. On en connaît plusieurs dérivés phénylés (2 *a* et *b*) (par exemple : II *b*, *c*, *d*).

Nous rapportons pour la première fois la préparation de la dichloro-11.11 méthylèneanthrone (DCMA : II *e*). On l'obtient à partir de l'anthrone et du tétrachlorure de carbone par chromatographie sur alumine partiellement désactivée [alumine « Merck », standardisée selon Brockmann, d'activité (II) ou (III)]. Ainsi à partir de 27 g d'anthrone sur 750 g d'alumine, on isole 19,5 g de cristaux blancs, F 140° (Rdt 50 %). (II *e*) a été caractérisé par : *a*. l'analyse centésimale; *b*. le spectre d'absorption ultraviolette (solvant : cyclohexane) λ_{max}(Å) et log ε : 2 340 (4,39); 2 520 (4,29); 2 780 (4,18); 3 300 (3,78); 3 400 (3,75). Il est différent de celui de l'anthrone

et s'apparente à celui de la méthylèneanthrone ([3]) (solvant : éthanol) : λ_{max}(Å) et log ε : 2 340 (4,59); 2 620 (4,18); 2 760 (4,20); 3 520 (3,76); *c.* la présence d'une bande ν (C=O) dans le spectre infrarouge à 1667 cm^{-1} (en KBr); *d.* le spectre de masse : pic moléculaire à *m/e* : 274; présence de 2 atomes de chlore; *e.* le spectre de R. M. N. qui révèle l'absence de protons aliphatiques; la partie aromatique est constituée par deux massifs : δ : 7,25 à 7,70.10^{-6} (4 protons sur les sommets 2, 3, 6, 7) et 7,87 à 8,25.10^{-6} (4 protons en péri : sommets 1, 4, 5, 8).



(II).	Σ1.	Σ2.	Σ3.	Σ4.
a	H	H	H	H
b	H	C_6H_5	H	H
c	C_6H_5	C_6H_5	H	H
d	Cl	C_6H_5	H	H
e	Cl	Cl	H	H
f	Cl	Cl	Me	H
g	Cl	Cl	Cl	H
h	Cl	Cl	Cl	Cl

Cette réaction a lieu à température ordinaire et dans l'obscurité. L'alumine basique, l'alumine acide ou l'alumine neutre d'activité (I) ne conviennent pas; dans ces conditions, on recueille surtout l'anthraquinone. La chromatographie sur silicagel conduit, en très petite quantité, à un produit identifié à la trichlorométhyl-10 anthrone (III) (analyse centésimale, spectre de masse, spectre ultraviolet) souillée d'une faible proportion de (II *e*). L'élimination de HCl à partir de (III) est accélérée en présence de pyridine.

Si on agite les réactifs dans un ballon à l'obscurité, en présence d'alumine, le milieu rougit progressivement mais il se produit très peu de (II *e*).

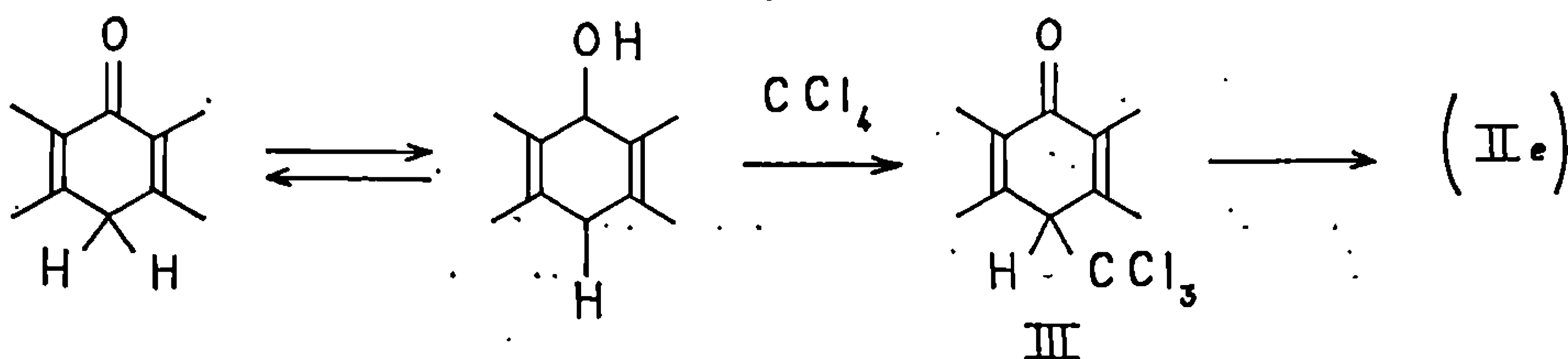


Fig. 1.

Il semble donc que l'on puisse attribuer cette réaction à une catalyse de surface de type ionique, les sites électrophiles de l'alumine (acide de Lewis) devant permettre l'isomérisation de l'anthrone en anthranol, puis

le départ d'un atome de chlore de CCl_4 lors de l'attaque nucléophile du carbone 10. Nous proposons le schéma réactionnel de la figure 1. L'alumine comporte aussi des sites nucléophiles ([4]), ce qui expliquerait la neutralisation de 2 HCl par molécule d'anthrone.

Par le même procédé appliqué aux dérivés méthylé et chloré en 1 de l'anthrone ainsi qu'à la dichloro-1.8 anthrone, on a obtenu les composés (II *f*), (II *g*) et (II *h*).

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE. — Nous avons rassemblé dans le tableau I les valeurs des fréquences des vibrations de valence ν(C=O) de la DCMA (II *e*) et de ses dérivés et comparé celles-ci à celle de l'anthrone (Δν) et de la méthylène anthrone (Δν′) dont les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions ([5]).

TABLEAU I.

Conditions ([5]).

	ν (C=O) (cm⁻¹).	Δν (cm⁻¹).	Δν′ (cm⁻¹).
Anthrone	1658	0	+ 8
Méthylèneanthrone (II *a*)	1650	— 8	0
DCMA (II *e*)	1667	+ 9	+17
Méthyl-1 DCMA (II *f*)	1671	+13	+21
Chloro-1 » (II *g*)	1681	+23	+31
Dichloro-1.8 » (II *h*)	1686	+28	+36

Une étude antérieure ([6]) sur la ν(C=O) d'anthrones et d'anthraquinones substituées en péri a montré que la fréquence de vibration de valence du carbonyle était abaissée par le recouvrement des orbitales des groupes d'atomes interférant et l'effet + (I) du méthyle mais élevée par l'effet — (I) du chlore ainsi que la déformation moléculaire due à la tension en péri.

Dans la méthylèneanthrone, l'extension du système conjugué diminue la fréquence du vibrateur par rapport à celle de l'anthrone ($\Delta\nu = -8\ \text{cm}^{-1}$). Pour analyser les variations de fréquences, il faut donc tenir compte qualitativement des cinq facteurs résumés ci-dessous :

TABLEAU II.

Principaux facteurs modifiant la ν (C=O).	ν (C=O).
Système conjugué quinodiméthane; recouvrement d'orbitales; effet + (I) (Me)	Diminue
Déformation moléculaire; effet — (I) (Cl)	Augmente

D'après le tableau I, il apparaît que l'introduction de 2 Cl sur le sommet 11 (DCMA) élève sensiblement la fréquence $\Delta\nu' = +17\ \text{cm}^{-1}$, ce qui est en accord avec une déformation de la molécule due à l'interférence des chlores en 11 et des hydrogènes en 4 et 5. La ν(C=O) continue à augmenter sous l'effet de la substitution en 1 (que le substituant soit donneur ou accepteur)

et surtout 1 et 8 ($\Delta\nu' = +36\ cm^{-1}$). Bien qu'il faille tenir compte de l'influence simultanée des différents facteurs mentionnés plus haut, on peut admettre que la $\nu(C{=}O)$ reflète la déformation progressive de la molécule sous l'accumulation des substituants encombrants en péri. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude R. M. N. de D. Y. Curtin et coll. ([7a]) ainsi que Z. M. Holubec ([7b]) sur plusieurs diméthyl-9.9 dihydro-9.10 méthylène-10 anthracènes.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) J.-J. MURRAY, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3306.

(2) (*a*) R. PADOVA, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 121 et 149, 1909, p. 217; (*b*) L. LEVI, *Chem. Ber.*, 18, 1885, p. 2152.

(3) I. T. MILLER et K. E. RICHARDS, *J. Chem. Soc.*, C, 1967, p. 855.

(4) V. S. JOSHI, N. P. DAMODARAN et S. DEV, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 5817 [*voir* réf. (11)].

(5) « Perkin-Elmer » 225, pastilles KBr (conc. : environ 1 %); étalonnage vapeur d'eau. Largeur spectrale de fente : 0,6 cm⁻¹.

(6) P. MUSCAT, *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1968.

(7) (*a*) D. Y. CURTIN, C. G. CARLSON et C. G. MC CARTY, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 565; (*b*) Z. M. HOLUBEC et J. JONAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 5986.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation photosensibilisée du diméthoxy-1.4 naphtalène : le photooxyde et ses produits de transformation.* Note (*) de

MM. JEAN RIGAUDY, CHRISTIAN DELETANG et JEAN-JACQUES BASSELIER, présentée par M. Charles Dufraisse.

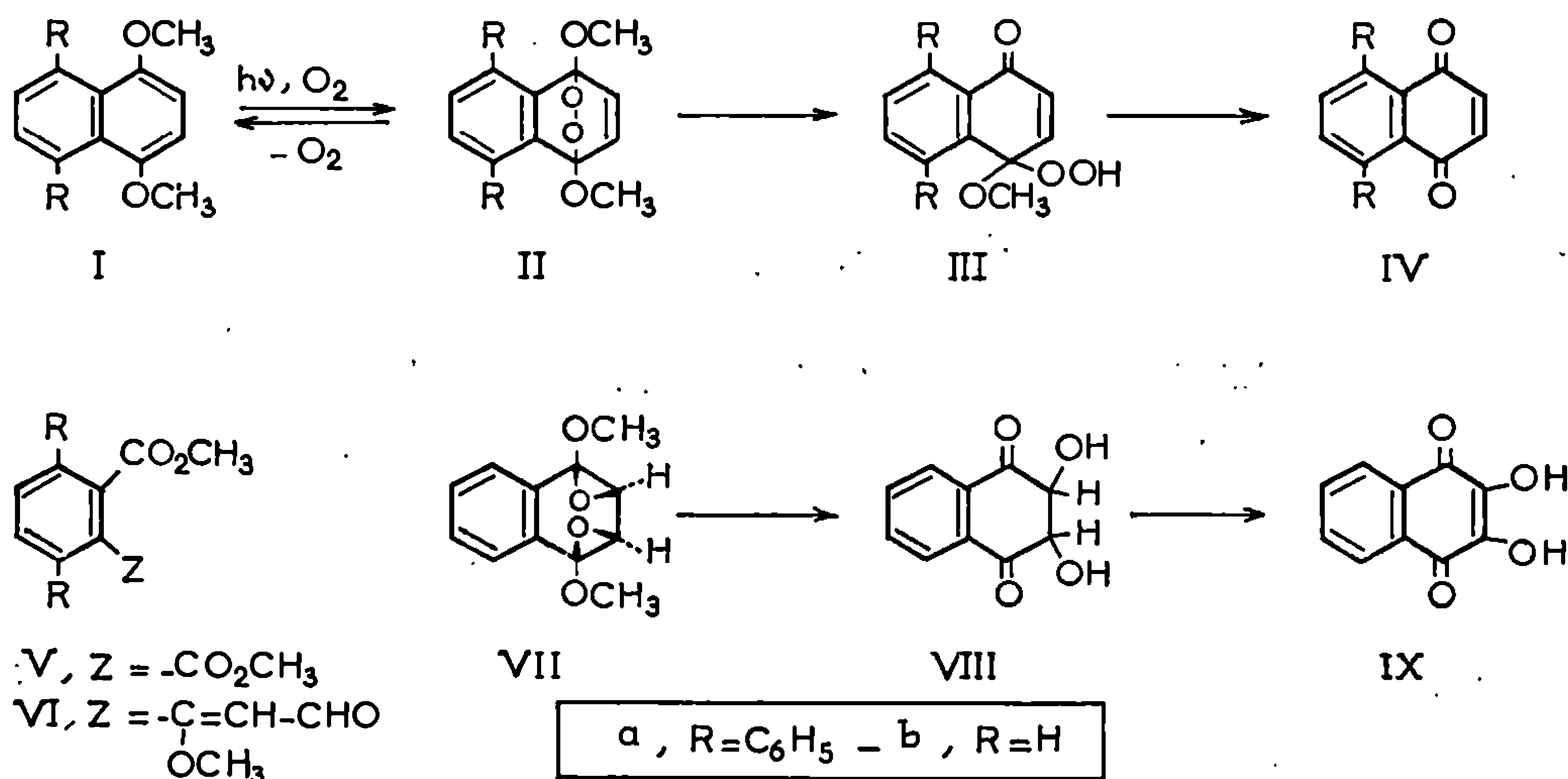
On décrit le photooxyde du diméthoxy-1.4 naphtalène, II *b*, qui est obtenu par l'irradiation filtrée à 400 nm de solutions de I *b* additionnées d'un photosensibilisateur tel que la benzanthrone. La photooxydation directe est également possible, mais conduit essentiellement à un photoisomère de II *b*, le bis-époxyde VII; elle peut donner en outre du phtalate de méthyle et l'aldéhyde-ester VI *b*.

La photooxydation *directe*, réaction très générale en série anthracénique, a été précédemment étendue au diméthoxy-1.4 diphényl-5.8 naphtalène I *a* (¹) et ceci impliquait pour ce composé deux propriétés, celle d'agir comme un photosensibilisateur, c'est-à-dire de transférer son excitation électronique à l'oxygène et celle d'additionner la molécule d'oxygène excitée sur les sommets méthoxylés pour donner II *a*. Bien qu'il fallût s'attendre à une diminution de stabilité du photooxyde, ces deux propriétés devaient se retrouver chez le dérivé non phénylé, le diméthoxy-1.4 naphtalène, I *b* (²). La disparition des deux phényles ne devait pas en effet affecter beaucoup la tendance aux additions de type diénique. Quant aux aptitudes à l'activation photochimique de l'oxygène, on pouvait les supposer du même ordre pour les deux diéthers.

Pour l'instant, nous avons pris soin de vérifier en comparant leurs spectres de phosphorescence, enregistrés à —180° dans le mélange éther-isopentane-alcool [spectrophotomètre « Jobin et Yvon » (type Béarn)], qu'il existait déjà des analogies certaines entre les caractéristiques des états triplets des deux composés tant du point de vue des énergies [ΔE^T(I *a*) = 53 kcal environ, ΔE^T(I *b*) = 57 kcal environ] que de celui des durées de vie [τE^T(I *a*) ≈ 3 s; τE^T(I *b*) ≈ 3 s]. Toutefois, le déplacement hypsochrome de l'absorption ultraviolette observé en passant de I *a* à I *b* permettait de penser que la technique d'irradiation par un arc au mercure haute pression utilisée pour la photooxydation de I *a* dans l'éther (¹) serait moins efficace ici, l'absorption de I *b* se situant totalement en dessous de 366 nm, la raie d'émission la plus intense de la lampe. Effectivement, en irradiant à l'aide de l'arc « Philips » SP 500, une solution éthérée de I *b* maintenue dans un récipient de « pyrex » à — 60° sous barbotage d'oxygène, on n'observait qu'une très lente disparition de ce diéther et la formation de mélanges impossibles à résoudre.

Nous avons pu montrer que la photooxydation *directe* de I *b* était cependant possible en substituant au vase réactionnel en « pyrex » un récipient en « vycor » qui, laissant passer les radiations de longueurs d'ondes supérieures à 240 nm, permet une irradiation plus importante du diéther. Mais dans

ces nouvelles conditions, le photooxyde II *b* ne peut être obtenu facilement car il se trouve lui-même irradié et l'on isole alors ses produits de phototransformation. Ainsi, en irradiant directement en « vycor » à — 60° une solution éthérée de I *b* (10 g/l), on voit se former peu à peu un précipité incolore constitué d'un isomère du photooxyde, le bis-époxyde VII, $C_{12}H_{12}O_4$, F_{inst} 120-125° (décomp.), dont le rendement atteint, après 2 h, 55 à 60 %. Ce composé résulte très probablement d'une photoisomérisation du photooxyde, semblable à celle qui a été constatée en série anthracénique (3). On retire en outre de la solution des dérivés analogues à ceux qui se formaient dans l'irradiation du photooxyde II *a* (4) : un produit de dégradation, le phtalate de méthyle V *b* (10 à 20 %), et, en très faible pourcentage



(4 à 7 %), un second isomère du photooxyde, l'aldéhyde-ester VI *b*, qui est liquide dans cette série et sur lequel nous reviendrons.

De même que ses congénères anthracéniques (3), le bis-époxyde VII se décompose rapidement à température ordinaire dans l'atmosphère du laboratoire; sa constitution a été là aussi confirmée par le résultat de son hydrolyse. Un traitement immédiat par HCl 0,2 N, sous atmosphère d'azote, le transforme en effet en un autre composé très peu stable, F_{inst} 155-160° (décomp.), qui n'a pu être analysé, mais auquel la structure dihydroxy-2.3 dihydro-2.3 naphtoquinone-1.4, $C_{10}H_8O_4$, VIII, doit être attribuée d'après son spectre infrarouge [en KBr, ν(C=O) à 1710 cm⁻¹; ν(OH) à 3440 et 3480 cm⁻¹] et son autoxydation extrêmement facile en dihydroxy-2.3 naphtoquinone-1.4, IX, qu'on a identifiée par comparaison à un échantillon authentique (5).

La formation, dans les conditions précédentes, de divers composés qui, d'après ce que l'on sait [(3), (4)], devaient dériver du photooxyde conduisait, en vue de préparer celui-ci, à le protéger de toute irradiation ultérieure en

filtrant la lumière incidente par une solution aqueuse de KNO_2 ($\lambda \geq 400$ nm) et à utiliser un photosensibilisateur externe; nous avons choisi là encore la benzanthrone. En soumettant ainsi à l'irradiation filtrée une solution éthérée de diéther I *b* (10 *g*/l), contenant de la benzanthrone (1 g/l environ), et maintenue sous barbotage d'oxygène vers — 60°, on observait la précipitation progressive d'un produit incolore qu'on pouvait isoler par essorage rapide en fin de réaction avec un rendement de 80 % (à partir de 100 mg). Il s'agit du photooxyde II *b*, $C_{12}H_{12}O_4$, qui se dissocie rapidement dès la température ordinaire et instantanément vers 95-100° sans luminescence visible; on s'est d'ailleurs assuré de sa constitution photooxydique en effectuant cette décomposition dans le vide d'une chute à mercure, ce qui a permis de recueillir 67 % d'oxygène gazeux libéré et 90 % de diéther de départ. (La différence entre ces deux rendements s'expliquait évidemment par une dissociation partielle au cours des manipulations). Par action des acides dilués, le photooxyde II *b* s'hydrolysait facilement en naphtoquinone-1.4, IV *b*, et l'on dosait 85 % d'oxygène peroxydique, mais l'α-méthoxy-hydroperoxyde III *b*, intermédiaire de cette hydrolyse, semblait beaucoup moins stable qu'en série diphénylée [1]; on n'a pu qu'enregistrer des preuves spectrales de sa formation transitoire.

La réduction de stabilité du photooxyde II *b* par rapport à II *a* constatée à l'état solide se manifestait également en solution. Ainsi, en soumettant à l'irradiation filtrée par KNO_2 durant 2 h, à température ordinaire, une solution benzénique de diéther I *b* additionnée de benzanthrone, on n'observait pas de transformation notable, alors que dans les mêmes conditions le diéther I *a* fournissait en rendement élevé l'aldéhyde-ester VI *a* [4]. Cette différence s'explique sans doute par une dissociation plus rapide du photooxyde II *b* qui a pour effet de le soustraire presque complètement à un réarrangement analogue. On a d'ailleurs constaté que de faibles quantités d'aldéhyde-ester VI *b*, $C_{12}H_{12}O_4$, peuvent être isolées si l'on prolonge la précédente irradiation au-delà de 20 h.

Bien que la formation de l'aldéhyde-ester VI *b* découle plus vraisemblablement d'une catalyse par des impuretés acides formées lors de l'irradiation que d'une excitation photochimique proprement dite du photooxyde II *b* [4], la méthode qui nous a permis d'en obtenir en vue de son étude consistait, plutôt que d'opérer comme ci-dessus, à irradier sans filtre externe ni sensibilisateur, directement en « vycor », une solution benzénique du diéther I *b*, à température ordinaire. Dans ces conditions, on sépare alors après 1 h d'irradiation 28 % environ d'aldéhyde-ester VI *b*, à côté du phtalate de méthyle. La structure VI *b* suggérée par les données spectrales [infrarouge (état liquide) : ν(C=O) (ester) à 1730 cm^{-1}, ν(C=O) (aldéhyde) à 1665 cm^{-1} et ν(C=C) à 1610 cm^{-1}; R. M. N. ($CDCl_3$), $\delta = 3{,}9.10^{-6}$ (*s*, 6 H), 5,7 (*d*, 1 H, J = 8 Hz), 9,2 (*d*, 1 H, J = 8 Hz), 7,5 à 8 (*m*, 4 H)] et par l'obtention d'une dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{18}H_{16}O_7N_4$, F_{inst} 205°, a été démontrée par une ozonolyse après laquelle

on caractérisait, d'une part du phtalate de méthyle et, d'autre part, du glyoxal sous la forme de son produit de double condensation sur la dimédone, F_{inst} 187° ([6]).

Chez les diméthoxy-1.4 naphtalènes, la suppression des deux substituants phényles en péri paraît donc entraîner les mêmes conséquences que chez les anthracènes correspondants dans la mesure où elle avantage la photoisomérisation ultérieure du photooxyde en bis-époxyde aux dépens de son réarrangement en aldéhyde-ester.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) J. Rigaudy, C. Deletang et J. J. Basselier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1435.

(2) P. H. Sah, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 59, 1940, p. 1029.

(3) J. Rigaudy, N. C. Cohen et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1851.

(4) J. Rigaudy, C. Deletang, D. Sparfel et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1714.

(5) A. Shchukina, Vinogradova et Shemyakin, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 21, 1951, p. 1661-1667.

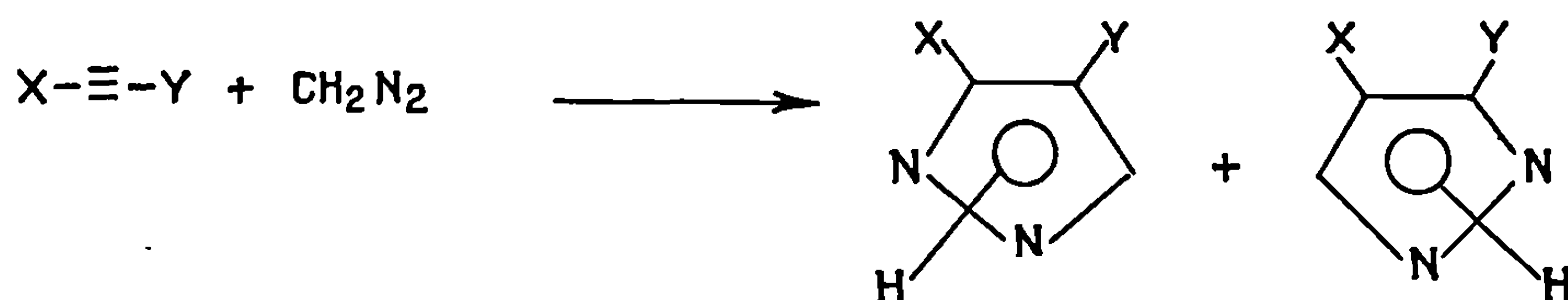
(6) G. Klein et H. Linser, *Mikrochem.*, Pregl. Festschrift, 1929, p. 204.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie et de la Faculté des Sciences de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition du diazo-2 propane sur une triple liaison.* Note (*) de MM. **Claude Dumont**, **Jacques Naire**, **Michel Vidal** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition dipolaire-1.3 du diazo-2 propane sur les composés acétyléniques vrais (alcools, hydrocarbures, cétones) conduit à une seule pyrazolénine qui correspond au sens de l'addition attendu. Avec les composés acétyléniques substitués les deux pyrazolénines isomères semblent se former.

Le comportement du diazométhane en présence d'un composé acétylénique est actuellement bien connu : la cycloaddition conduit en général à un mélange de pyrazoles isomères en proportions variables suivant la nature des substituants X et Y [(1) à (7)].

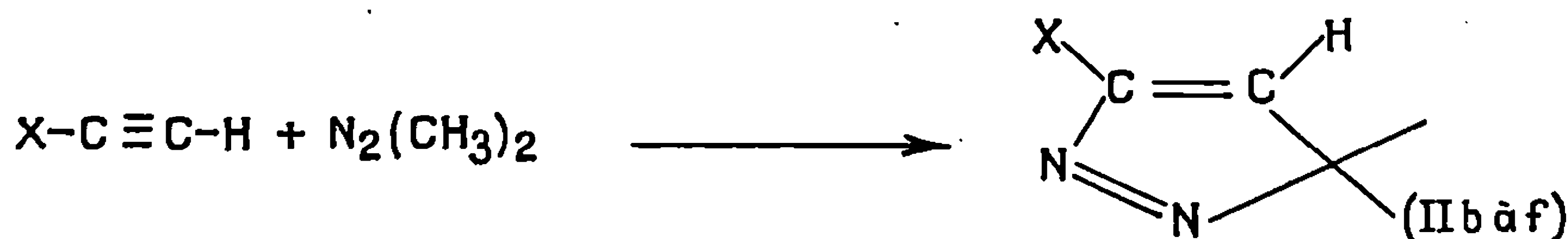


Le diphényldiazométhane conduit aux pyrazolénines isomères dont l'une est très nettement prépondérante [(2), (8)]. L'addition du diazo-2 propane sur les alcools et les esters acétyléniques fournit un seul isomère dont la structure est en accord avec le sens de l'activation de la triple liaison [(9), (10)]. Signalons enfin, que la littérature ne mentionne pas d'additions dipolaires-1.3 des diazoalcanes sur les cétones α, β-acétyléniques ayant conduit aux pyrazolénines carbonylées.

Nous résumerons les résultats que nous avons obtenus par addition du diazo-2 propane sur les composés acétyléniques qui suivent :

$X{-}C{\equiv}C{-}H.$				$R{-}C{\equiv}C{-}COCH_3.$	
(I *a*) :	$X = (CH_3)_3C$	(I *d*) :	$X = CH_3{-}\underset{\substack{\Vert\\ O}}{C}$	(I *h*) :	$R = CH_3$
(I *b*) :	$= Ph$	(I *e*) :	$= CH_3{-}CH_2{-}\underset{\substack{\Vert\\ O}}{C}$	(I *i*) :	$= CH_3{-}CH_2$
(I *c*) :	$= (CH_3)_2(OH)C$	(I *f*) :	$= CH_3{-}(CH_2)_2{-}\underset{\substack{\Vert\\ O}}{C}$	(I *j*) :	$= (CH_3)_3C$
		(I *g*) :	$= Ph{-}\underset{\substack{\Vert\\ O}}{C}$		

1. Addition du diazo-2 propane sur les composés acétyléniques vrais. — Avec les cétones acétyléniques (I *d*, *e*, *f*) et les composés (I *b*, *c*) la cycloaddition est régiospécifique; on observe en effet la formation d'un seul isomère (II).



La réactivité de la triple liaison varie avec la nature du groupement X. L'addition du diazo-2 propane sur les cétones acétyléniques est instantanée à — 50°C, alors que, dans le cas du méthyl-3 butyne-1 ol-3 (I *c*), il reste encore du diazo en solution après 15 h de réaction. Notons enfin que l'on n'observe jamais la réaction d'alcoylation de la triple liaison.

Le tertiobutylacétylène ne réagit pas à 25°C sur le diazo-2 propane.

Le comportement de la cétone aromatique (I *g*) semble totalement différent de celui des cétones aliphatiques. L'analyse infrarouge du mélange réactionnel démontre que le carbonyle participe à la réaction d'addition. Ce résultat est surprenant car cette cétone se comporte par ailleurs, normalement vis-à-vis du diazométhane.

Tableau.

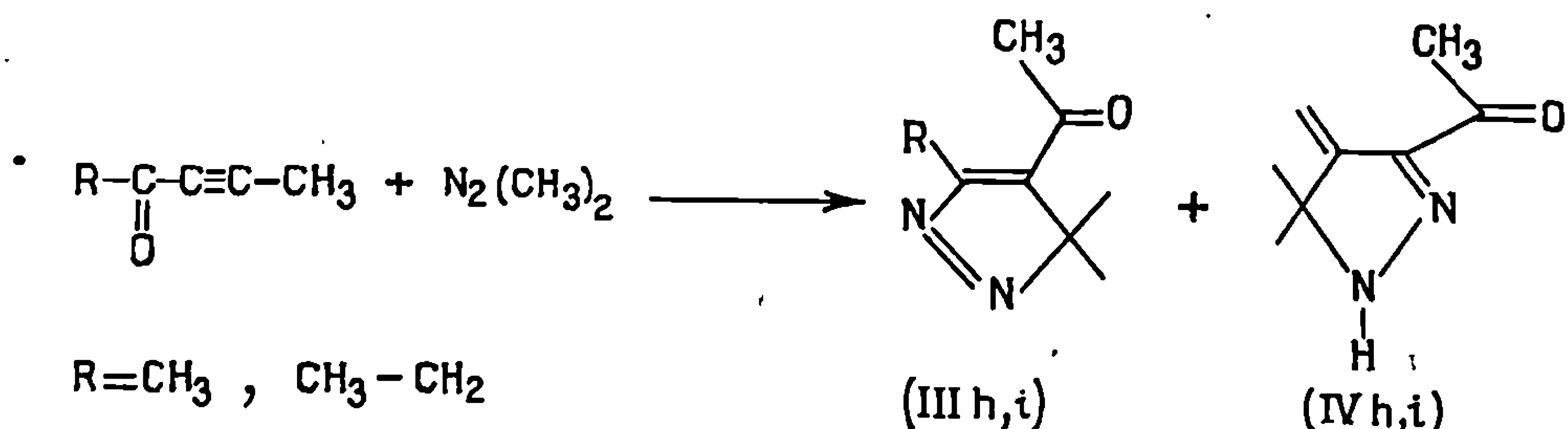
Pyrazolénines.	F (°C).	I. R. (nujol) cm⁻¹. ν(C=C).	ν(C—H).	ν(C=O).		Analyse. C.	H.	N.	Rdt (%).
(II *b*)...	45	1632, 1601, 1581	–	–	Calc.	76,74	6,97	16,28	12
					trouv.	76,99	6,79	16,30	
				ν(OH).					
(II *c*)...	77	1633	3 118	3 340	Calc.	63,33	9,09	18,18	17
					trouv.	62,24	8,91	18,23	
(II *d*)...	109	1595	3 072	1 685	Calc.	60,87	7,24	20,29	58
					trouv.	61,03	7,42	20,25	
(II *e*)...	93	1604	3 072	1 698	Calc.	63,15	7,89	18,42	56
					trouv.	63,13	8,00	18,44	
[(II *f*)...	95	1605	3 077	1 698	Calc.	65,06	8,43	16,86	50
					trouv.	64,95	8,52	16,92	

Les données R. M. N. des pyrazolénines sont en accord avec la structure proposée. Les glissements chimiques ($CDCl_3$, TMS) δ(= — H) et $\delta((CH_3)_2)$ sont résumés dans le tableau qui suit (δ en parties par million) :

Tableau.

	(II *b*).	(II *c*).	(II *d*).	(II *e*).	(II *f*).
δ(H — =) (p. p. m.)........	6,95	6,57	7,67	7,58	7,61
$\delta((CH_3)_2)$.................	1,50	1,40	1,52	1,50	1,50

2. ADDITION DU DIAZO-2 PROPANE SUR LES CÉTONES α, β-ACÉTYLÉNIQUES SUBSTITUÉES. — L'addition du diazopropane sur les cétones (I *h*, *i*) conduit à un mélange d'isomères. La C. P. V. préparative nous a permis d'isoler les composés (III) et (IV) :



Les structures proposées sont établies à partir des données spectrophotométriques de chaque composé. (IV) présentent en infrarouge les bandes d'absorption : ν(C=O conj.) = 1678 cm^{-1}, ν(NH liée) (nujol) = 3 240 cm^{-1}, ν(N—H) libre ($CDCl_3$) = 3 410 cm^{-1}. En R. M. N. : (IV*h*) δ(=CH_2)=6,6-6,9.10^{-6}, (2); δ(> $(CH_3)_2$)=1,30, *s*, (6); δ(CH_3CO)=2,43, *s*, (3). (IVi) : δ(=CH) = 6,81, *q*, (1); δ(CH_3—C=C) = 1,86, *d*, (3); δ(> $(CH_3)_2$) = 1,46, *s*, (6); δ(CH_3CO) = 1,40, *s*, (3).

Les composés (III) présentent en infrarouge (nujol) ν(C=O conj.) ≃ 1675 cm^{-1}, ν(C=C) ≃ 1625 cm^{-1}. R. M. N. (III*h*) : δ(CH_3CO) = 2,45, *s*, (3); δ(CH_3—C=C) = 2,75, *s*, (3); δ(> C$(CH_3)_2$) = 1,47, *s*, (6). (III*i*) : δ(CH_3CO) = 2,45, *s*, (3); δ(CH_3<u>CH_2</u>C=C) = 3,10, *q*, (2); δ(CH_3CO) = 2,45, *s*, (3).

Dans tous les cas, les analyses sont en accord avec les structures proposées. L'isomère (IV) correspond au sens d'addition du diazopropane attendu compte tenu de l'effet directeur du groupement acétyle; il résulte sans doute de l'isomérisation de la pyrazolénine (II). La présence de l'isomère (III) démontre que la gêne stérique dûe au radical R s'oppose dans tous les cas à cet effet directeur du groupement CH_3—CO et favorise la structure (III) par rapport à (II). Ceci est confirmé par le comportement de la diméthyl-5.5 hexyne-3 one-2 (I*j*) qui par réaction sur le diazo-2 propane conduit à un seul isomère (III*j*).

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) L. VO QUANG, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 642.
(2) R. HÜTTEL, J. RIEDL, H. MARTIN et K. FRANKE, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1425.
(3) S. H. GROEN et J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 1961, p. 879.
(4) R. G. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3994.
(5) R. HUTTEL, *Chem. Ber.*, 74, 1941, p. 1680.
(6) R. BOWDEN et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 953.
(7) J. BASTIDE, J. LEMAIRE et J. SOULIER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1393.
(8) J. VAN ALPHAN, *Rec. Trav. Chim.*, 62, 1943, p. 485; *Chem. Com.*, 1965, p. 292.
(9) A. C. DAY et W. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 1719; *Chem. Com.*, 1965, p. 292.
(10) M. F. NEUMANN, *Angev. Chem. Intern. Ed.*, 6, 1967, p. 79.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Grenoble, Domaine Universitaire, 38-Saint-Martin d'Hères, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'hydrazines sur quelques butane- et butène-olides-4 β ou γ-substitués.* Note (*) de M. **Pierre Calinaud**, Mlle **Suzanne Ducher** et M. **André Michet**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation classique d'hydroxy-4 hydrazides peut s'accompagner de réactions secondaires pour certains butanolides β ou γ-substitués. Les buténolides donnent, soit des cétohydrazides, soit plus facilement, des hydrazides-hydrazones, en raison de la réactivité du carbonyle, tautomère de l'énol résultant de l'ouverture du cycle.

1. Hydrazine. — Par contact prolongé (48 h environ) ([1]), à température ambiante et au dessiccateur, l'hydrate d'hydrazine ouvre le cycle lactonique saturé et donne normalement l'hydroxy-4 hydrazide correspondant, généralement bien cristallisé :

Issu d'éthoxy-3 butanolide, F 67° ([2]);

Issu d'hydroxy-3 butanolide, F 111° ([3]).

Ce solide n'a pas une structure cyclique, mais bien celle d'hydrazide, comme le prouve la spectrographie infrarouge, qui met en évidence, à côté de la bande d'absorption OH à 2,88 μ et N—H à 3,0 μ, la raie 5,99 μ attribuable à la vibration $>C=O$ et à 6,37 μ la bande dite bande II amide, d'intensité moitié de celle de $>C=O$.

Dans le cas de l'acétoxy-3 butanolide, la sensibilité à l'action basique du réactif du groupement substituant se traduit par sa saponification et le solide obtenu est alors l'hydroxyhydrazide, F 111° de la β-hydroxybutyrolactone ([3]).

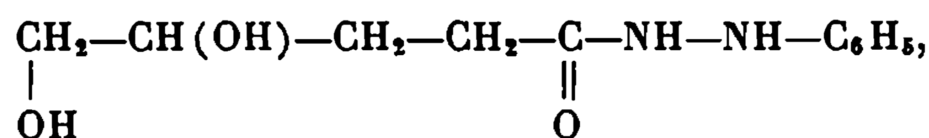
Lorsqu'il existe dans le cycle lactonique une double liaison éthylénique en 3-4, l'hydrazide-énol qui en est issu, se réarrange en dérivé carbonylé tautomère. Le pentène-3 olide-4 (lactone α angélique) donne ainsi l'hydrazide $CH_3—CO—(CH_2)_2—CO—NH—NH_2$, F 99°.

Analyse : $C_5H_{10}O_2N_2$, calculé %, C 46,14; H 7,69; N 21,53; trouvé %, C 45,91; H 7,38; N 21,27.

Un butène-2 olide-4 se caractérise par une isomérisation préalable en butène-3 olide, ce dernier conduisant alors normalement au γ-cétohydrazide. C'est ainsi que la lactone β-angélique donne le dérivé cristallisé, F 99°, déjà obtenu à partir, soit de lactone α angélique, soit d'acide lévulique.

2. Phénylhydrazine. — La phénylhydrazine, utilisée sans solvant, avec chauffage de 3 à 4 h au contact des mêmes substances lactoniques, donne des réactions d'ouverture analogue pour les olides saturés, ceux, du moins,

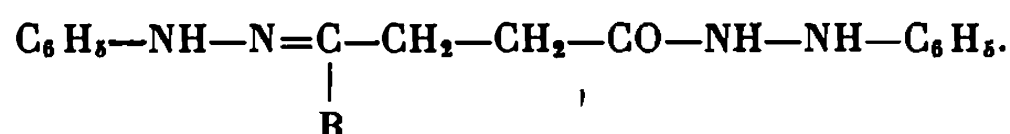
qui sont substitués en β. C'est ainsi que le solide F 109° obtenu à partir d'hydroxy-3 butanolide répond à la formule



structure prouvée par spectrographie infrarouge.

Analyse : $C_{10}H_{14}O_3N_2$, calculé %, C 57,14; H 6,67; N 13,33; trouvé %, C 56,91; H 6,72; N 13,41.

Les buténolides, traités dans les mêmes conditions, ne permettent pas d'isoler les cétophénylhydrazines : la fonction carbonyle, une fois formée, consomme rapidement du réactif. Le solide résultant est donc une phénylhydrazide-phénylhydrazone

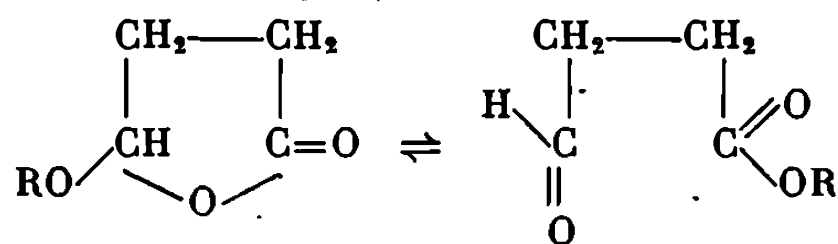


Issue de butène-2 olide-4 (R = H), F 183° [4];

Issue de pentène-3 olide-4 ou de pentène-2 olide-4 ($R = CH_3$), F 185°.

Analyse : $C_{17}H_{20}N_4O$, calculé %, C 68,91; H 6,75; N 18,91; trouvé %, C 68,85; H 6,68; N 18,75.

Les γ-alcoxybutanolides donnent également les dérivés à double fonction phénylhydrazide et phénylhydrazone, mettant ainsi en évidence leur aptitude à réagir sous la forme tautomère



A partir d'éthoxy-4 butanolide, sont formés des cristaux, F 183°, identiques à ceux obtenus au départ, soit de butène-2 olide, soit d'oxo-4 butanoïque. Nous retrouvons une propriété déjà signalée pour les aryloxy-4 butanolides [5].

3. Dinitro-2.4 phénylhydrazine. — Lorsque la dinitro-2.4 phénylhydrazine est utilisée en milieu éthanolique légèrement acide (HCl), les lactones saturées ou éthyléniques ne donnent aucune réaction après quelques minutes de chauffage à reflux.

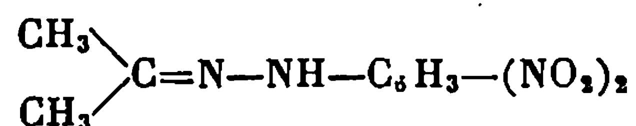
Si le milieu est très acide, les olides β-substitués par un groupement assez labile (—OH ou —$OCOCH_3$) subissent, d'une part une réaction d'élimination (H_2O ou CH_3COOH) et, d'autre part, une réaction d'ouverture du cycle par estérification : il naît alors une petite quantité de dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'oxo-4 butanoate d'éthyle.

Signalons le comportement particulier du chloro-3 butanolide. Alors que la phénylhydrazine permet seulement l'isolement de cristaux blancs,

F 241° de son chlorhydrate, la dinitro-2.4 phénylhydrazine, en milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) fait apparaître des cristaux orangés, F 124°.

Analyse : $C_9H_{10}N_4O_4$, calculé %, C 45,37; H 4,20; N 23,53; trouvé %, C 45,44; H 4,33; N 23,73,

qui ne sont autres que ceux de la dinitrophénylhydrazone de l'acétone, F 126° (6) :



(identité prouvée par point de fusion mixte et spectre infrarouge), et qui sont obtenus tout aussi facilement à partir de bromo-3 butanolide-4.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) E. Blaise et A. Luttringer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 33, 1905, p. 1095.

(2) R. Rambaud et M. Brini-Fritz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1426.

(3) S. Ducher, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2167.

(4) J. Glattfeld, G. Leavel, G. Spieth et D. Hutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3164.

(5) M. Julia et G. Tchernoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 474.

(6) E. Campbell, *Analyst*, 61, 1936, p. 393.

(Groupe de Recherches
sur la Réactivité des Systèmes insaturés,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique VI,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse des esters α-fluoracryliques et de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Henry Gault** † et **Philippe Bouvier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent un procédé de préparation de l'α-hydroxyméthylfluoromalonate de butyle qu'ils hydrolysent et décarboxylent en α-fluoracrylate de butyle. A partir de cet ester, ils obtiennent facilement l'α-fluoracrylamide, l'α-fluoracrylonitrile et l'alcool α-fluorallylique.

Les esters α-fluoracryliques, grâce à leurs doubles liaisons très réactives, possèdent la propriété de donner naissance à des polymères ou à des copolymères doués de propriétés intéressantes, notamment leur insolubilité. En outre, ce sont des philodiènes susceptibles de fournir, par synthèse diénique, des composés d'addition beaucoup plus stables que les dérivés chlorés correspondants vis-à-vis d'une élévation de la température (1).

On trouve dans la littérature de nombreuses méthodes de préparation des esters α-fluoracryliques, les unes utilisant la déshalogénation des esters dihalogénofluoropropioniques par le zinc [(2), (3), (4)], les autres employant le formaldéhyde, soit avec le trifluoréthylène (5), soit avec les esters fluoracétiques (6), formyl-fluoracétiques (7) ou éthoxalyl-fluoracétiques [(8), (9), (10)]. C'est notamment le procédé indiqué par l'un de nous (11).

Il nous a paru intéressant d'y ajouter une méthode qui, se rattachant à nos recherches sur les produits chlorés (12), est basée sur la condensation du formaldéhyde avec un ester α-fluoromalonique (13). L'ester α-hydroxyméthylfluoromalonique ainsi obtenu s'hydrolyse, se déshydrate et se décarboxyle en ester α-fluoracrylique avec une extrême facilité, sous l'action des acides très dilués, selon le schéma



$$RO-OC-CF(CH_2OH)-CO-OR \rightarrow CH_2{=}CF-CO-OR + ROH + CO_2.$$

En opérant en milieu acide très dilué, nous évitons en grande partie les risques de polymérisation de l'ester α-fluoracrylique qui est très sensible au milieu alcalin de certains des procédés indiqués plus haut. En outre, le fluoromalonate dibutylique est l'ester fluoromalonique le plus commode à préparer avec un bon rendement selon Bergmann (14), car on peut recycler rapidement et économiquement l'alcool butylique normal, beaucoup moins volatil que l'alcool éthylique et peu soluble dans l'eau. Cet ester fluoromalonique est beaucoup plus stable que les esters éthoxalyl-fluoracétiques utilisés dans d'autres procédés.

Nous avons obtenu par action de l'ammoniac sur l'α-fluoracrylate de butyle, l'α-fluoracrylamide qui, par distillation sur anhydride phosphorique, donne l'α-fluoracrylonitrile. Remarquons au passage le bas point

d'ébullition de ce composé par rapport à ses analogues halogénés et non halogéné :

	α-fluoracry-lonitrile.	Acry-lonitrile.	α-chloracry-lonitrile.	α-bromacry-lonitrile.
É.............	35°	78-79°	89°	120°

Par action de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur l'α-fluoracrylate de butyle, nous avons obtenu l'alcool α-fluorallylique.

1. *α-hydroxyméthylfluoromalonate de butyle* $HO-CH_2-CF-(CO-OC_4H_9)_2$. — L'ester éthylique a déjà été préparé par Bergmann ([15]) qui a condensé le formaldéhyde, à l'état de paraformaldéhyde, avec le fluoromalonate d'éthyle, en utilisant comme catalyseur la pipéridine dans l'acide formique et en opérant à la température du bain-marie bouillant. Nous avons obtenu un meilleur rendement en agitant pendant 18 h à 45° un mélange d'une mole de monofluoromalonate de butyle et de 100 cm^3 de formaldéhyde aqueux à 30 %, en maintenant le pH du milieu entre 8 et 9 à l'aide de quelques grammes de carbonate de potassium. Après traitement habituel, nous avons obtenu 7 % de fluoromalonate de butyle récupéré et 88 % d'α-hydroxyméthylfluoromalonate de butyle : $É_{15}$ 170-180°; n_D^{22} 1,433.

Analyse : $C_{12}H_{21}O_5F$ (M = 264,3), calculé %, C 54,53; H 8,01; F 7,19; trouvé %, C 54,75; H 8,03; F 7,04.

Liquide incolore, un peu visqueux.

2. *α-fluoracrylate de butyle* $CH_2=CF-CO-OC_4H_9$. — On agite dans un ballon l'α-hydroxyméthylfluoromalonate de butyle préparé précédemment, chauffé à 100-110° avec 145 cm^3 d'eau et 5 cm^3 d'acide chlorhydrique à 36 %. Le mélange devient homogène. On décante le distillat : la phase organique séparée est conservée à l'abri de la lumière avec un peu d'hydroquinone; la phase aqueuse est recyclée. Au fur et à mesure que le niveau baisse dans le ballon, on ajoute de l'α-hydroxyméthylfluoromalonate de butyle jusqu'à concurrence de trois moles par exemple, ce qui nécessite 21 h environ. La fraction organique (670 g), lavée avec une solution de bicarbonate de potassium, puis à l'eau, est séchée, puis distillée sous pression réduite. Le mélange de butanol et d'α-fluoracrylate de butyle donne un azéotrope. On sépare plusieurs fractions qu'on analyse par chromatographie en phase gazeuse, ce qui donne un rendement global de 59 % en α-fluoracrylate de butyle. Par acidification de la solution bicarbonatée, on récupère de l'acide α-fluoracrylique; F 51°. On a constaté que les queues de distillation pouvaient contenir de faibles quantités d'α-fluoro-β-hydroxypropionate de butyle; $É_{20}$ 123-125°.

L'α-fluoracrylate de butyle obtenu renferme encore du butanol qui n'a pu être éliminé complètement par des distillations répétées. Le produit parfaitement pur a été préparé en fixant le brome sur l'ester contenu dans la fraction butanolique. On obtient l'α, β-dibromo-α-fluoropropionate de butyle ($É_{18}$ 125°; n_D^{24} 1,4745) qui est débromé par le zinc, avec un rendement de 75 %, en α-fluoracrylate de butyle pur ($É_{30}$ 65-66°; n_D^{20} 1,407).

C'est un liquide incolore et très fluide qui, stabilisé par 0,2 à 1 % d'hydroquinone ou de son éther monoéthylique, peut être conservé pendant plusieurs années vers + 5° et à l'obscurité. A la lumière, à la température ambiante, sans stabilisant, l'α-fluoracrylate de butyle se polymérise rapidement.

3. *α-fluoracrylamide* $CH_2{=}CF{-}CONH_2$. — On envoie un courant gazeux d'ammoniac dans la solution butanolique d'α-fluoracrylate de butyle refroidie à 5-10°; à 0°, précipite quantitativement l'α-fluoracrylamide qu'on recristallise dans l'acétone; F 115-116° (litt. 115-116) [10].

Analyse : C_3H_4OFN (M = 89,07), calculé %, C 40,45; H 4,53; N 15,73; F 21,33; trouvé %, C 39,75; H 4,60; N 14,80; F 21,20.

4. *α-fluoracrylonitrile* $CH_2{=}CF{-}CN$. — En chauffant au bain d'huile un mélange d'anhydride phosphorique et d'α-fluoracrylamide et en piégeant les produits volatils qui se dégagent, on obtient l'α-fluoracrylonitrile, liquide incolore et très volatil; É 35-36°. Il aurait déjà été préparé en chauffant [16] du difluoro-1.2 dicyano-1.2 éthylène avec de l'éthylène.

Analyse : C_3H_2NF (M = 71,05), calculé %, C 50,71; H 2,84; N 19,71; trouvé %, C 51,00; H 2,96; N 19,63.

5. *Alcool α-fluoroallylique* $CH_2{=}CF{-}CH_2OH$. — Comme l'a fait Elkik [17] pour des homologues supérieurs, nous avons réduit l'α-fluoracrylate de butyle par l'hydrure de lithium et d'aluminium en alcool α-fluoroallylique. Cet alcool donne un azéotrope avec le butanol qui se forme lors de la réaction. Il a été identifié par chromatographie en phase vapeur, ce qui a permis de lui attribuer par extrapolation un point d'ébullition vers 125°. Il a déjà été préparé à partir du chlorure de fluoroallyle $CH_2{=}CF{-}CH_2Cl$; $É_{50}$ 52-55° [18].

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) H. Gault et Ph. Bouvier, Résultats non publiés.

(2) A. L. Henne et Ch. F. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 480.

(3) L. Mc Ginty (Imperial Chem. Ind. Ltd), Brevet britannique n° 590.015 du 7 juillet 1947; *C. A.*, 42, 1948, P 587 *g*.

(4) M. Hudlicky, *Tetrahedron Letters*, 14, 1960, p. 21-22; *C. A.*, 54, 1960, P 2432 *f* et Brevet tchécoslovaque n° 99.613 du 6 mai 1960; *C. A.*, 56, 1962, P 12745 *d*.

(5) M. S. Raasch (Du Pont de Nemours), Brevet États-Unis n° 2.452.791 du 2 novembre 1948; *C. A.*, 43, 1949, P 2224 *b*.

(6) J. A. Sedlak (American Cyanamid Co), Brevet États-Unis n° 3.075.002 du 22 janvier 1963; *C. A.*, 59, 1963, P 5027 *h*.

(7) J. A. Sedlak et K. Matsuda (American Cyanamid Co), Brevet États-Unis n° 3.262.967 du 26 juillet 1966; *C. A.*, 65, 1966, P 12112 *e*.

(8) J. A. Sedlak et K. Matsuda (American Cyanamid Co), Brevet États-Unis n° 3.262.968 du 26 juillet 1966; *C. A.*, 65, 1966, P 12112 *b*.

(9) E. D. Bergmann et I. Shahak, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4036.

(10) V. Tolman et K. Veres, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 29, 1964, p. 234.

(11) H. Gault, D. Rougé et Mme E. Gordon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1073; Brevet français n° 1.255.459 du 9 juin 1961; *C. A.*, 56, 1962, P 9972 *i*; Certificat d'addition n° 79.944 du 15 février 1963; *C. A.*, 60, 1964, P 1602 *c*.

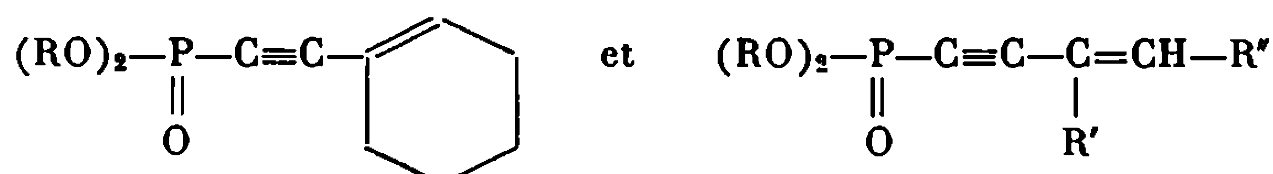
(12) H. Gault et Ph. Bouvier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2179.

([13]) H. GAULT et PH. BOUVIER, Brevet français n° 1.445.618 du 31 mai 1965; *C. A.*, 66, 1967, P 55054 *p*.
([14]) F. D. BERGMANN et I. SHAHAK, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 591.
([15]) F. D. BERGMANN et S. COHEN, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4669.
([16]) H. J. CENCI, W. D. NIEDERHAUSER et P. L. DE BENNEVILLE (Rohm and Haas Co), Brevet belge n° 636.521 du 24 février 1964; *C. A.*, 61, 1964, P 15981 *c*.
([17]) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2259.
([18]) J. P. HENRY et L. O. MOORE (Union Carbide Corp.), Brevet États-Unis n° 3.215.746 du 2 novembre 1965; *C. A.*, 64, 1966, P 6492 *e*.

*(Centre d'Études et de Recherches
de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S.,
2, rue Henry-Dunant,
94-Thiais, Val-de-Marne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de phosphonates comportant l'enchaînement énynе conjugué.* Note (*) de MM. **Gilbert Peiffer, André Guillemonat, Jean-Claude Traynard** et **Marcel Faure**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux séries de phosphonates contenant l'enchaînement énynе conjugué ont été préparés :



(R = CH_3 et C_2H_5; R′ = CH_3 et C_2H_5; R″ = H et CH_3). Les isomères *cis* et *trans* de la deuxième série ont été obtenus. Les rendements sont compris entre 50 et 70 %.

La chimie des composés acétyléniques et alléniques du phosphore s'est rapidement développée au cours de ces dernières années. Ce développement rapide est lié aux propriétés physiologiques de certains de ces composés et à la très grande réactivité de la triple liaison et de l'enchaînement allénique.

Si la littérature est abondante au sujet des phosphonates α-acétyléniques et α-alléniques [(1) à (8)], on ne rencontre que peu d'exemples de phosphonates présentant l'enchaînement énynе —C≡C—C(R)=CH—R′ [(9), (10)].

Dans le cadre d'une étude en cours nous avons été conduits à préparer certains d'entre eux. Nous les avons obtenus par réaction d'Arbuzov entre les trialkylphosphites et les halogénures énуniques.

Nous avons opposé aux phosphites d'éthyle et de méthyle, le bromo-1 méthyl-3 butène-3 yne-1, les isomères *cis* et *trans* du bromo-1 méthyl-3 pentène-3 yne-1 et le bromo-1 éthynyl-1 cyclohexène.

Ces bromures sont obtenus selon la technique décrite par Colonge (11) pour l'obtention d'halogéno-1 alcoyl-3 ol-3 butyne-1. Ils sont peu stables et ne peuvent être conservés.

Deux types de phosphonates ont été préparés, dont la liste et les caractéristiques physiques sont données dans le tableau I.

La structure de tous ces composés est confirmée par les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire.

Partie expérimentale. — *a. Préparation des bromures.* — On agite pendant 2 h à 0°C une mole de carbure énуne [(12), (13)] et une solution d'hypobromite de potassium obtenue en mélangeant 600 g de potasse,

TABLEAU I.

Phosphonates.	É (°C/mm Hg).	n_d^t.	d_4^t.	Rdt (%).
$(C_2H_5O)_2P(=O)-C\equiv C-C(C_2H_5)=CH_2$	$82/_{0,1}$	$1,4702/_{25}$	$1,042/_{24}$	60
$(CH_3O)_2P(=O)-C\equiv C-C(C_2H_5)=CH_2$	$82/_{1,5}$	$1,4818/_{24}$	$1,121/_{24}$	53
$(C_2H_5O)_2P(=O)-C\equiv C-C(CH_3)=CH(CH_3)$	$102/_{0,2}$	$1,4810/_{20}$	$1,069/_{20}$	52
$(C_2H_5O)_2P(=O)-C\equiv C-C(CH_3)=CH(CH_3)$	$86/_{0,1}$	$1,4753/_{23}$	$1,043/_{23}$	57
$(CH_3O)_2P(=O)-C\equiv C-C(CH_3)=CH(CH_3)$	$90\text{-}95/_{0,2}$	$1,5093/_{23}$	$1,196/_{23}$	52
$(CH_3O)_2P(=O)-C\equiv C-C(CH_3)=CH(CH_3)$	$81/_{0,1}$	$1,4855/_{24}$	$1,100/_{24}$	30
$(C_2H_5O)_2P(=O)-C\equiv C-$(cyclohexène-1 yl)	$147/_{0,05}$	$1,5030/_{23}$	$1,106/_{23}$	77

82 cm³ de brome et 2 400 cm³ d'eau. Pour la préparation du bromo-1 éthynyl-1 cyclohexène il est nécessaire de chauffer aux environs de 60°C.

Après extraction à l'éther et distillation sous azote ([14]) on obtient les bromures dont les constantes physiques sont données ci-dessous :

TABLEAU II.

Bromures.	É (°C/mm Hg).	n_d^t.	d_4^t.	Rdt (%).
$CH_2=C(C_2H_5)-C\equiv C-Br$	$48/_{57}$	$1,5020/_{23}$	$1,298/_{23}$	60
$CH(CH_3)=C(CH_3)-C\equiv C-Br$	$44/_{45}$	$1,5182/_{24}$	$1,330/_{24}$	52
$CH(CH_3)=C(CH_3)-C\equiv C-Br$	$38/_{45}$	$1,5090/_{22}$	$1,304/_{22}$	50
(cyclohexène-1 yl)$-C\equiv C-Br$	$86/_{20}$	$1,5516/_{24}$	$1,344/_{24}$	18

b. Préparation des phosphonates. — Le bromure et le phosphite sont mélangés à température ordinaire et le mélange est porté progressivement

aux environs de 120°C sous atmosphère d'azote. La réaction se déclenche brutalement et est très exothermique. Quand elle est terminée les phosphonates sont distillés sous azote.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) K. N. Animisov et A. N. Nesmeyanov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1955, p. 1006.

(2) H. I. Jacobson, M. J. Griffin, S. Preis et E. V. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2608.

(3) B. C. Saunders et P. Simpson, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 47.

(4) B. I. Ionin et A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 2387.

(5) C. M. Welch, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3270.

(6) A. P. Boisselle et N. A. Meihnardt, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1828.

(7) P. Cadiot, W. Chodkiewicz, B. Borecka, C. Charrier et M. P. Simmonin, Colloque du C. N. R. S., *Les composés organiques du phosphore*, Toulouse, octobre 1965.

(8) G. Sturtz, C. Charrier et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1707.

(9) A. A. Petrov et B. I. Ionin, *Zh. Obshch. Khim.*, 39, 1963, p. 2863.

(10) B. I. Ionin et L. N. Mashlyakovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 39, 1965, p. 1599.

(11) J. Colonge et L. Cumet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 841.

(12) J. C. Traynard, *Thèse*, Marseille, 1961.

(13) M. Bertrand et H. Monti, *Tetrahedron letters*, 9, 1968, p. 1069.

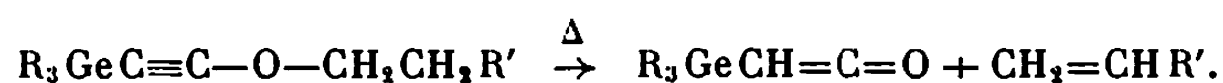
(14) Les distillations sous azote modifient légèrement les températures d'ébullition.

(École de Chimie
et Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés organogermaniques à fonction cétène*. Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles, André Laporterie** et **Michel Lesbre**, présentée par M. Henri Normant.

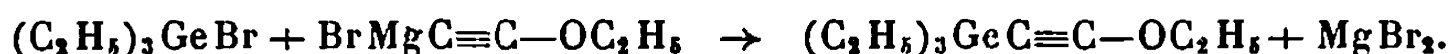
Le triéthylgermylcétène $(C_2H_5)_3GeCH{=}C{=}O$, premier dérivé du germanium à fonction cétène, a été obtenu par pyrolyse du triéthylgermyléthoxyacétylène. Au cours de la synthèse de ce dernier composé, il se forme suivant les conditions expérimentales, une quantité variable de bis-(triéthylgermyl) cétène $[(C_2H_5)_3Ge]_2C{=}C{=}O$ résultant de l'action du triéthylgermyléthoxyacétylène sur le bromure de triéthylgermanium en excès en présence de bromure de magnésium. La structure des germyleétènes a été établie par leurs spectres infrarouges, ultraviolets et de R. M. N. et confirmée par leur réactivité chimique.

A. Synthèse. — La décomposition thermique des composés alcoxyacétyléniques [(1), (2)] par scission homolytique de la liaison oxygène-alcoyle, constitue une méthode intéressante de formation des cétènes; cette réaction a été utilisée récemment en chimie organique du silicium (3) et nous l'avons étendue aux composés organogermaniques :



$$R_3GeC{\equiv}C{-}O{-}CH_2CH_2R' \xrightarrow{\Delta} R_3GeCH{=}C{=}O + CH_2{=}CHR'.$$

1° *Triéthylgermyléthoxyacétylène* $(C_2H_5)_3GeC{\equiv}C{-}OC_2H_5$. — Ce dérivé a été obtenu par action du bromure de triéthylgermanium sur un excès du magnésien de l'éthoxyacétylène au sein de l'éther :



$$(C_2H_5)_3GeBr + BrMgC{\equiv}C{-}OC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_3GeC{\equiv}C{-}OC_2H_5 + MgBr_2.$$

Il est possible de le distiller sans décomposition sous pression très réduite.

$É_1$ 60°; n_4^{20} 1,4633; d_D^{20} 1,0765.

Analyse : $C_{10}H_{20}OGe$, calculé %, C 52,47; H 8,80; trouvé %, C 52,23; H 8,72.

2° *Triéthylgermylcétène* $(C_2H_5)_3GeCH{=}C{=}O$. — Le triéthylgermyléthoxyacétylène se décompose à 140° avec dégagement d'éthylène et formation du triéthylgermylcétène (Rdt 70 %) :



$$(C_2H_5)_3GeC{\equiv}C{-}OC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH{=}C{=}O + C_2H_4$$

$É_{15}$ 70°; n_D^{20} 1,4633; d_4^{20} 1,1016.

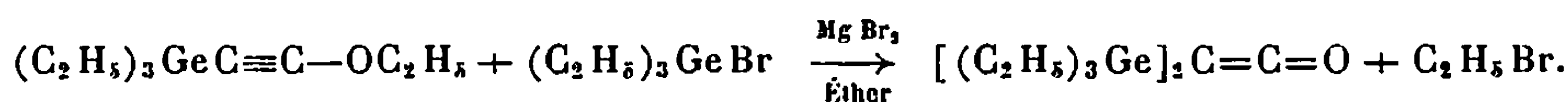
Analyse : $C_8H_{16}OGe$, calculé %, C 47,84; H 8,03; trouvé %, C 47,46; H 7,73.

3° *Bis-(triéthylgermyl) cétène* $[(C_2H_5)_3Ge]_2C=C=O$. — Le rendement de la synthèse du triéthylgermyléthoxyacétylène est tributaire des conditions expérimentales, et peut atteindre 90 % lorsqu'on utilise un défaut de triéthylbromogermane (0,77 mole par mole de magnésien) et lorsque la réaction est effectuée à la température ambiante. Si l'on opère au reflux de l'éther, en présence d'un excès de triéthylbromogermane, on observe une diminution du rendement en éther acétylénique, tandis qu'apparaît une proportion importante d'un nouveau dérivé : le bis-(triéthylgermyl) cétène.

$É_{0,8}$ 105°; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 1,1724.

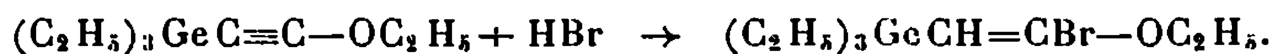
Analyse : $C_{14}H_{30}Ge_2O$, calculé %, C 46,76; H 8,41; trouvé %, C 46,70; H 8,27.

Tout récemment, Shchukovskaya et coll. [4] ont mentionné la formation du bis-(triméthylsilyl) cétène isologue lors de la synthèse du triméthylsilylbutoxyacétylène, après hydrolyse du milieu réactionnel. Or nous avons pu vérifier que dans le cas du germanium, le cétène bisubstitué se forme même en l'absence d'hydrolyse, et qu'il résulte de l'action du triéthylbromogermane sur le triéthylgermyléthoxyacétylène au sein de l'éther, en présence de bromure de magnésium :



$$(C_2H_5)_3GeC\equiv C-OC_2H_5 + (C_2H_5)_3GeBr \xrightarrow[\text{Éther}]{MgBr_2} [(C_2H_5)_3Ge]_2C=C=O + C_2H_5Br.$$

4° *Triéthylgermyl-1 bromo-2 éthoxy-2 éthylène* $(C_2H_5)_3GeCH=CBr-OC_2H_5$. — Ce dérivé prend naissance en petite quantité lorsqu'on hydrolyse le mélange réactionnel lors de la synthèse du triéthylgermyléthoxyacétylène. Comme pour le dérivé correspondant du silicium [5] sa formation s'explique par l'addition d'acide bromhydrique sur le composé alcoxyacétylénique :



$$(C_2H_5)_3GeC\equiv C-OC_2H_5 + HBr \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH=CBr-OC_2H_5.$$

$É_{1,2}$ 80°; n_D^{20} 1,4947; d_4^{20} 1,2915.

Analyse : $C_{10}H_{21}BrOGe$, calculé %, C 38,77; H 6,83; Br 25,79; trouvé %, C 39,39; H 6,78; Br 25,45.

B. Critères spectrographiques. — Les spectres infrarouges, ultraviolets et de R. M. N., confirment les structures des composés étudiés.

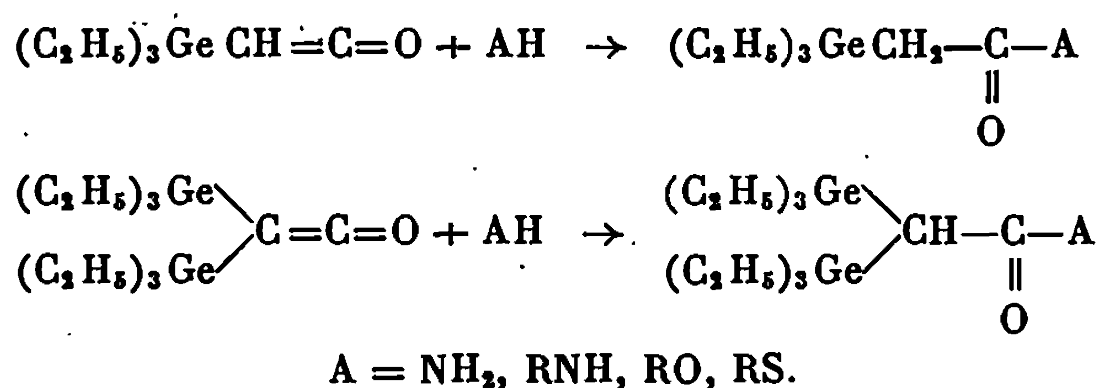
Les spectres infrarouges des deux types de germyleétènes sont comparables à ceux des cétènes ordinaires [6] et à ceux des silylcétènes [4]. Le germylcétène monosubstitué présente en particulier à 2 090 cm^{-1} la bande d'absorption très intense caractéristique de la vibration antisymétrique $\nu_{C\leftrightarrows C\leftrightarrows O}$, et à 3 040 cm^{-1} la bande de vibration de valence $\nu_{=C-H}$. Dans le cas du cétène bisubstitué, cette dernière absorption a

disparu, et la bande caractéristique du groupement cétène est située à 2 060 cm^{-1}.

Les spectres ultraviolets des germylcétènes en solution dans l'isooctane, montrent un maximum d'absorption situé à 317 mμ dans le cas du dérivé monogermanié, et à 285 mμ pour le composé bisubstitué.

Le spectre de R. M. N. du triéthylgermylcétène, effectué dans CCl_4 montre à $\delta = 1{,}55 . 10^{-6}$ (référence interne T. M. S.) le signal du proton unique appartenant au groupement fonctionnel.

C. Réactivité chimique. — Les deux types de germylcétènes donnent les réactions d'addition caractéristiques du groupement cétène. Les alcools, les thiols, les phénols, l'ammoniac et les amines conduisent aux dérivés β fonctionnels mono et digermaniés :



A = NH_2, RNH, RO, RS.

La réduction du triéthylgermylcétène par l'hydrure de lithium-aluminium conduit au triéthylgermyl-2 éthanol-1 préparé antérieurement par des méthodes différentes [(7), (8)] :



Toutefois, les germylcétènes ne donnent pas avec le brome une réaction d'addition sur la double liaison carbone-carbone comme le font les cétènes ordinaires (9) et les silylcétènes (3) : on observe, à basse température, le clivage de la liaison Ge—C qui conduit à la formation de triéthylbromogermane.

Le triéthylgermylcétène se polymérise facilement; ce phénomène peut être suivi en spectrographie infrarouge. A la température de 50° on voit apparaître des absorptions à 1660, 1720 et 1790 cm^{-1} tandis que la bande caractéristique du groupement cétène (2 090 cm^{-1}) régresse lentement. A 200° la polymérisation est rapide, et la nature des polymères semble différente : il apparaît en effet une bande supplémentaire à 1920 cm^{-1} attribuable à la formation d'un groupement allénique.

Le bis-(triéthylgermyl) cétène, plus stable thermiquement, reste à l'état monomère même après un chauffage prolongé à 100°.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) J. Ficini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1367.

(2) I. N. Nazarov et A. N. Semenovskii, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1959, p. 1772.

(3) L. L. Shchukovskaya, R. I. Pal'chik et A. N. Lazarev, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 164, 1965, p. 357.
(4) L. L. Shchukovskaya, A. I. Kol'tsov, A. N. Lazarev et R. I. Pal'chik, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1968, p. 892.
(5) L. L. Shchukovskaya et R. I. Pal'chik, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 12, 1964, p. 2228.
(6) Sh. Dadzhimutinov, N. A. Slovokhotova et V. A. Kargin, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 40, 1966, p. 479.
(7) M. Lesbre, J. Satgé et M. Massol, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2842.
(8) Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko et I. F. Lutsenko, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.) 35, 1965, p. 1173.
(9) N. T. M. Wilsmore, *J. Chem. Soc.*, 91, 1907, p. 1938.

(*Laboratoire des Organométalliques,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.*)

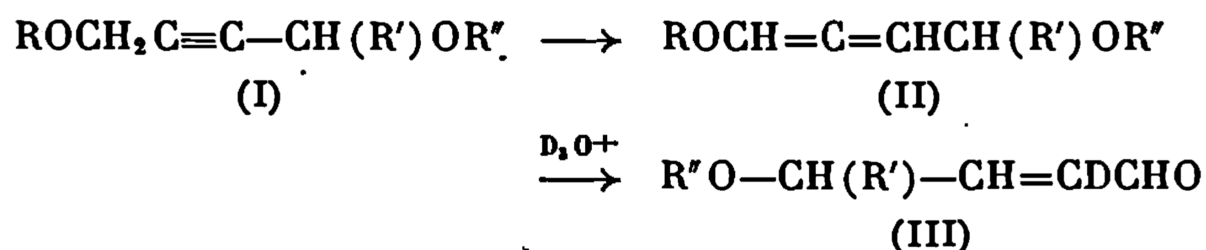
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de diéthers alléniques et leur transformation en alcoxy-4 aldéhydes α-éthyléniques α-deutériés.* Note (*) de M. RICHARD MANTIONE et Mlle AVANY ALVES, présentée par M. Henri Normant.

Les acétyléniques α, α'-diéthers sont isomérisés en diéthers alléniques par le tertiobutylate de potassium dans le DMSO. Les alléniques formés sont hydrolysés, par un acide deutérié en solution dans l'eau lourde, en alcoxy-aldéhydes α-éthyléniques α-deutériés. Ces derniers sont comparés à leurs homologues non deutériés.

Le comportement des acétyléniques α, α'-diéthers (I) au cours d'un traitement basique dépend surtout de la nature de l'agent nucléophile utilisé [1]. En général, il se produit une réaction de dégradation avec élimination d'alcool. Ainsi, il se forme un alcoxyényne par action d'un amidure alcalin au sein de l'ammoniac liquide [2] ou un éther cumulénique par action du butyl-lithium dans l'éther [3].

Le tertiobutylate de potassium en solution dans le DMSO permet d'obtenir les diéthers alléniques avec de bons rendements [1].

Les alléniques (II) sont hydrolysés avec un acide deutérié dilué dans l'eau lourde en alcoxy-aldéhydes α-éthyléniques α-deutériés (III).



$$\underset{(I)}{ROCH_2C{\equiv}C{-}CH(R')OR''} \longrightarrow \underset{(II)}{ROCH{=}C{=}CHCH(R')OR''}$$
$$\xrightarrow{D_3O^+} \underset{(III)}{R''O{-}CH(R'){-}CH{=}CDCHO}$$

La deutériation du carbone éthylénique en α de la fonction aldéhydique est totale lorsque la molécule ne possède pas de substituant aromatique. Dans le cas contraire, et pour des fonctions variées, la deutériation est partielle.

1. PRÉPARATION DES ACÉTYLÉNIQUES α, α'-DIÉTHERS. — Les diéthers α, α'-acétyléniques (I) ont été obtenus selon [1] par condensation d'éthers α-chlorés sur les magnésiens acétyléniques préparés dans le THF.

Diéthers acétyléniques : $Me_3COCH_2C{\equiv}C{-}CH(R)OCH_3$.

N°	R.	É (°C/mm Hg).	n_D^T.
1	CH_3	46/0,6	1,4363/23
2	C_2H_5	59/0,9	1,4391/22
3	iso-C_3H_7	57/0,7	1,4405/22
4	n-C_5H_{11}	85/0,5	1,4435/22

Les rendements sont compris entre 65 et 80 %. La pureté des produits est contrôlée par chromatographie en phase vapeur (colonne SE 30 de 3 m) et par les microanalyses.

2. Isomérisation. — L'isomérisation de 0,05 M de diéther acétylénique est réalisée par 1 g de tertiobutylate de potassium en solution dans 30 ml de DMSO. Elle est suivie en prélevant dans le milieu réactionnel, à intervalles de temps choisis, 0,3 ml de solution qui est diluée dans 1 ml d'éther puis hydrolysée par l'acide chlorhydrique ([4]) concentré. La couche organique est directement analysée par chromatographie. Si la réaction n'est pas terminée, on l'achève en chauffant à 60° ou en rajoutant une petite quantité de tertiobutylate de potassium. Après hydrolyse à l'eau pure et traitements habituels, on distille les alléniques.

Diéthers alléniques : $Me_3COCH{=}C{=}CHCH(R)OCH_3$.

N°	R.	É (°C/mm Hg).	n_D^T.
1	CH_3	39-40/0,4	1,4515/22
2	C_2H_5	60/1	1,4560/22
3	iso-C_3H_7	51/0,4	1,4527/22
4	n-C_5H_{11}	92/1	1,4710/22

Les rendements sont supérieurs à 80 % sauf pour 4 (50 %) où il se forme des produits lourds non identifiés. Les microanalyses correctes permettent de vérifier qu'il n'y a pas eu variation de la composition élémentaire de la molécule. L'identification des produits est réalisée par infrarouge : bande allénique à 1950 cm^{-1} et apparition d'une bande caractéristique à 1160 cm^{-1} que l'on attribue au groupe éther conjugué avec la fonction allénique. Mais si l'infrarouge permet d'identifier l'allénique, il donne peu de renseignements quant à sa pureté car la triple liaison a une bande d'intensité très faible et il pourrait rester du produit de départ. Le doute est levé par l'analyse des spectres R. M. N. et la lecture du chromatogramme effectué après hydrolyse acide de l'allénique.

3. Préparation des aldéhydes α-éthyléniques α-deutériés. — On sait que l'hydrolyse acide des éthers alléniques fournit des carbonylés α-éthyléniques [([1]), ([5]), ([6]), ([7])]. Cette hydrolyse s'effectue à froid avec l'acide chlorhydrique concentré et il se forme l'aldéhyde éthylénique *trans* pratiquement pur. Avec l'acide chlorhydrique dilué, il est nécessaire de chauffer à l'ébullition de l'éther et les isomères *cis* et *trans* sont tous deux présents.

En opérant avec l'acide chlorhydrique deutérié commercial, en solution à 20 % dans l'eau lourde, nous avons obtenu les aldéhydes α-éthyléniques α-deutériés *cis* et *trans*.

L'acide sulfurique concentré polymérise l'allénique. Avec l'acide sulfurique dilué on obtient également les isomères *cis* et *trans*.

Aldéhydes α-deutériés : $CH_3OCH(R)CH=CDCHO$.

N°	R.	É(°C/mmHg).	n_D^T.
1.............	CH_3	58/17	1,4483/22
2.............	C_2H_5	70/17	1,448 /22
3.............	iso-C_3H_7	34/0,35	1,4483/22
4.............	*n*-C_5H_{11}	62–63/0,8	1,4538/22

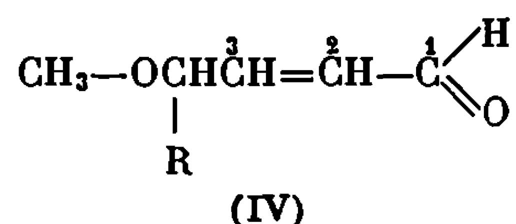
Les rendements sont de l'ordre de 60 %.

La chromatographie en phase vapeur sépare les isomères *cis* et *trans* mais pas les produits deutériés de leurs homologues non deutériés. De plus, les constantes physiques très voisines ne permettent pas de les distinguer. La différenciation par infrarouge est possible mais délicate :

On note la disparition dans le composé deutérié des vibrations de déformation hors du plan $\delta(CH=CH)$ à 980 cm^{-1} *trans* et 755 cm^{-1} *cis*. $\nu(C=C)$ qui est de 1640 cm^{-1} dans le composé normal, est abaissé à 1630-1615 cm^{-1}. Ceci est en accord avec ce qui est observé dans les dichloro-1.2 propènes *cis* et trans ([8]).

$\nu(C=O)$ très intense, apparaît à 1690 cm^{-1}.

La R. M. N. s'avère une méthode particulièrement appropriée à ce type de problèmes. En effet, en considérant le proton aldéhydique 1 dans



(IV)

on peut différencier les isomères *cis* et *trans*, deutériés et non deutériés. Ainsi, pour $R = CH_3$:

$$\delta_1 = 10{,}08.10^{-6} \quad \text{et} \quad J_{1-2} = 7{,}9\,\text{Hz} \quad cis,$$
$$\delta_1 = 9{,}54.10^{-6} \quad \text{et} \quad J_{1-2} = 7{,}6\,\text{Hz} \quad trans.$$

Ces attributions sont confirmées par les couplages $J_{2-3} = 16{,}2$ Hz *trans* et $J_{2-3} = 11{,}7$ Hz *cis*.

Pour les composés deutériés, les déplacements chimiques δ_1 sont les mêmes que ceux de leurs homologues (IV) mais les couplages J_{1-2} sont très différents et font ressortir la présence du deutérium en position 2 :

$$J_{12} = 0{,}8\,\text{Hz} \quad cis \quad \text{et} \quad J_{12} = 1\,\text{Hz} \quad trans \quad \text{(triplet)}.$$

Ces résultats sont confirmés par l'analyse du spectre dans la région éthylénique. Les paramètres R. M. N. complets de (III) et (IV) *cis* et *trans* seront publiés ultérieurement.

Nous avons appliqué cette nouvelle méthode de deutériation de carbone éthylénique à des molécules possédant un noyau aromatique en vue d'obtenir :



Nous avons remarqué que dans ces cas, la deutériation du carbone envisagé est partielle. L'étude de la fixation du deutérium est en cours. Un échange du deutérium avec les hydrogènes du cycle est sans doute à considérer.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) R. MANTIONE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(2) J. H. VAN BOOM, L. BRANDSMA et J. F. ARENS, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas*, 85, 1966, p. 580.

(3) R. MANTIONE, Résultats non publiés.

(4) R. MANTIONE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 90.

(5) R. MANTIONE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(6) H. NORMANT et R. MANTIONE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1347.

(7) J. H. VAN BOOM, P. P. MONTIJN, L. BRANDSMA et J. F. ARENS, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 31.

(8) L. J. BELLAMY, *The Infra Red Spectra of Complex molecules*, 2e éd., 1958; BERNSTEIN et L. POWLING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1843.

(9) R. MANTIONE, M.-L. MARTIN, G. J. MARTIN et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2912.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
1, *rue Victor-Cousin*, *75-Paris*, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réactivité de quelques stéroïdes fluorés vis-à-vis de la* 3 *(ou* 17*)-β-hydroxystéroïde NAD oxydoréductase de* Pseudomonas Testosteroni. Note (*) de Mme **Magdeleine Mousseron-Canet**, MM. **André Crastes de Paulet**, **Jean-Louis Borgna**, **Michel Fosset** et Mme **Geneviève Lanet-Nouvel**, transmise par M. Max Mousseron.

Introduit à distance de la position 17 β-hydroxy, un fluor augmente considérablement la vitesse maximale (V_m) d'oxydation d'un stéroïde par la 3 (ou 17)-β-hydroxystéroïde NAD oxydoréductase de *Pseudomonas Testosteroni.*

L'action de la 3 (ou 17)-β-hydroxystéroïde NAD oxydoréductase (β-HS-NAD-OR) de *Pseudomonas Testosteroni* a été étudiée sur un groupe de stéroïdes 17β hydroxylés : ces stéroïdes ont été choisis de sorte que l'environnement immédiat de la fonction alcool secondaire oxydée par l'enzyme soit le même que celui de la jonction CD *trans* hydrindane de la testostérone. En l'absence de fonction ou de groupement polaire sur le noyau A, l'oxydation en C_{17} est très lente; la présence sur ce noyau de groupement polaire augmente considérablement cette vitesse d'oxydation : cet effet est particulièrement remarquable lorsque le groupement polaire est un halogène : Cl et surtout F [1].

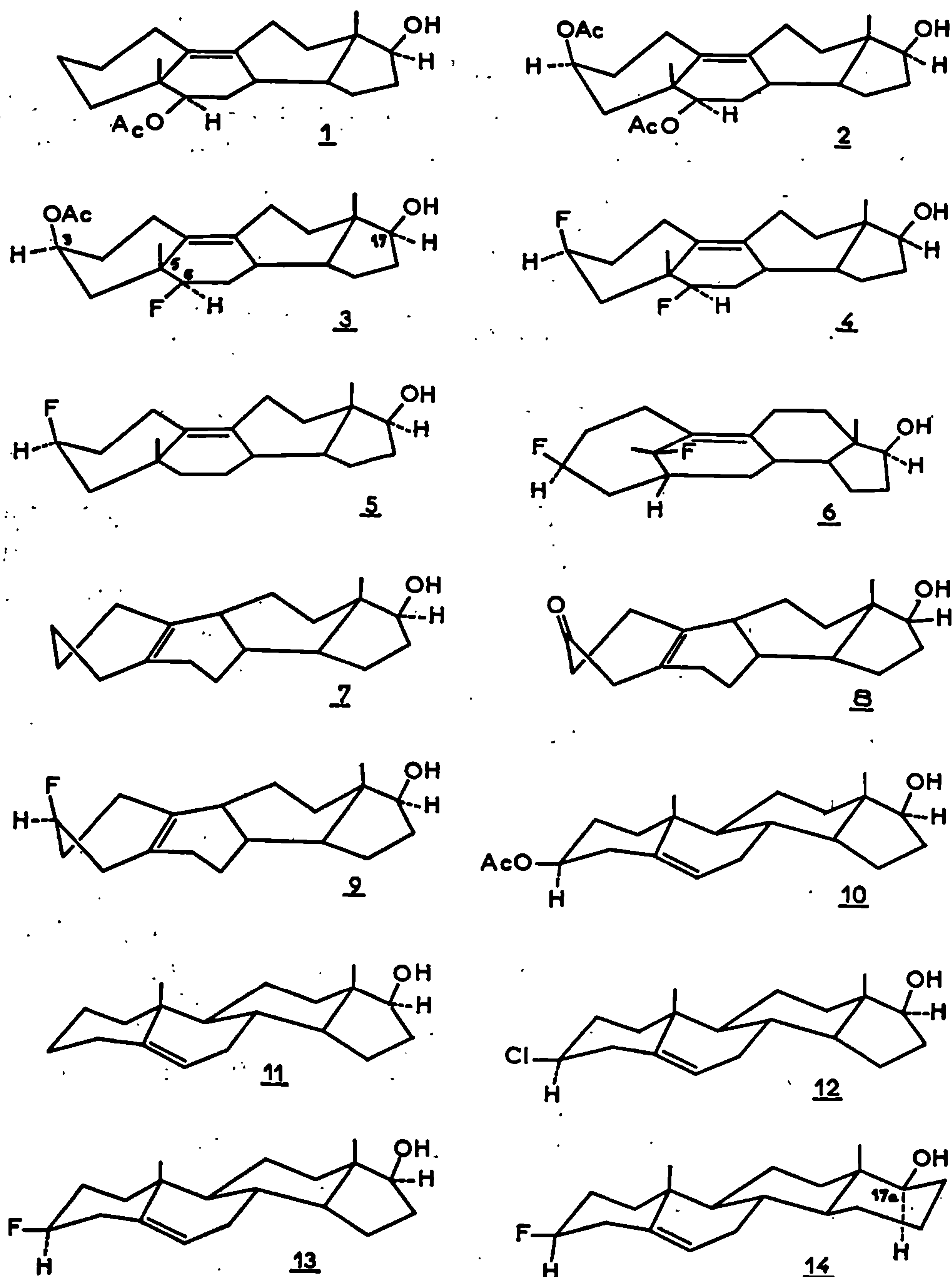
Ces résultats nous ont conduits à intensifier des recherches sur les stéroïdes fluorés, sur le plan synthétique et sur le plan enzymatique, car ces stéroïdes possèdent de remarquables propriétés biologiques encore inexpliquées.

L'effet de l'introduction d'un atome de fluor à distance du groupement 17β OH sur l'oxydation de cette fonction par la β HS-NAD-OR de *Pseudomonas Testosteroni* a donc été systématiquement recherché sur trois groupes de substrats synthétiques : stéroïdes du groupe Westphalen (Groupe I) [2], stéroïdes nor-19 Δ 5 (10) (Groupe II) [3], stéroïdes dérivés de l'androstène-5 (Groupe III).

Dans chacun de ces trois groupes on observe que l'introduction d'un atome de fluor en C_3 ou (et) C_6 augmente considérablement et de façon systématique V_m ainsi que, mais de façon moins régulière, K_m (tableau II).

Les résultats concernant les stéroïdes modifiés de la série de Westphalen sont particulièrement remarquables : non fluorés ces stéroïdes sont de *très mauvais substrats* [4]. Leur V_m d'oxydation augmente considérablement lorsqu'un atome de fluor est introduit dans le noyau A ou B (comparer 1 et 2 non fluorés) avec 3, 4, 5 et 6 : malgré leur squelette inhabituel, les stéroïdes 4, 5 et 6 sont en particulier des substrats remarquables ($V_m > 100$,

TABLEAU I.



donc supérieure à V_m de la testostérone, substrat « type » pour l'enzyme considérée).

On observe également une augmentation très nette des K_m qui passent de $0,2\text{-}0,7.10^{-5}$ M à $1,5\text{-}7.10^{-5}$ M.

TABLEAU II.

Valeurs des V_m et K_m d'oxydation en 17.

Composés.	Groupe.	V_m.	K_m (10^{-5} M).
Testostérone (*)	(III)	100	0,1
1	(I)	13	0,2
2	(I)	9	0,7
3	(I)	41	2,6
4	(I)	146	1,5
5	(I)	137	7
6	(I)	200	1,5
7	(II)	148	0,6
8	(II)	184	0,2
9	(II)	244	0,5
10	(III)	103	0,6
11	(III)	158	4,2
12	(III)	260	4,6
13	(III)	300	2,8
14	–	0	–

(*) Les V_m sont exprimées en valeur relative par rapport à la vitesse d'oxydation de la testostérone prise égale à 100 à une concentration de 10^{-6} M [justification (1)].

De même, en série nor-19-Δ-5 (10), le composé fluoré 9 se montre bien meilleur substrat que les dérivés 7 et 8 non fluorés, eux-mêmes substrats excellents.

Enfin, dans la série de l'androstène-5 les dérivés 3 β-chloro 12 et 3 β-fluoro 13, montrent de très fortes V_m. Par contre, le composé D homo-17*a* 14 dont on a montré que sa forme ne convenait pas au site enzymatique, possède une V_m nulle malgré un substituant 3 β-F (1-5).

En conclusion : l'effet de l'adjonction d'un atome de fluor se montre absolument constant pour tous les substrats étudiés y compris ceux dont la configuration était peu favorable à une adaptation du site enzymatique.

Les études se poursuivent actuellement pour voir si ce phénomène s'observe avec d'autres stéroïdes déshydrogénases.

Il est permis de supposer que ces résultats pourront éclairer certaines propriétés physiologiques particulières aux stéroïdes fluorés.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) M. Fosset et A. Crastes de Paulet, *Bull. Soc. chim. Biol.*, 49, 1967, p. 1083.
(2) J.-C. Brial et M. Mousseron-Canet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3321.
Au cours de ce travail alors que nous essayions de synthétiser les homologues fluorés du type Westphalen sans fonction en 6, nous avons mis en évidence un nouveau réarran-

gement du squelette carboné. Ce nouveau composé difluoré 6 a montré une réactivité enzymatique très élevée.

(3) M. MOUSSERON-CANET et J. L. BORGNA, Brevet français n° P. V. 160.854.

(4) Ces stéroïdes présentent en effet des modifications importantes de la jonction A/B ainsi qu'un 5 β-méthyle les privant d'affinité structurale pour le moule récepteur constituant le site enzymatique.

(5) M. MOUSSERON-CANET, J. L. BORGNA, Y. BÉZIAT et C. CHAVIS, *Comptes rendus*, 267, série D, 1968, p. 787.

(M. M.-C., J.-L. B. et Mme L.-N. :
R. C. P. 70, *École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École-Normale,*
34-*Montpellier, Hérault;*
A. C. de P. et M. F. :
Groupe de Recherches
sur la Biologie des stéroïdes,
I.N.S.E.R.M. U.58, *Institut de Biologie,*
Faculté de Médecine,
boulevard Henri-IV, 34-*Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite.* Note (*) de Mlle **Nicole Daumas** et M. **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

La sorption ou la désorption de réactifs par le graphite s'effectue en général de façon discontinue, par l'intermédiaire de phases définies ou stades. Les études cristallographiques ont montré que ceux-ci correspondent à des séquences ordonnées des feuillets carbonés et des couches de réactifs insérés. En effet, les réflexions $00l$ sur ces plans sont généralement intenses et fines.

D'autre part, le passage d'un stade au suivant s'accompagne d'une variation de la période d'identité, dans la direction normale aux plans des feuillets, de 3,35 Å, soit de la valeur de la distance interplanaire dans le graphite pur.

De là, les modèles « classiques » représentés sur la partie gauche de la figure, et qui ont été jusqu'ici adoptés par l'ensemble des chercheurs.

Or si ces modèles s'accordent bien avec les déterminations radiocristallographiques, pyenométriques et dilatométriques effectuées jusqu'ici, ils ne permettent pas d'expliquer les mécanismes des réactions chimiques mettant en jeu les composés d'insertion.

Selon Diebold et Hérold [1], les halogènes réagissent avec les composés graphite-métaux alcalins pour donner des systèmes biphasés, dispersions d'halogénures cristallisés dans la masse du graphite.

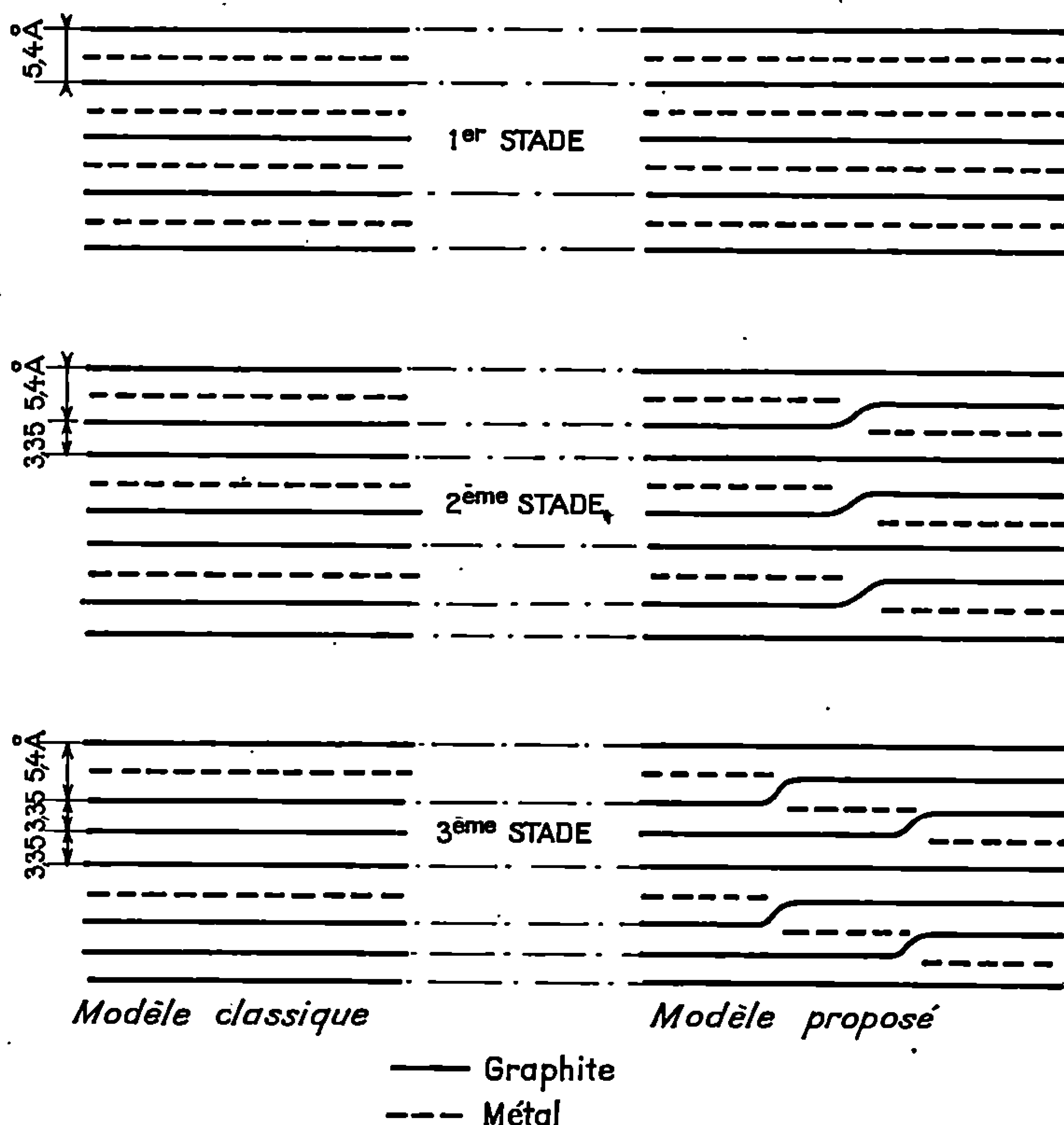
Nous avons montré que l'oxygène et le monoxyde de carbone donnent des produits du même type, la phase cristalline dispersée étant alors KO_2 ou K_2CO_3.

Ces diverses réactions reviennent en fin de compte à extraire le métal alcalin inséré, avec formation d'une phase cristalline nouvelle. Celle du monoxyde de carbone qui débute vers 200°C sous 20 cm de mercure, et se termine vers 400°C a fait l'objet d'une étude méthodique : l'appareillage utilisé permet des prélèvements successifs du solide pour examen radiocristallographique à divers degrés d'avancement de la réaction, ceux-ci étant évalués par voie manométrique.

Dans ces conditions, partant du composé KC_8, on observe l'apparition successive des phases KC_{24}, KC_{36} et KC_{48}, deux phases voisines se trou-

vant en général simultanément présentes; de même, partant de KC_{24}, on obtient KC_{36} puis KC_{48}. Des observations analogues ont été faites lors de l'oxydation progressive de KC_8 et de KC_{24} par l'oxygène.

Si l'on utilise le modèle classique, il faut, pour interpréter ces résultats, admettre en cours de réaction l'évacuation complète par le métal alcalin d'un certain nombre d'intervalles entre feuillets, avec retour à la distance interplanaire de 3,35 Å, et simultanément le remplissage complet d'autres



Représentation schématique des composés lamellaires.
(Cas du Système Graphite–Potassium).

intervalles. Or, la présence du monoxyde de carbone rend pratiquement impossible le transfert de l'alcalin d'un intervalle à l'autre à l'extérieur des cristallites.

Il est beaucoup plus simple d'admettre un appauvrissement simultané de toutes les couches métalliques entraînant une réorganisation d'ensemble : dans chaque intervalle entre feuillets, certaines zones continuent à être occupées, mais par des couches de métal un peu moins denses que dans KC_8 (passage de la structure octale à la structure dodécale); d'autres zones sont entièrement évacuées, et, moyennant un plissement au passage d'une zone à l'autre, les feuillets y retrouvent leur distance normale de 3,35 Å. De plus, du fait des répulsions électro-

statiques, les zones occupées de chaque intervalle viennent se placer en face des zones libres de métal des intervalles adjacents, ce qui restitue localement les séquences caractéristiques des stades.

On est ainsi conduit à un modèle structural nouveau (partie droite de la figure) qui concilie l'existence des stades définis avec la présence du réactif inséré dans tous les intervalles entre feuillets. Il est identique au modèle « classique » pour les composés du premier stade.

La diffraction des rayons X est évidemment influencée par la répartition du réactif inséré à l'intérieur de chaque cristallite. On peut donc espérer choisir entre le modèle « classique » et le « nouveau » modèle proposé, à partir de mesures des intensités, et peut-être des largeurs des raies. Ce choix devrait pouvoir être confirmé par une étude fine de diverses propriétés physiques et électroniques des composés d'insertion.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) R. DIEBOLD et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1328; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 578.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Grandville,* 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'oxydation du n-butyl-sulfure catalysée par un mélange de charbon actif et de phtalocyanine de cobalt.* Note (*) de Mme **Jacqueline Nechtschein**, transmise par M. Louis Néel.

L'oxydation par l'air des mercaptans en disulfures est généralement effectuée en solution alcaline, en présence de catalyseurs, en particulier de phtalocyanine de cobalt déposée sur du charbon. On montre que les deux solides pris séparément sont très peu actifs mais que leur simple mélange mécanique donne un catalyseur de très haut niveau d'activité.

Le dérivé sulfoné de la phtalocyanine de cobalt, soluble dans les solutions alcalines est un catalyseur très actif de l'oxydation des mercaptans ([1]). Cette réaction s'effectue à température ambiante et conduit aux disulfures insolubles. Des auteurs ont montré que la phtalocyanine de cobalt — composé insoluble — déposée sur un support de charbon est aussi un catalyseur actif ([2]). Après avoir observé que la phtalocyanine de cobalt préparée sous forme très divisée est très peu active, nous avons montré que la présence simultanée de charbon et de phtalocyanine de cobalt est nécessaire pour réaliser un catalyseur hétérogène très actif pour l'oxydation des mercaptans.

La méthode expérimentale a été celle proposée par Wallace et coll. ([3]). Elle consiste à étudier, à température ambiante, en régime statique, l'oxydation du *n*-butyl-mercaptan en présence d'une solution aqueuse de soude. La réaction est suivie par mesure de la quantité d'oxygène consommé en cours du temps. Cependant, la réaction étant très rapide, on a remplacé l'agitateur à hélice tournant à 1000 tr/mn par un système d'agitation à vitesse variable de type balancelle décrit par Jungers ([4]). Ce système permet de meilleurs contacts entre les solides, les liquides et le gaz. On verra que la vitesse d'agitation est un facteur extrêmement important. Pour toute cette étude, les conditions expérimentales étaient les suivantes :

— température de la réaction : 23°C;

— poids de catalyseur : 200 mg;

— solution de soude 2 N : 90 cm^3;

— *n*-butyl-mercaptan, t_e 98°C : 0,1 mole.

Le charbon était un charbon végétal actif recalciné au four à 300°C.

La phtalocyanine de cobalt a été synthétisée par la méthode décrite par Lever ([5]).

Les mélanges étaient réalisés par broyage pendant 15 mn dans un broyeur à billes. Les produits purs étaient de même broyés dans des conditions identiques. On obtenait une poudre très fine d'aspect homogène.

Les surfaces spécifiques déterminées par la méthode de B. E. T. d'adsorption de l'azote sont de 25 m^2/g pour la phtalocyanine de cobalt et 500 m^2/g pour le charbon végétal.

Vi en cc. O_2/mn

200
150
100
50

Phtalocyanine 25 50 75 Charbon

1
2
3
4

Courbe 1 : Vitesse d'agitation { ● 500 tr/mn ; ⊙ 550 »
» 2 : » » ○ 400 »
» 3 : » » △ 300 »
» 4 : » » ▼ 150 »

La droite représente la vitesse théorique de la réaction pour une forte agitation (somme des vitesses des deux constituants pris séparément).

On a vérifié que le produit de la réaction était le disulfure selon l'équation stœchiométrique



$$2\,BuSH + 1/2\,O_2 \rightarrow BuSSBu + H_2O.$$

Pour comparer l'activité des différents catalyseurs, on a établi les courbes de la variation de consommation de l'oxygène en fonction du temps et défini l'activité catalytique par la vitesse initiale exprimée en centimètres cubes d'oxygène consommé par minute. Cette détermination

est simple car la vitesse de la réaction est constante sur un grand intervalle de temps (ordre par rapport à BuSH nul).

Six mélanges de composition différente en charbon actif et phtalocyanine de cobalt ont été réalisés et on a étudié leur activité pour des vitesses d'agitation croissantes de la balancelle. Les résultats expérimentaux sont reportés sous forme des courbes de la figure.

Si l'activité des mélanges était, comme on pourrait s'y attendre, la somme des activités des produits pris séparément, l'expression de la vitesse en fonction du pourcentage de charbon actif dans le mélange serait représentée par la droite de la figure. Les courbes à maximum obtenues sont révélatrices d'une synergie, c'est-à-dire d'une activité du mélange très accrue.

On peut remarquer que les courbes évoluent en fonction de la vitesse d'agitation et que ce n'est qu'à partir de 500 tr/mn que la vitesse de la réaction devient indépendante de l'agitation. Pour une valeur de l'agitation trop faible (courbe 4) la courbe à maximum est très aplatie et la synergie presque complètement masquée, alors que pour une agitation convenable on voit que le mélange de phtalocyanine de cobalt et de charbon est beaucoup plus actif que les deux produits pris séparément. Le maximum est très marqué et correspond à une composition très riche en charbon : 97 % de charbon actif. La courbure de la branche de gauche des courbes indique un ordre par rapport au charbon supérieur à un. Une étude cinétique approfondie de cette réaction est entreprise afin de tenter d'élucider la mécanisme de cette synergie.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) Brevet U. S. n° 3.140.292.
(2) Brevet U. S. n° 3.108.081.
(3) T. J. Wallace, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1217.
(4) J. C. Jungers, *Cinétique chimique appliquée*, Technip, 1958, p. 45.
(5) A. B. Lever, *The phtalocyanines Advances in Inorganic Chemistry*, 7, 1965.

(*Institut Français du Pétrole,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 269, 38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la texture sur la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de cobalt* CoO. Note (*) de M[lles] **Françoise Vincent**, **Françoise Lecuir** et M. **Michel Figlarz** (1), transmise par M. Marcel Prettre.

Deux oxydes CoO pulvérulents, provenant de la déshydratation thermique de $Co(OH)_2$, formés tous deux de grains élémentaires monocristallins mosaïques poreux, mais dont la taille des pores et des cristallites n'est pas la même sont étudiés au cours de leur réduction par l'hydrogène. L'examen par rayons X et par microscopie et diffraction électroniques permet d'expliquer leur comportement différent. L'oxyde présentant les pores les plus fins est réduit avec destruction totale de l'habitus et de la texture; l'autre oxyde dont les pores sont nettement plus gros est réduit avec conservation de l'habitus et en partie de la texture.

Des études précédentes (2) ont montré qu'il est possible d'obtenir, à partir de $Co(OH)_2$, des poudres d'oxyde de cobalt CoO de morphologie bien définie : en faisant varier les conditions de déshydratation, on peut modifier, de manière contrôlée et reproductible, la texture de l'oxyde tout en conservant l'habitus et la structure.

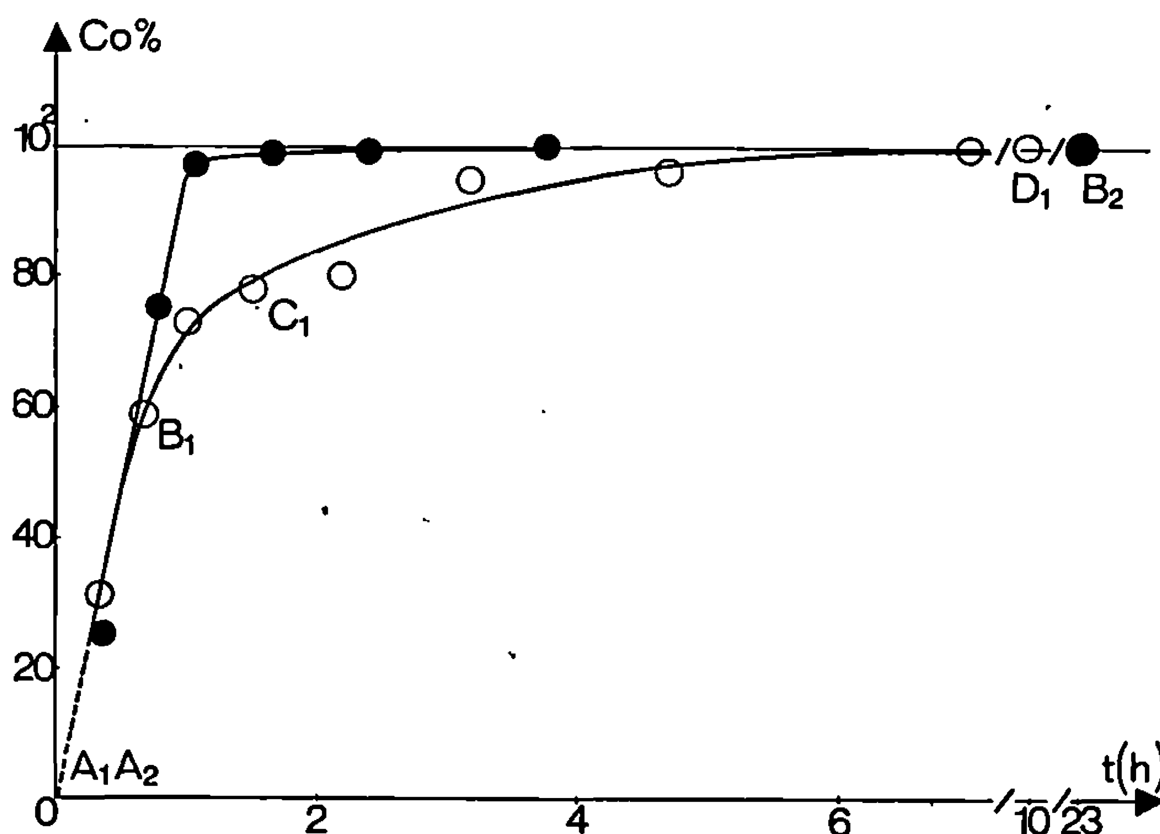


Fig. 1. — Avancement de la réduction en fonction du temps :
○ oxyde microporeux $(CoO)_m$;
● oxyde macroporeux $(CoO)_M$.

Nous nous proposons d'examiner ici l'influence de ce facteur textural sur certains aspects de la réduction, en réservant à un mémoire plus complet l'ensemble des résultats que nous avons obtenus au cours de l'étude de cette réaction.

Les oxydes CoO obtenus par décomposition thermique de $Co(OH)_2$ à des températures inférieures à 600°C, présentent les caractères communs suivants :

— les grains élémentaires sont des plaquettes hexagonales dont l'épais-

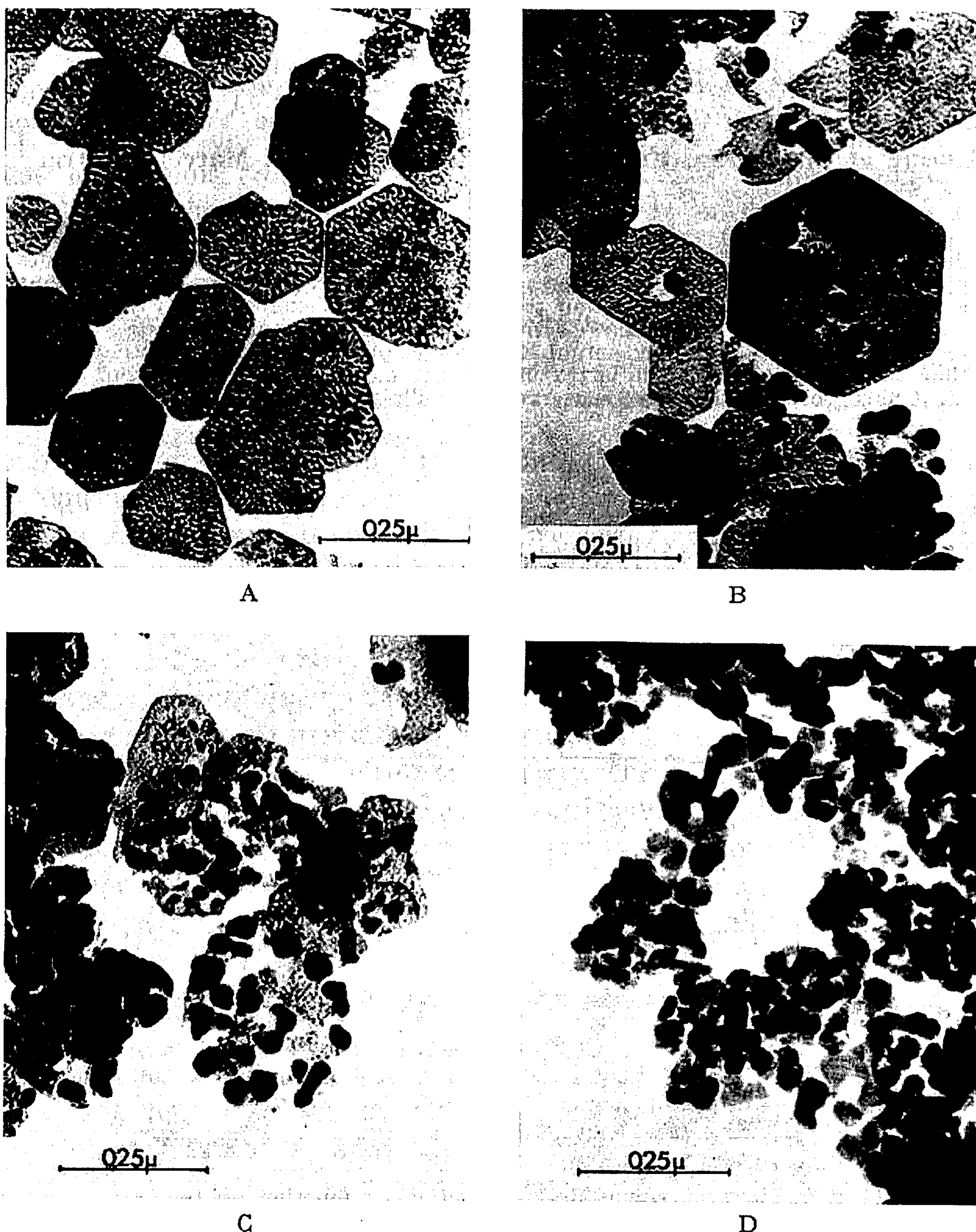


Fig. 2. — A : $(CoO)_m$; B et C : réduction partielle; D : Co *ex* $(CoO)_m$.

seur moyenne est de l'ordre de 400 Å et le diamètre moyen compris entre 800 et 4 000 Å;

— chaque plaquette est monocristalline mosaïque (présence de nombreux cristallites très peu désorientés), avec une orientation cristallographique déterminée : le plan de base est le plan (111);

— les plaquettes sont poreuses, la taille des pores est reliée à celle des cristallites.

Nous caractériserons ces oxydes par la taille moyenne des cristallites.

Nous avons choisi d'exposer les résultats obtenus dans les deux cas types suivants :

— réduction d'un oxyde que nous appellerons microporeux, $(CoO)_m$, la taille des cristallites est de l'ordre de 85 Å (*fig.* 2 A);

— réduction d'un oxyde que nous appellerons macroporeux, $(CoO)_M$, la taille des cristallites est de l'ordre de 160 Å (*fig.* 3 A).

Nous avons effectué la déshydratation de l'hydroxyde *in situ*, avant la réduction de l'oxyde. Le montage utilisé permet de faire des prélèvements à l'abri de l'air, sans interrompre la réaction de manière définitive. La température de réduction est 330°C, la durée de la réaction est alors suffisamment longue pour que l'on puisse suivre son évolution en fonction du temps. Les échantillons prélevés ont été étudiés par diffraction X, microscopie et diffraction électroniques. Nous avons utilisé pour déterminer l'état d'avancement de la réaction une méthode de dosage radiocristallographique qui permet de mesurer la proportion métal-oxyde. Nous n'examinerons pas ici les problèmes concernant la structure du métal réduit (proportion des deux variétés cristallines de cobalt et fautes d'empilement), ni celui de l'orientation cristallographique que le métal présente par rapport à l'oxyde ([3]).

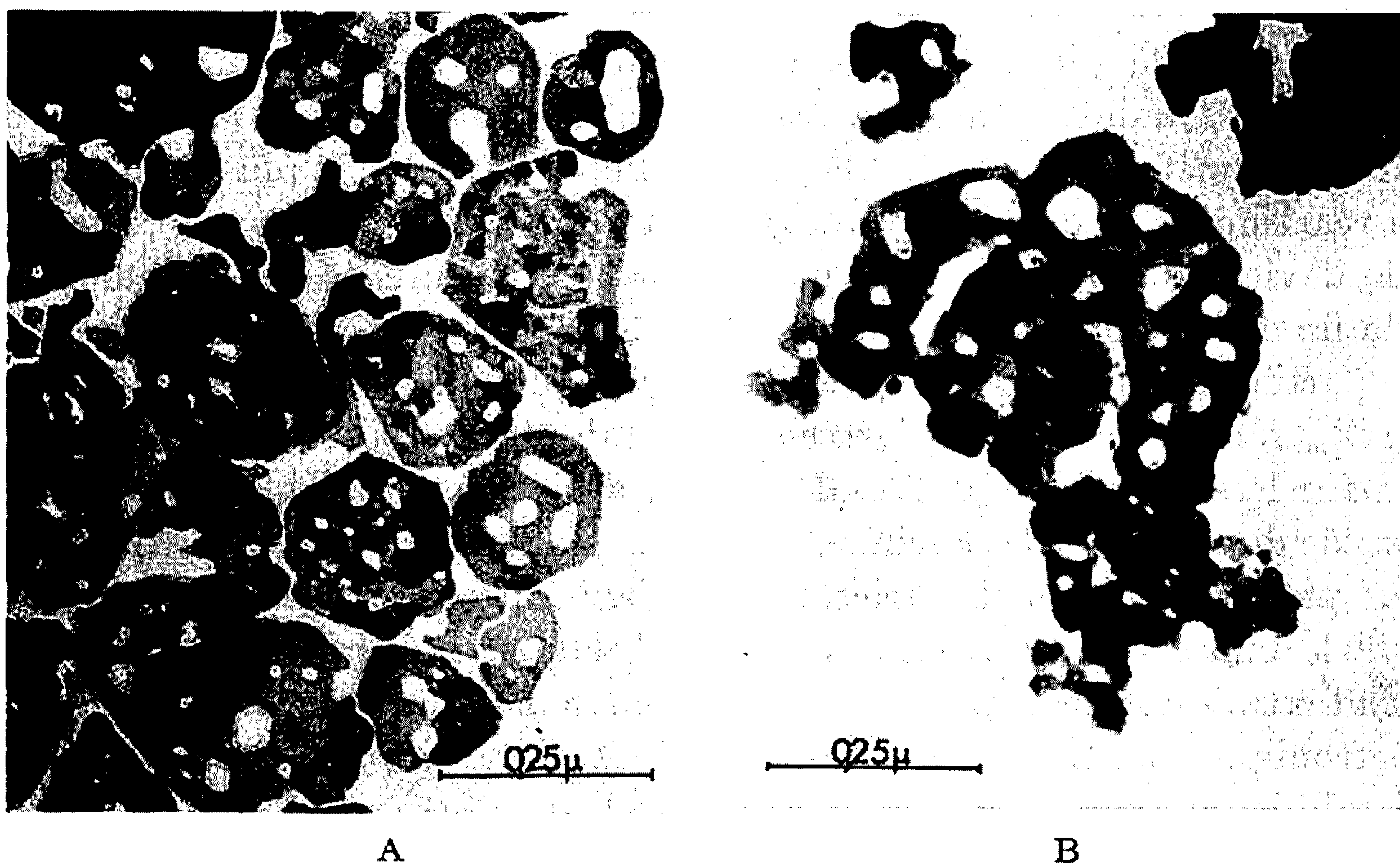


Fig. 3. — A : $(CoO)_M$; B : Co *ex* $(CoO)_M$.

Les deux courbes de la figure 1 sont relatives à la réduction des deux oxydes $(CoO)_m$ et $(CoO)_M$. On voit qu'à partir d'un taux de transformation voisin de 0,5 elles divergent notablement : l'oxyde $(CoO)_m$ est réduit beaucoup plus lentement.

Les photos de microscopie électronique de la figure 2 correspondent aux points A_1, B_1, C_1 et D_1 de la courbe relative à $(CoO)_m$ et celles de la figure 3 aux points A_2 et B_2 de la courbe relative à $(CoO)_M$; elles vont nous permettre d'interpréter le comportement différent des deux oxydes lors de la réduction.

Dans le cas de l'oxyde de plus divisé, $(CoO)_m$, dès le début de la réduction, on voit apparaître des points noirs peu nombreux correspondant à des particules métalliques. Ils sont entourés d'une zone plus claire qui correspond à l'emplacement de l'oxyde transformé (*fig.* 2 B et 2 C). Les particules métalliques se développent rapidement aux dépens d'un certain nombre de cristallites d'oxyde, puis se trouvent isolées presque sans contact avec la phase CoO, le volume des pores se trouvant rejeté à la périphérie. Quand le taux de transformation augmente, la croissance des particules métalliques est faible, mais celles-ci deviennent plus nombreuses. La réaction ne se développe que grâce à l'apparition de nouveaux germes. Elle devient de plus en plus lente au fur et à mesure de son déroulement. A la fin de la réduction les plaquettes d'oxyde ont été totalement détruites, les particules métalliques sont libres (*fig.* 3 D). La réduction de l'oxyde $(CoO)_m$ se fait donc avec destruction totale de l'habitus et de la texture.

Dans le cas de la réduction de $(CoO)_M$ il n'est pas possible de distinguer l'oxyde du métal sur les clichés de microscopie électronique (*fig.* 3 A et 3 B), sauf par l'apparition de stries liées à l'existence de fautes d'empilement dans le métal. Il n'y a pas rupture des plaquettes, l'habitus est conservé et la texture ne paraît pas modifiée. Cependant l'étude par microdiffraction électronique montre que la très petite désorientation qui existe entre les cristallites d'oxyde au sein des plaquettes monocristallines mosaïques est accentuée : les plaquettes de métal deviennent polycristallines à texture orientée. L'oxyde $(CoO)_M$ étant plus compact que $(CoO)_m$, la croissance des germes de métal se poursuit sans entraîner de séparation entre le métal et l'oxyde; on ne retrouve donc pas la limitation de croissance que l'on constatait dans le cas de l'oxyde $(CoO)_m$ et la réaction n'en est donc pas ralentie.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Bentue-Ferrer.

(2) Mlle F. VINCENT et M. FIGLARZ, *Obtention d'oxyde de cobalt* CoO *à l'état très divisé par déshydratation de l'hydroxyde* $Co(OH)_2$ (*Journées d'études sur les solides finement divisés*, Saclay, France, 27-29 septembre 1967); M. FIGLARZ et Mlle F. VINCENT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1967, p. 376; Mlle F. VINCENT, M. FIGLARZ et J. AMIEL, *Sur le mécanisme de déshydroxylation de* $Co(OH)_2$ (6e *Symposium international sur la réactivité des Solides*, Schenectady, U. S. A., 25-30 août 1968).

(3) Mlle F. LECUIR, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, octobre 1968; Mlle F. VINCENT et M. FIGLARZ (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Contribution à l'étude de l'évolution des systèmes.* Note (*) de M. **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie.

On propose une règle permettant de développer une phénoménologie de la cinétique à partir de laquelle des synthèses deviennent réalisables et des découvertes possibles.

La cinétique ou étude de l'évolution des systèmes ne constitue pas, comme la thermodynamique, un corps de doctrine autocohérent. Si les modèles, en effet, et les mécanismes qui leur sont liés sont nombreux et fructueux — comme ceux des réactions en chaînes — aucune phénoménologie complémentaire n'a encore été, cependant, proposée. Une telle tentative est faite ici en posant une règle non démontrable mais qui devrait être vérifiée par ses conséquences.

Énoncé de la règle ([1]). — Soit un système caractérisé par les variables d'état ([2]) P_i parmi lesquelles p_i variables intensives indépendantes sont contrôlables ([3]) par l'observateur, soit qu'elles puissent être maintenues constantes, soit qu'elles puissent être modifiées de façon connue en fonction du temps. Par variation contrôlée, généralement brusque ([4]), de la valeur d'une ou de plusieurs variables p_i l'observateur écarte le système de son état d'équilibre initial et déclenche son évolution vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution est observée par mesure d'une variable P_i alors que les variables p_i sont maintenues constantes.

Cette évolution est décrite par l'équation

$$\alpha = \Phi\left(t \prod_i k_{p_i}\right) = \Phi(kt),$$

t, temps mesuré à l'aide d'un système périodique tel un chronomètre;

α, degré d'évolution du système ([5]) obtenu en mesurant, dans les conditions où a lieu l'évolution ([6]), une propriété P du système

$$\alpha = \frac{P(t) - P(o)}{P(\infty) - P(o)} \quad [\text{en général, } o < \alpha < 1 \ (^7)];$$

k_{p_i}, facteur de vitesse ne dépendant que de la variable p_i;

$$k_{p_i} = f(p_i),$$

la fonction $f(\ )$ est souvent une exponentielle : dans ce cas,

$$\text{Log}\, k_{p_i} = a p_i^b + c.$$

Les constantes a, b, c étant caractéristiques de la variable p_i (on peut appeler a, coefficient d'activation relatif à la variable p_i).

k, facteur global de vitesse.

$\Phi(\ )$, fonction quelconque dont la forme dépend de la variable P choisie pour suivre l'évolution;

1. Commentaires. — Soit un système dont l'évolution est déclenchée, par exemple par une variation brusque de la température ($p_i = T$). Le réseau d'isothermes $\alpha = \Phi(t)_{T_i}$ ayant été construit expérimentalement, on peut exprimer la règle précédente de la façon suivante : les isothermes sont des courbes affines par rapport au temps, c'est-à-dire que l'isotherme T_i s'obtient à partir de l'isotherme T_j en multipliant les abscisses de cette dernière par k_{T_j}/k_{T_i}. On peut encore dire, après avoir tracé les isothermes en fonction de Log$t$, qu'elles sont superposables par une translation parallèle à l'axe des abscisses égale à $\text{Log}(k_{T_j}/k_{T_i})$ avec $k_{T_i} = f(T_i)$.

On trouve généralement

$$\text{Log}\frac{k_{T_j}}{k_{T_i}} = a_T\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j}\right),$$

expression formellement semblable à celle d'Arrhénius avec $a_T = E/R$ (E, énergie d'activation; R, constante du gaz parfait).

2. Le facteur de vitesse n'est défini que par rapport à une évolution de référence correspondant à des variables p_i définissant les états standards. En choisissant ceux de la thermodynamique, on écrit dans l'exemple précédent, $\text{Log}\,k_T = a_T[(1/298) - (1/T)]$, ce qui revient à poser $k_{298} = 1$.

Si l'évolution du système est déclenchée par une variation de pression P_i, le raisonnement précédent est transposable à cette variable. Si la température, la pression, d'autres variables p_i influencent simultanément le déclenchement de l'évolution du système, le facteur global de vitesse est de la forme $k = k_T k_P \prod_i k_{p_i}$.

3. L'énoncé même de la règle implique que la fonction $f(p_i)$ reste inchangée au cours de l'évolution du système. Cela signifie que dans le cas le plus fréquemment rencontré où $f(p_i)$ est de la forme

$$f(p_i) = e^{a p_i^b + c},$$

les coefficients a et b relatifs à la variable p_i sont constants pendant toute l'évolution. A titre d'exemple, si $p_i = T$ (température), $a_T = E/R$ (E, énergie d'activation; R, constante du gaz parfait) seuls obéissent à la règle les systèmes dont l'énergie d'activation reste constante au cours de toute l'évolution.

4. Celle-ci doit donc permettre de reconnaître les systèmes coopératifs en interaction suffisamment forte pour que les « coefficients d'activation » a_T, a_{p_i} restent constants durant toute l'évolution c'est-à-dire les systèmes dont l'évolution fait probablement appel à un processus ou mécanisme prépondérant, qui impose une échelle unique

de temps. Dans ces conditions, il est intéressant de définir un véritable temps relatif ([8]) D du système tel que $\alpha = \Phi(D)$, avec $D = t\prod_i k_{p_i} = kt$ en fonction duquel il est possible de représenter toutes les propriétés du système en évolution [*voir*, par exemple, la cinétique de graphitation ([6])].

Conséquences. — Si la règle n'est pas vérifiée, trois raisons peuvent être invoquées :

a. Le système doit être classé dans ceux qui n'obéissent pas à la règle et ce qui précède montre qu'il est vraisemblablement constitué de sous-systèmes faiblement liés. Nous n'en avons pas encore trouvé.

b. Des variables p_i conditionnant l'évolution du système n'ont pas été contrôlées, en particulier maintenues constantes, durant cette évolution.

c. Le dénombrement des variables est incomplet.

En effet, si les expériences sont faites sans tenir compte d'une variable ignorée et fluctuante, la règle n'est pas vérifiée et ce fait doit attirer l'attention sur la possibilité d'une expérimentation défectueuse.

Vérification. — Toutes les transformations ayant un ordre où, d'une manière plus générale toutes celles décrites par des équations cinétiques dans lesquelles le temps t est multiplié par un unique facteur k (équation de Mampel, équation de Prout et Tompkins, etc.) obéissent à la règle.

On a vérifié par ailleurs que beaucoup de systèmes évoluent conformément à la règle sans qu'il soit pour autant possible de paramétrer la courbe d'évolution; citons : la renaturation des acides désoxyribonucléiques en présence d'ions cuivriques ([9]), la synthèse de l'acide bromhydrique ([10]), la graphitation des substances organiques ([6]), l'élimination des défauts dans les métaux ([11]), les réactions en phases solides, la décharge des piles ([12]), la guérison des défauts créés dans le graphite par les neutrons ([13]), etc.

Intérêt. — On peut classer les différents systèmes en systèmes obéissant ou n'obéissant pas à la règle et en chercher les raisons. Pour ceux-là qui sont actuellement les seuls que nous ayons rencontrés :

1° Elle permet d'établir une phénoménologie de la cinétique;

2° Elle permet de faire la synthèse de nombreux résultats isolés. C'est ainsi que l'étude cinétique de la renaturation du DNA en présence d'ions cuivriques dans les conditions les plus variées, a pu se résumer en une courbe $\alpha = \Phi(D)$ et une équation : synthèse de plus de 50 courbes $\alpha = \Phi(t)$ obtenues en changeant la valeur et la nature des variables p_i (force ionique, température d'évolution, température de dénaturation, fraction molaire des ions Cu^{++}, etc.);

3° Elle peut aider au dénombrement des variables ([14]);

4° Elle dirige la recherche vers l'identité ou la différenciation des mécanismes, étude complémentaire de toute phénoménologie. En effet, l'identité

des courbes $\alpha = \Phi(D)$ conduit à penser que le mécanisme est le même quelles que soient la nature et les valeurs de p_i. En revanche, lorsque les courbes d'évolution diffèrent, on peut invoquer des mécanismes différents qu'il reste à préciser. Il peut arriver enfin qu'en fonction de D, les courbes d'évolution, d'abord identiques, divergent, signe qu'au mécanisme initial viennent se superposer des mécanismes complémentaires ou perturbateurs [12].

Si elle s'avère intéressante, cette règle « recevra son évidence des services qu'elle rend et se prouvera aux vérités qu'elle lève sur ses pas » [15].

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) A. Pacault, *Symposium Nobel V*, Stockholm, 1967.

(2) Exemples de variables P_i du système : fraction molaire des constituants, pression, température, densité optique, indice de réfraction, susceptibilités magnétique et électrique, viscosité, etc.

(3) Ce contrôle est généralement exercé par l'intermédiaire du milieu extérieur avec lequel le système est mis en équilibre partiel : les variables intensives pression, température, fractions molaires sont parmi celles le plus facilement contrôlables.

(4) « variation brusque » signifie que la durée de variation de p_i est considérée comme négligeable devant le temps d'évolution du système.

(5) Le degré d'évolution α se confond avec le degré d'avancement ξ lorsque la transformation étudiée est une réaction chimique reversible quasi complète. Si elle est limitée α diffère de ξ.

(6) *Voir* une discussion des conditions de définition de α dans : A. Pacault, A. Marchand, H. Gasparoux, S. Flandrois et J.-C. Rouillon, *J. Chim. Phys.*, n° spécial, 18e Réunion annuelle de la Société de Chimie physique, 1969.

(7) α varie toujours entre 0 et 1 mais n'est compris entre 0 et 1 que lorsque la propriété mesurée varie de façon monotone. Si la propriété passe par un extrémum — cas du coefficient de Hall au cours de la graphitation — α passe également par un extremum.

(8) Relatif car k_{p_i} est défini par rapport à une évolution de référence.

(9) H. Richard, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1967; H. Richard et A. Pacault, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 50, 1968, p. 417.

(10) C. Vidal et A. Pacault, *Comptes rendus* (à paraître).

(11) D. Chevallier, *Thèse* (en préparation).

(12) S. Flandrois, A. Marchand et A. Pacault, *Comptes rendus* (à paraître).

(13) Micau, Rappenau, A. Marchand, A. Pacault, *J. Chim. Phys.*, n° spécial, 18e Réunion annuelle de la Société de Chimie physique, 1969.

(14) A. Pacault, 2e *Symposium du C.I.R.E.F.A.*, Bruxelles, 1968.

(15) G. Roupnel, *La nouvelle Siloé*.

(*Centre de Recherches Paul Pascal,*
Domaine Universitaire, 33-*Talence, Gironde.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Hydrogénolyse du cyclopentane sur platine-alumine.* Note (*) de M. **Raymond Maurel** et Mme **Ginette Leclercq**, transmise par M. Marcel Prettre.

On précise les caractéristiques cinétiques de l'hydrogénolyse du cyclopentane sur platine-alumine, vers 300°C, à pression normale, afin d'utiliser cette réaction à la mesure de l'activité des catalyseurs métalliques.

La rupture des liaisons C—C dans les hydrocarbures saturés sous l'influence de l'hydrogène a été étudiée par de nombreux auteurs, en particulier sur platine en ce qui concerne les cyclopentanes substitués ou non [(1), (2), (3)]. Une exploration systématique de l'hydrogénolyse des liaisons C—C a surtout été faite sur le cyclopropane [(4), (5), (6)] et spécialement sur l'éthane [(7), (8)] en particulier par Sinfelt et ses coll. (9).

Nous avons repris l'étude de l'hydrogénolyse des hydrocarbures saturés afin de l'utiliser éventuellement pour une mesure quantitative de l'activité des catalyseurs métalliques. Comme hydrocarbure nous avons choisi le cyclopentane pour que la réaction soit assez simple : on peut attendre un seul produit, le pentane normal, et qu'elle soit assez lente : on sait qu'elle est moins rapide que l'hydrogénation de l'éthylène ou l'hydrogénolyse du cyclopropane. Nous décrivons ici les résultats obtenus sur des catalyseurs platine-alumine.

Les catalyseurs sont préparés en imprégnant d'acide chloroplatinique une alumine « Péchiney » activée A en poudre (0,1 mm), d'aire spécifique de l'ordre de 300 m^2/g, puis en réduisant par l'hydrogène. Sur un échantillon contenant 5 mg de platine métal et maintenu vers 300°C on injecte en continu un courant d'hydrogène et de cyclopentane à pression normale, la pression partielle d'hydrogène étant de 0,90 atm et le débit d'hydrocarbure de $2,14.10^{-2}$ mole/h. L'effluent est analysé périodiquement et automatiquement par chromatographie en phase vapeur.

La marche d'une expérience est représentée sur la figure 1. On constate que le catalyseur subit une perte d'activité très rapide pendant la première heure de fonctionnement, puis il évolue assez lentement pour que la courbe puisse être assimilée à une droite. Nous utilisons conventionnellement l'ordonnée à l'origine de cette droite pour chiffrer l'activité du catalyseur dans les conditions de l'expérience.

Nous avons vérifié que cette mesure donne des résultats reproductibles lorsqu'elle est appliquée à divers échantillons d'une même préparation de catalyseur platine-alumine. Il importe seulement de ne pas dépasser une température d'environ 360°C au-delà de laquelle le catalyseur s'encrasse trop vite en même temps qu'apparaissent des produits secondaires.

En changeant la température en cours d'expérience comme le montre la figure 1, on peut tracer une courbe d'Arrhénius en utilisant un seul échantillon de catalyseur. Ici encore, les mesures obtenues avec divers échantillons d'une même préparation se placent d'une façon très satisfaisante sur le même diagramme d'Arrhénius.

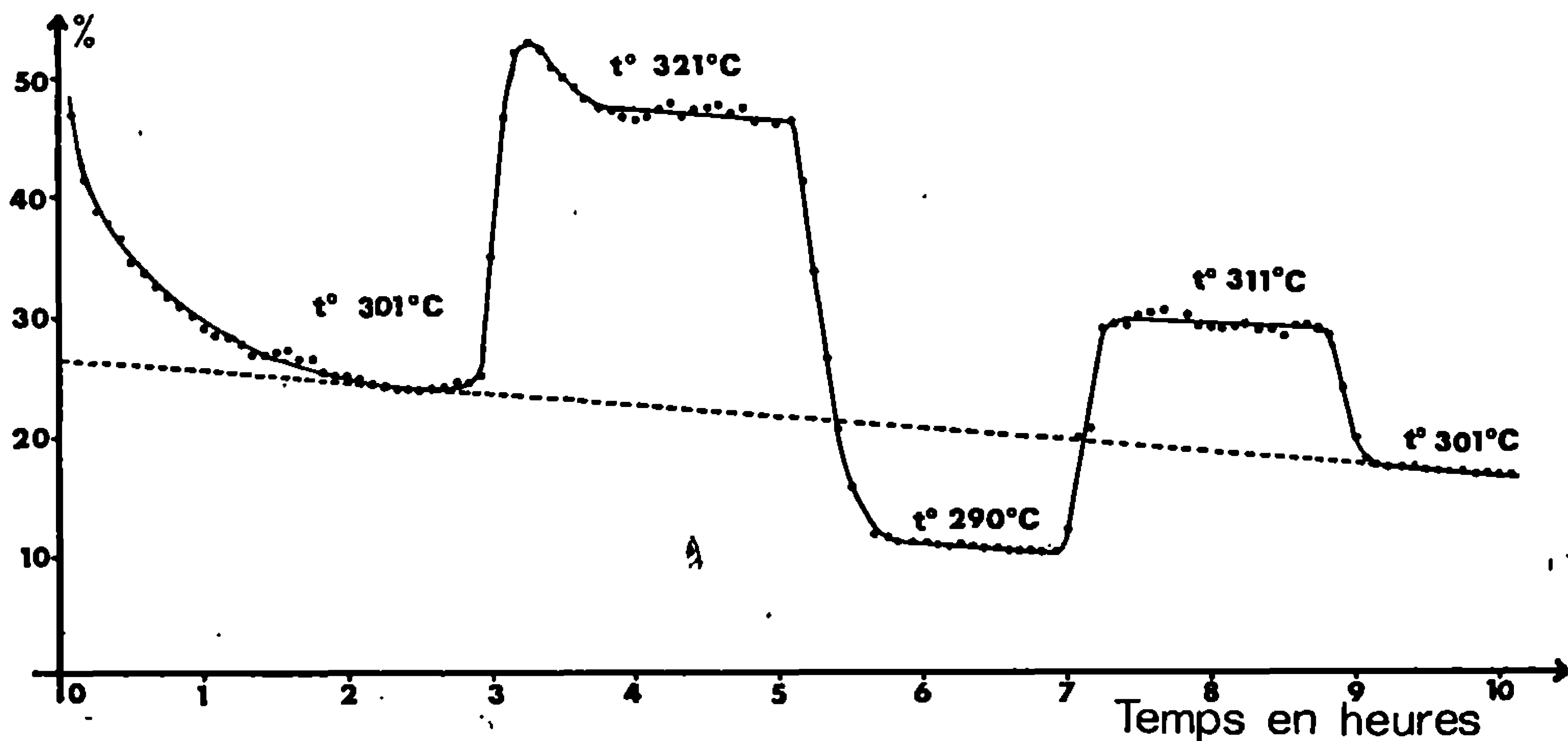


Fig. 1. — Pourcentage d'hydrogénolyse du cyclopentane en fonction du temps.
10 g de catalyseur Pt-Al_2O_3 à 0,05 %. Température variable.

Nous avons alors mesuré entre 220 et 340°C l'activité d'une série de catalyseurs de teneur en platine variable allant de 0,05 à 5 % en poids. Dans tous les cas l'énergie apparente d'activation diminue quand la température augmente (tableau et *fig.* 2). Cela est assez courant, notamment pour l'hydrogénation des hydrocarbures éthyléniques [(10), (11)] mais aussi pour l'hydrogénolyse de l'éthane : Balandin et Slovokhotova (8) trouvent pour cette réaction des énergies d'activation de 32,8 kcal/mole entre 260 et 280°C, mais 2,5 entre 310 et 345°C (sur nickel-kieselguhr).

TABLEAU.

Teneur en platine (%).	Température (°C).	E (kcal/mole).
0,05	290 à 330	32 à 34
0,2	250 à 330	33 à 36
1	270 à 340	27 à 28
	245 à 270	33,5
	220 à 245	47
5	240 à 270	31,5 à 32
	220 à 250	34 à 36

Autour de 300°C tous les catalyseurs présentent une énergie d'activation de 34 ± 2 kcal/mole environ, assez voisine de celle qu'ont obtenue

Gotunskaya et Kazanskii ([3]) pour la même réaction sur un catalyseur platine-alumine à 9,8 % en platine entre 230 et 280°C : 30 kcal/mole. Nous prévoyons donc d'effectuer, par la suite, la mesure d'activité sur platine à la température de 300°C.

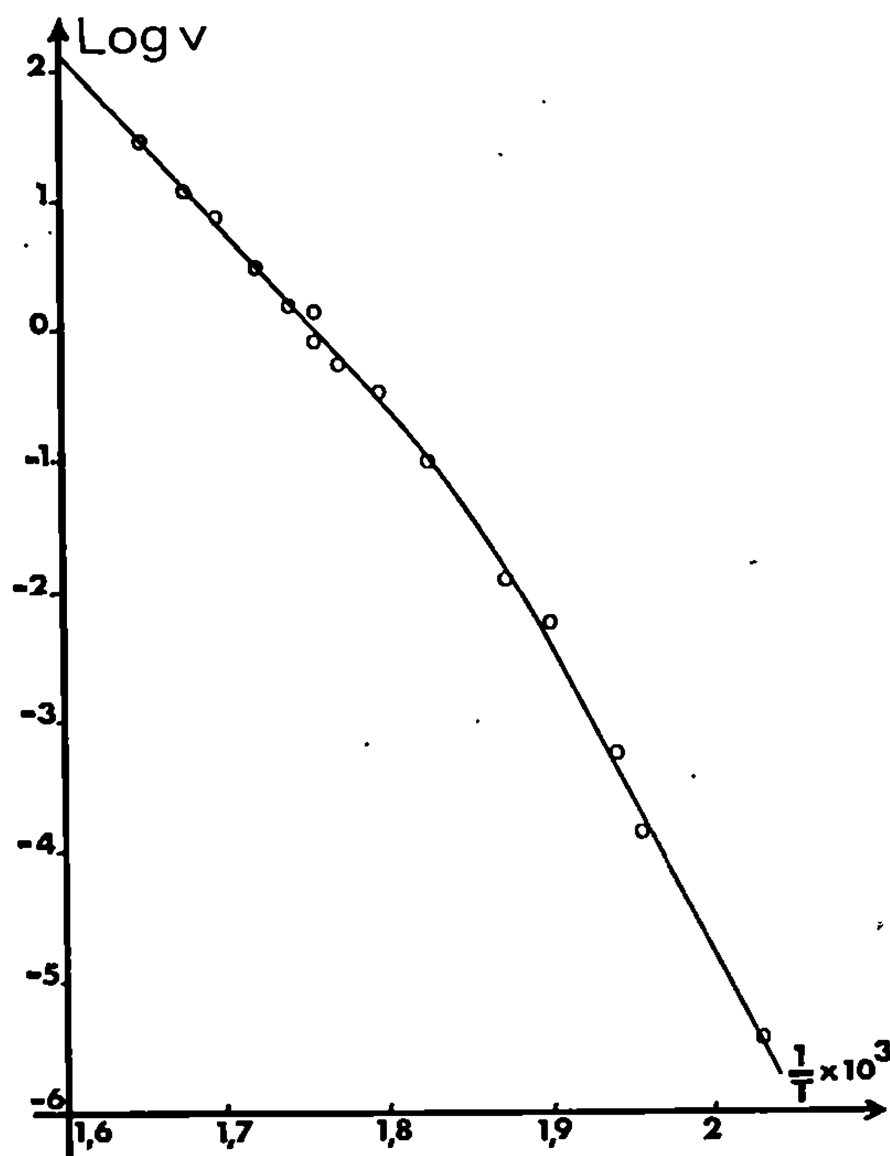


Fig. 2. — Courbe d'Arrhénius pour le Pt-Al_2O_3 à 1 %.

Actuellement, en prenant l'activité à 300°C sur la droite d'Arrhénius de chacune des quatre séries de catalyseurs essayés on obtient les valeurs suivantes exprimées en moles par heure et par gramme de platine :

Pt-Al_2O_3 à 0,05 %	1,07 à 1,11
» 0,2 »	1,11
» 1 »	1,11 à 1,2
» 5 »	1,8 à 1,9

On peut donc en conclure que l'activité spécifique du Pt-Al_2O_3 est, en première approximation, indépendante de la teneur en métal sur le support, au moins lorsque cette teneur est faible. Au-delà d'une teneur de 1 % il est curieux de constater que l'activité spécifique augmente alors qu'on s'attendrait à ce que l'aire métallique diminue. Nous poursuivons les études dans cette voie en vue de préciser ces observations.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

([1]) F. G. Gault, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1620.

([2]) B. A. Kazanskii et T. F. Bulanova, *Chem. Abstr.*, 42, 1948, p. 4534 *e*.

([3]) I. V. Gotunskaya, Ch'in-Feng-Kuo et B. A. Kazanskii, *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 4118 *g* et 6893 *e*.

([4]) G. C. Bond et J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 713.

([5]) B. A. Kazanskii, O. V. Bragin, A. L. Liberman et A. V. Preobrazhenskii, *Chem. Abstr.*, 65, 1966, p. 3720 *a*.

([6]) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty et C. Girvin Harkins, *J. Catalysis*, 6 (1), 1966, p. 92.

([7]) E. H. Taylor et H. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 503.

([8]) A. A. Balandin, T. A. Slovokhotova, A. F. Sholin et L. A. Ugol'tseva, *Chem. Abstr.*, 63, 1965, p. 473 *a*.

([9]) J. H. Sinfelt et coll., *J. Catalysis*, 8 (1), 1967, p. 82 et travaux antérieurs.

([10]) A. Farkas et L. Farkas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 22.

([11]) E. B. Maxted et C. H. Moon, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1190.

(*Laboratoire de Catalyse organique,*
Faculté des Sciences,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Maille cristalline et relations d'orientation avec la matrice du précipité responsable du durcissement, par maintien isotherme de moins de* 100 h *à* 700°C, *d'un alliage nickel-chrome-niobium préalablement trempé dans l'eau à* 20°C. Note (*) de MM. **Alain Royer** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le précipité *p* possède une maille quadratique de type DO_{22} du Strukturbericht de paramètres cristallins $a = 3{,}57$ Å et $c = 7{,}39$ Å. Il se présente sous la forme de plaquettes, minces parallèlement à $[001]_p$, orientées par rapport à la matrice *m* suivant les trois relations $(001)_p//(001)_m$ et $[010]_p//[010]_m$.

Notre étude se limite à l'alliage à 80 at % Ni, 12 at % Cr et 8 at % Nb que nous avons élaboré à partir de Ni à 99,99 %, de Cr à 99,99 % et de Nb à 99,7 % dans un four à arc à sole de cuivre refroidie dont l'enceinte est maintenue sous une atmosphère d'argon. Tous les traitements thermiques ultérieurs sont effectués dans un vide de 10^{-5} torr. On homogénéise d'abord l'alliage pendant 48 h à 1200°C. On l'amincit ensuite par des procédés mécaniques jusqu'à une épaisseur de 10 μ. Ces lamelles sont ensuite trempées à l'eau de 1200 à 20°C puis revenues à 700°C. L'ultra-amincissement électrolytique a été effectué par deux techniques qui ont donné des résultats comparables :

— bain acide acétique-acide perchlorique (90-10) sous la tension de 15 V et à une température de 14°C, conditions déterminées par la méthode de Jungmann (1);

— bain éther monobutylique de l'éthylène-glycol, acide perchlorique (90-6); tension : 12 V; température : 16°C.

Le cliché de microdiffraction 1 effectué sur une coupe normale à l'axe $[001]_m$ de la matrice présente de nombreuses taches de réflexion sélective du précipité dont les positions ne peuvent s'interpréter qu'en attribuant à ce dernier une maille quadratique de paramètres cristallins $a = 3{,}57$ Å et $c = 7{,}39$ Å. Le fait que certaines taches sont équiaxes, d'autres allongées parallèlement, soit à $[100]^*_m$, soit à $[010]^*_m$ fait pressentir que le précipité est orienté par rapport à la matrice. Le schéma 1 donne l'interprétation quantitative de l'ensemble du cliché 1 de la planche I et conduit aux relations d'orientations entre précipité et matrice :

$$(001)_p//(001)_m \quad \text{et} \quad [010]_p//[010]_m,$$

ce qui, compte tenu de la symétrie quadratique, permet de prévoir trois familles d'orientation pour le précipité. L'enchevêtrement de ces trois

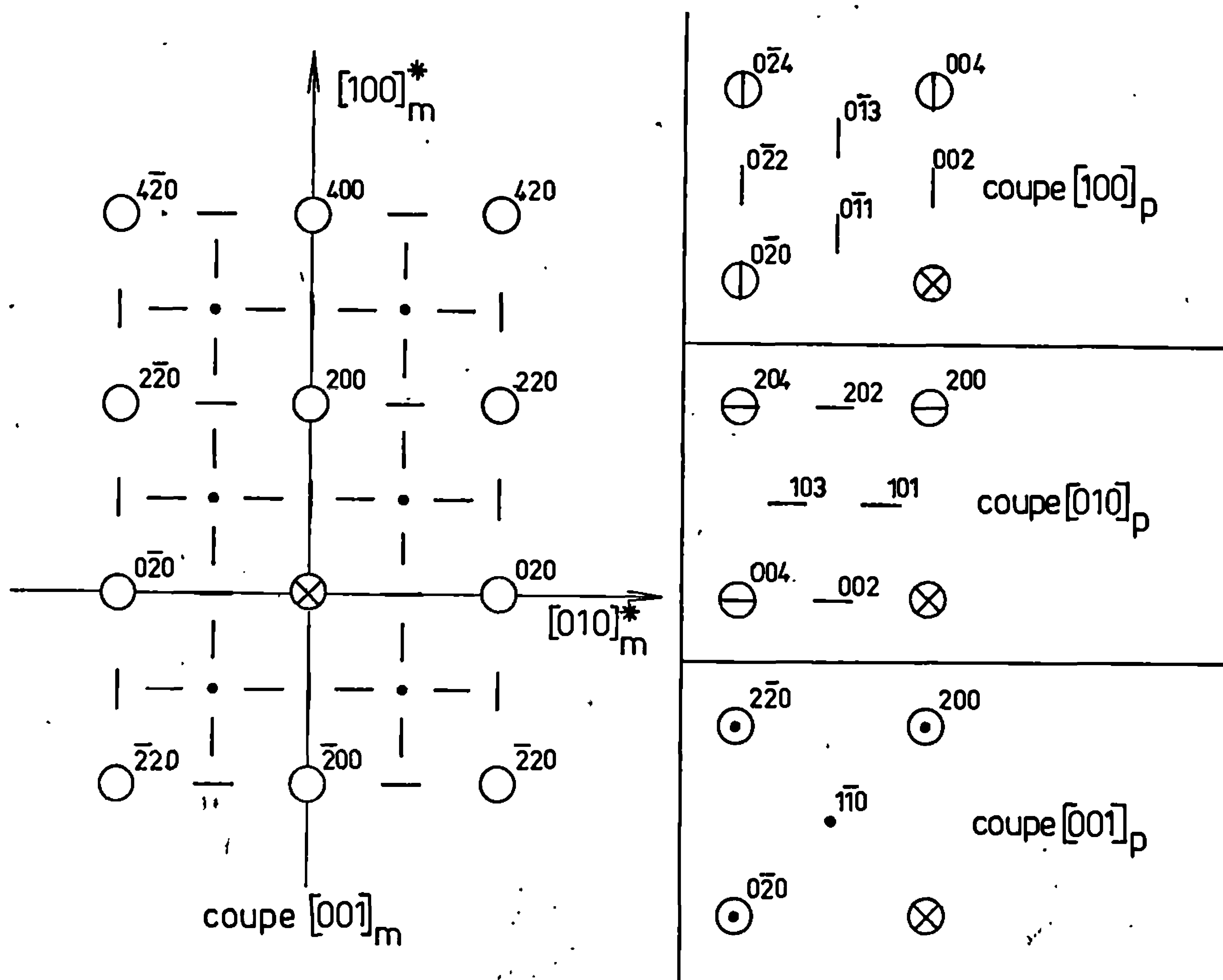


Fig. 1. — Schéma d'interprétation du cliché de microdiffraction 1.
m, matrice; p, précipité.

types de précipité que l'on observe sur la micrographie 1 (planche II) prise en fond clair est résolu en trois familles observées séparément en fond noir de Bragg (micrographies 2, 3 et 4). Le précipité se trouve sous forme de plaquettes parallèles aux plans $(100)_m$ et leur direction de plus faible épaisseur est $[001]_p$, ce qui explique l'allongement des taches de réflexion sélective.

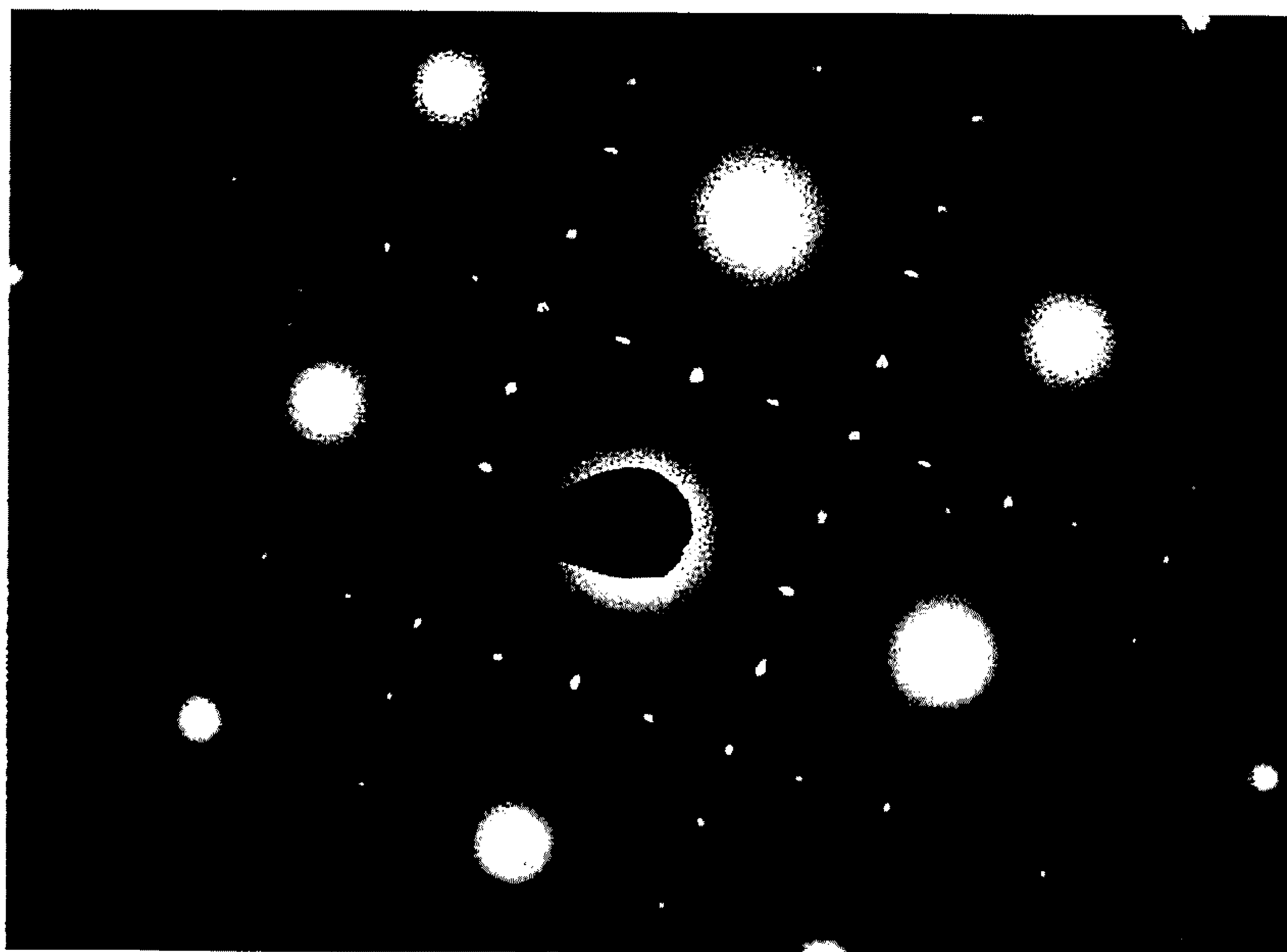
Explication des Planches.

Planche I.

Clichés de microdiffraction des électrons 1 et 2.

Cliché 1. — Pris sur la coupe normale à [100] de la matrice comme les micrographies 1 à 4. Les taches équiaxes surexposées appartiennent à la matrice m. Les taches du précipité se répartissent en trois familles qui se distinguent par les directions d'allongement $[100]^*_m$, $[010]^*_m$ ou $[001]^*_m$ dont la dernière n'est pas visible en coupe normale à $[001]_m$.

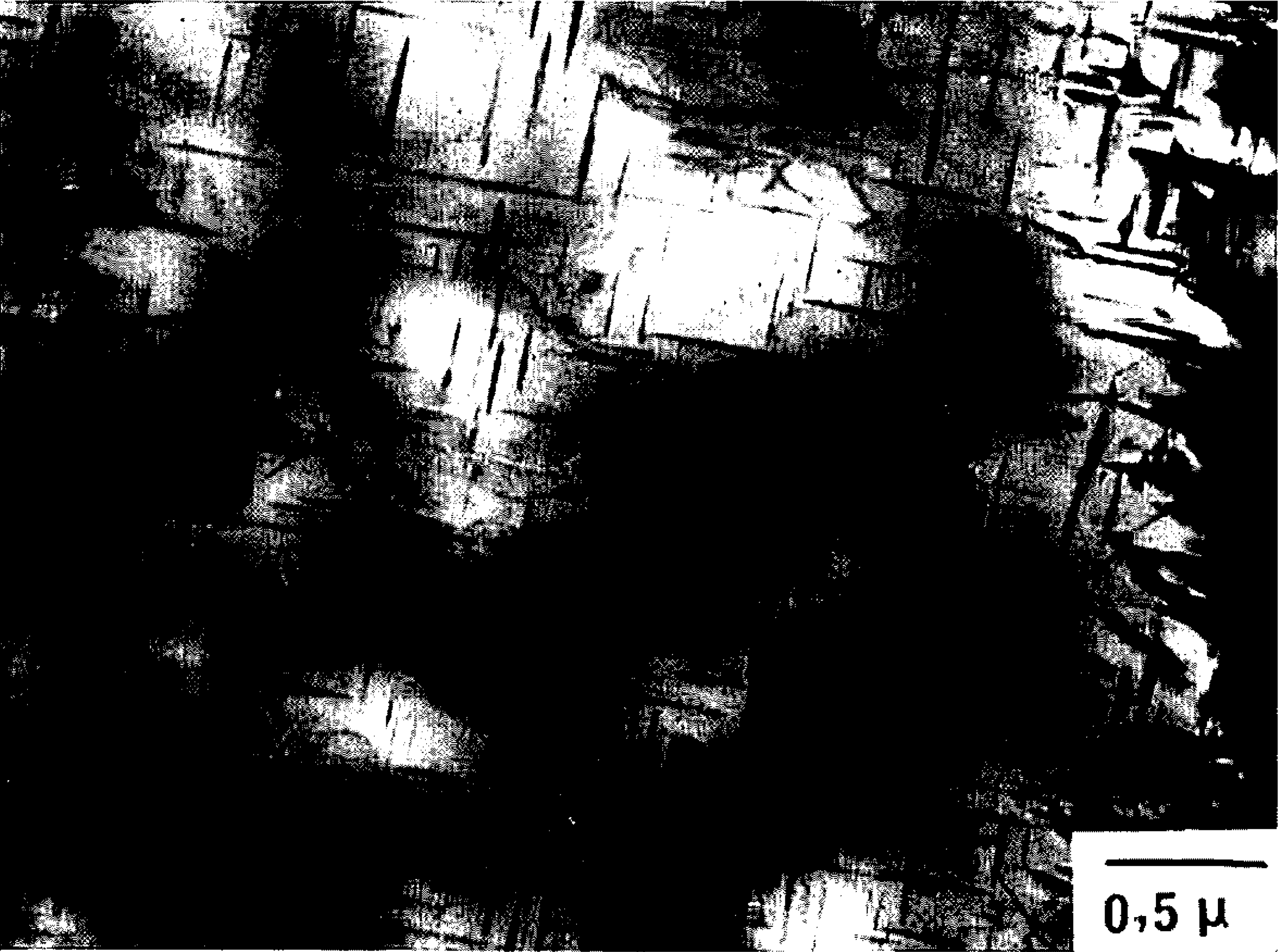
Cliché 2. — Microdiffraction, tension d'accélération 50 kV. Coupe normale à [010] de la matrice, et à [010] du précipité. Les taches diffuses appartiennent à la matrice m, les taches très fines au précipité p. Les taches de précipité de facteur de structure élevé (h, k, $l/2$ de même parité) sont très voisines des taches de la matrice.



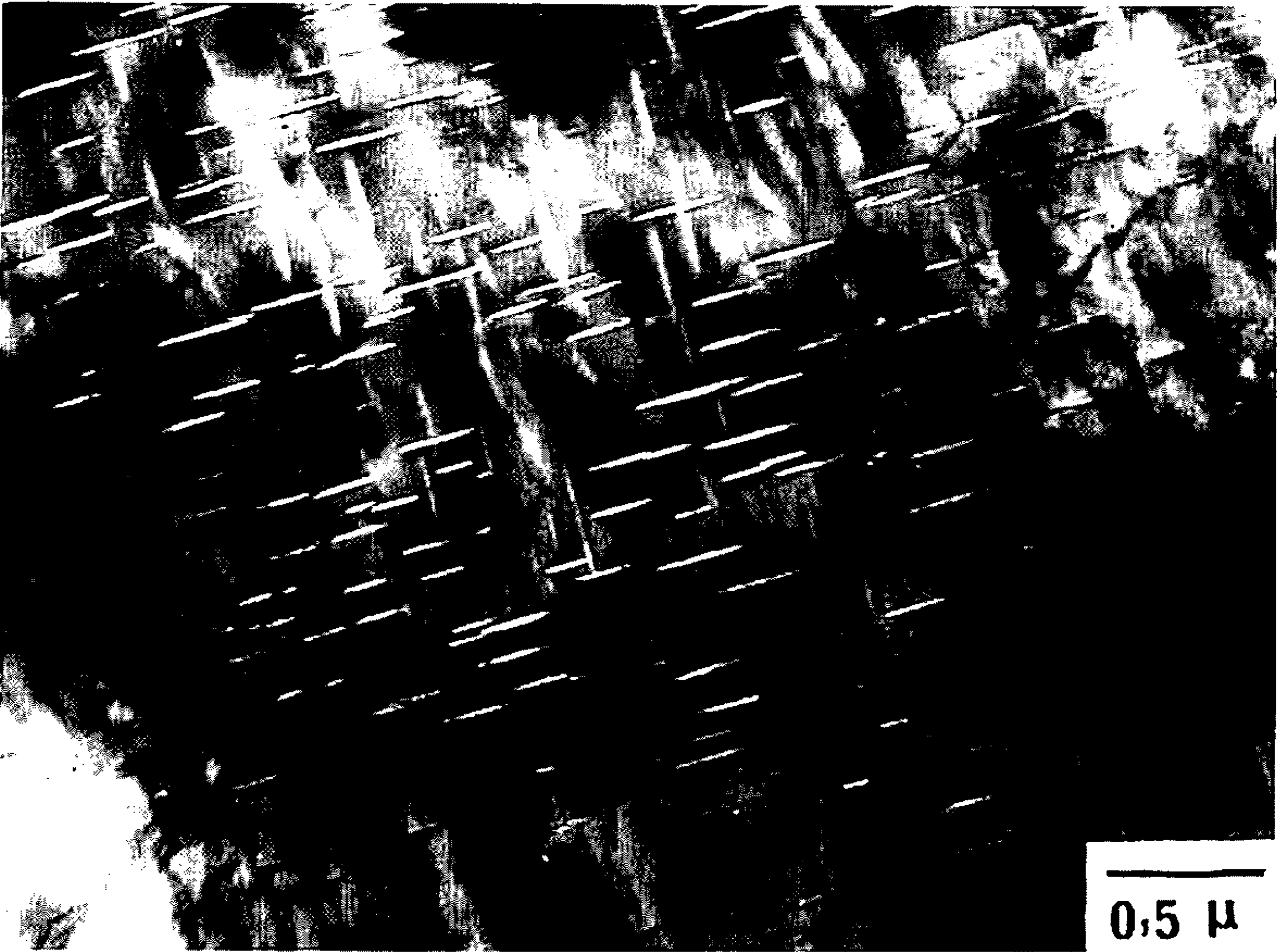
1



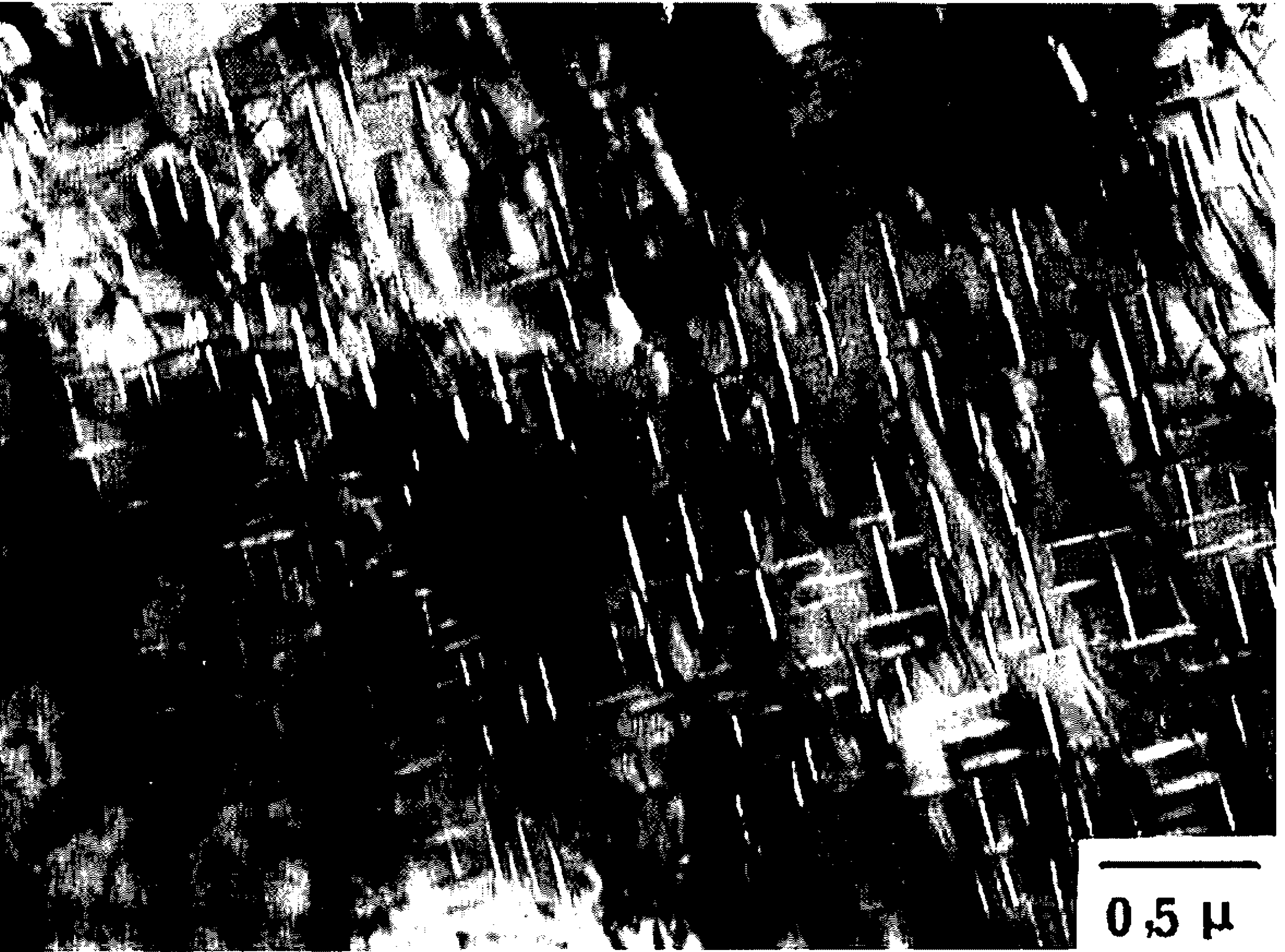
2



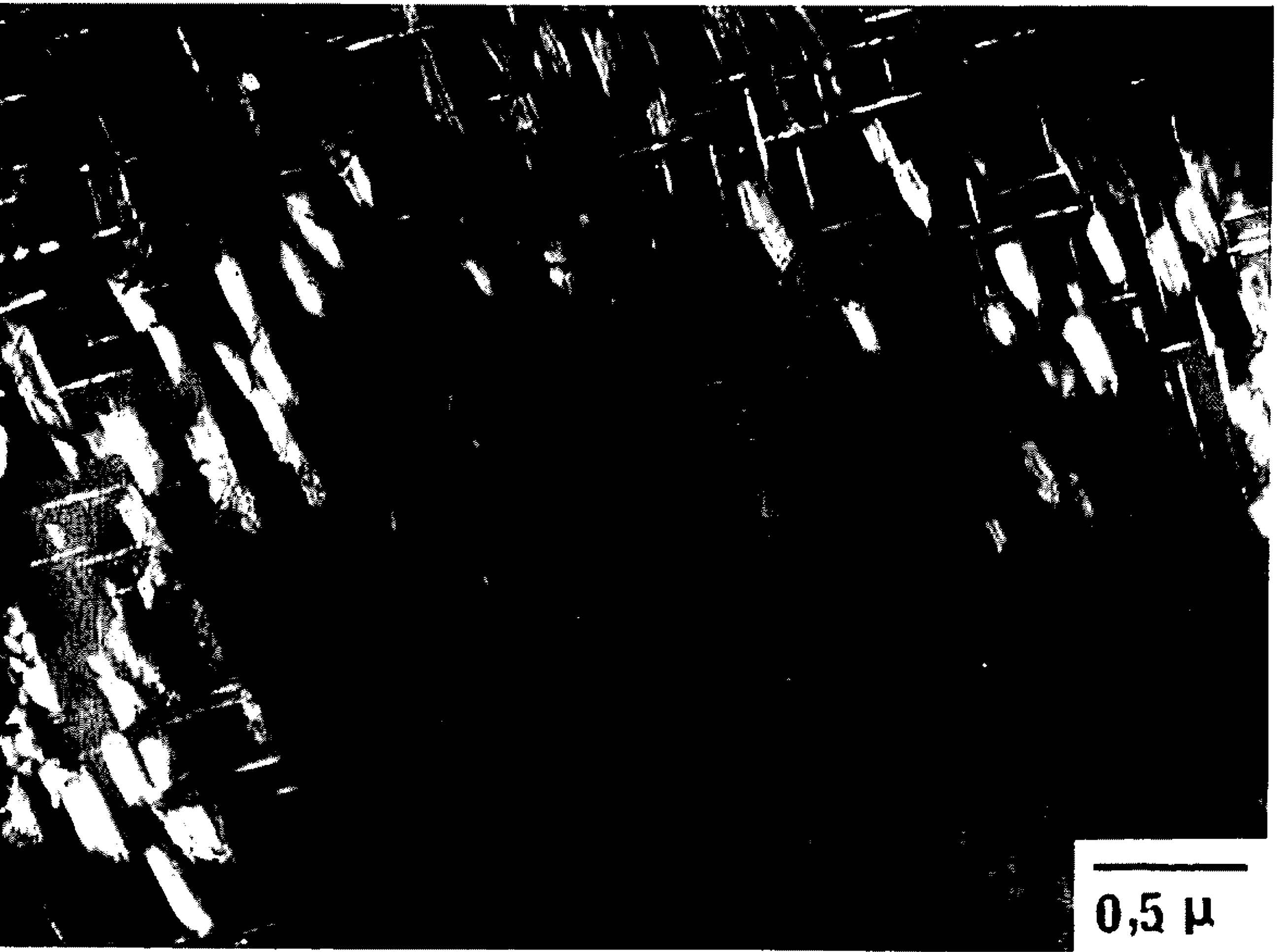
1



2



3



4

Planche II.

Micrographies 1 à 4.

Alliage nickel-chrome-niobium à 80 at de Ni %, 12 at Cr % et 8 at Nb % trempé à l'eau puis revenu 50 h à 700°C dans un vide de 10^{-5} torr.
Ultraamincissement dans un bain acide acétique, acide perchlorique.
Tension d'accélération des électrons 100 kV (G × 26 000).
Coupe (001)* de la matrice.

Cliché 1. — Examen en fond clair révélant les trois orientations du précipité.

Clichés 2, 3 et 4. — Examen, en fond noir de Bragg, des familles de précipités en coupe normale à 2, [100]; 3, [010]; 4, [001].

Il est important d'indiquer que les très nombreux clichés de microdiffraction que nous avons obtenus s'interprètent tous parfaitement à l'aide de cette maille quadratique. Cependant, lorsque les taches très intenses de la matrice ne sont pas séparées de certaines taches du précipité, on peut interpréter certaines coupes de la matrice et, en particulier, les coupes normales à $[110]_m$ ou $[111]_m$ dans le cadre de la maille cubique de type $AuCu_3$ [2] et d'autres avec la maille quadratique et la maille orthorhombique [3]. C'est ainsi que les taches du précipité apparaissant sur une coupe $[123]_m$ appartiendraient à une coupe $[311]_p$ dans l'hypothèse d'une structure quadratique ou $[211]_p$ si la maille était orthorhombique. Cependant, outre la coupe $[001]_m$ que nous venons d'étudier, la coupe $[221]_m$ établit sans ambiguïté la structure quadratique.

Les relations d'orientation du précipité avec la matrice, les conditions $a_p \simeq a_m$ et $c_p \simeq 2a_m$, les extinctions spécifiques du mode I du réseau, le fait que les réflexions *hkl* telles que $l/2$ soit de même parité que *h* et *k* sont les plus intenses (cliché 2, planche I) conduisent à proposer les coordonnées suivantes :

$$\text{Nb}: \quad 0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

$$\text{Ni}: \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}; \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}.$$

Cette structure du type DO_{22} du S. B. est celle de Al_3Ti. Le facteur de structure des réflexions pour lesquelles *h*, *k*, $l/2$ sont de même parité est $F_{hkl} = 2f_{Nb} + 4f_{Ni}$.

La forme en plaquettes s'explique par la cohérence pratiquement parfaite du précipité avec la matrice dans les directions $[100]_p$ et $[010]_p$ et la discordance de 3,6 % dans la direction $[001]_p$.

Nous devons insister sur le fait que la preuve de la formation de ce précipité quadratique dans l'alliage ternaire pur Ni-Cr-Nb repose sur

l'observation de très nombreux clichés de microdiffraction effectués sur des coupes d'orientations différentes. C'est ainsi que notre désaccord avec les résultats de Baturinskaya et Cherny (3) pourrait s'expliquer.

La structure que nous proposons est identique à celle qui a été suggérée pour la phase durcissante de l'alliage Inconel 718 (4).

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) B. Jungmann, *Mém. scient. Rev. Metall.*, 65, n° 2, 1968, p. 113.

(2) H. L. Eiselstein, *A. S. T. M.*, STP 369, 1965, p. 62.

(3) N. L. Baturinskaya et V. G. Cherny, *Fiz. Met. Metallov.*, 20, 1965, p. 579.

(4) H. J. Wagner, *D. M. I. C.*, Report 217, 1965.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., sous le n°* 26, *groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., Parc de Saurupt,* 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le comportement, au cours d'un traitement de trempe, de structures austéno-ferritiques.* Note (*) de MM. **Bernard Champin** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La trempe d'une structure austéno-ferritique entraîne ou non la transformation de la ferrite suivant que cette dernière est de type I ou II. En général, la limite entre les phases présentes à haute température apparaît nettement après refroidissement. Toutefois, des liserés sont couramment visibles au voisinage du joint interphase. Leur interprétation met en jeu des hétérogénéités dans les teneurs en impuretés interstitielles (carbone et azote) dues soit à la diffusion, soit à l'adsorption intergranulaire.

Lors d'études antérieures [(1), (2)] nous avons défini les alliages de type I qui présentent un domaine monophasé γ et dont la ferrite subit, même lors d'un refroidissement rapide, la transformation $\delta \rightarrow \gamma$, et les alliages de type II ne présentant jamais de structure purement austénitique, dont la ferrite δ peut être hypertrempée.

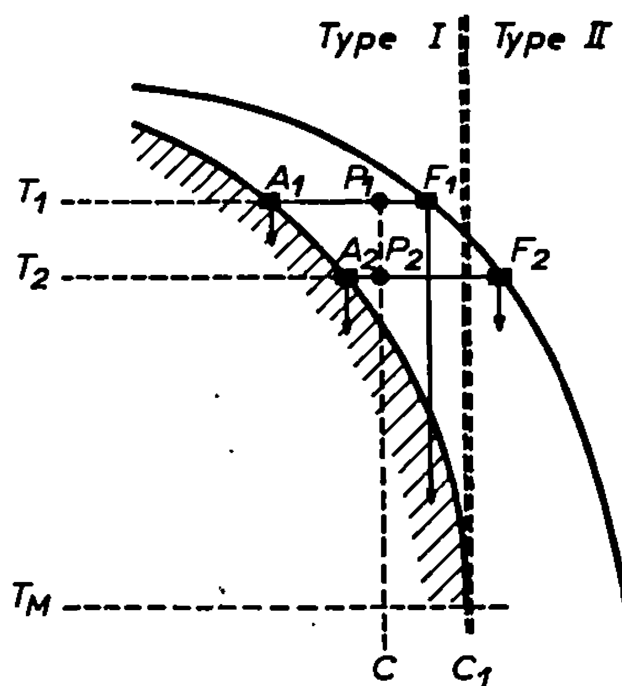
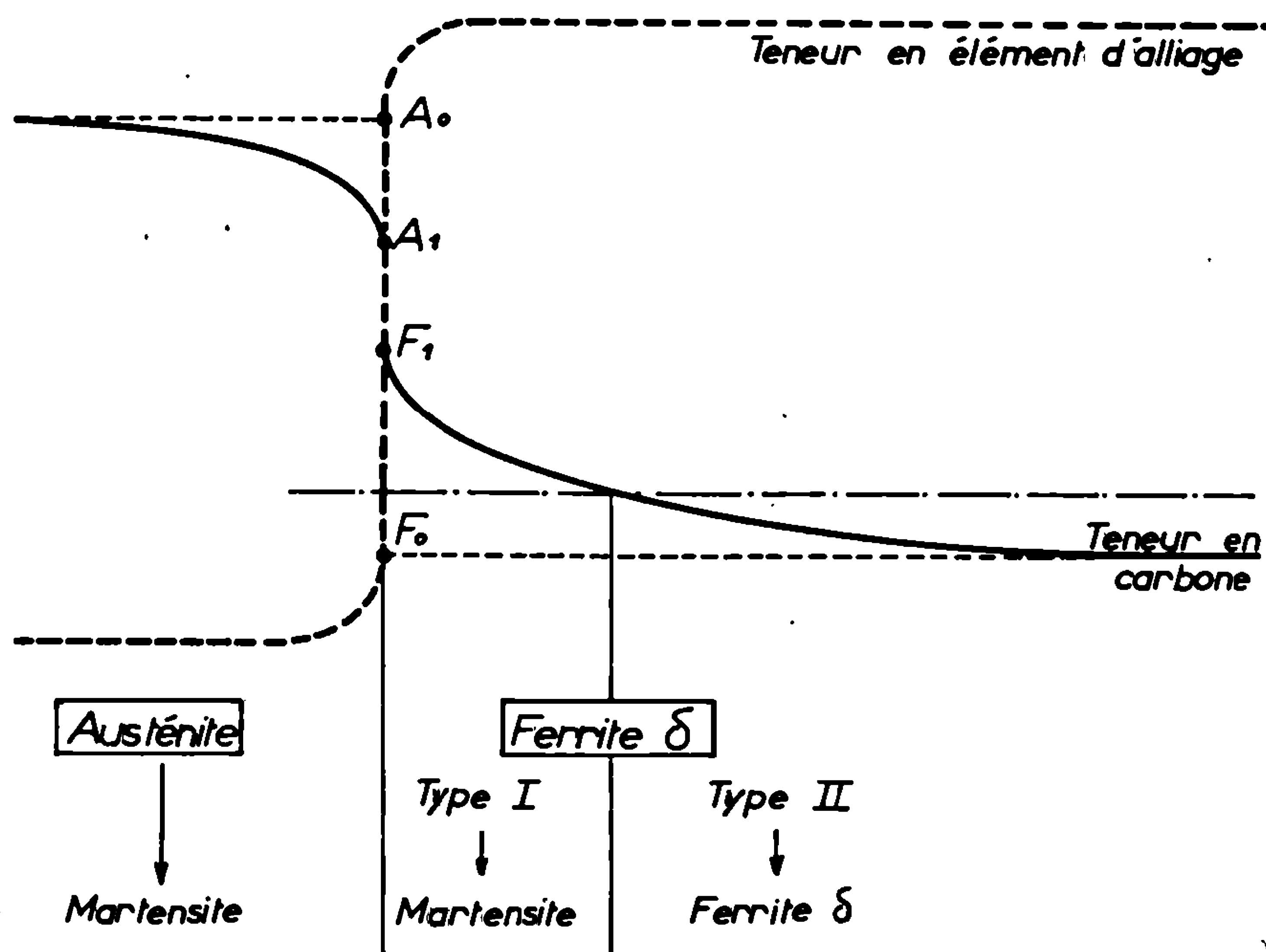


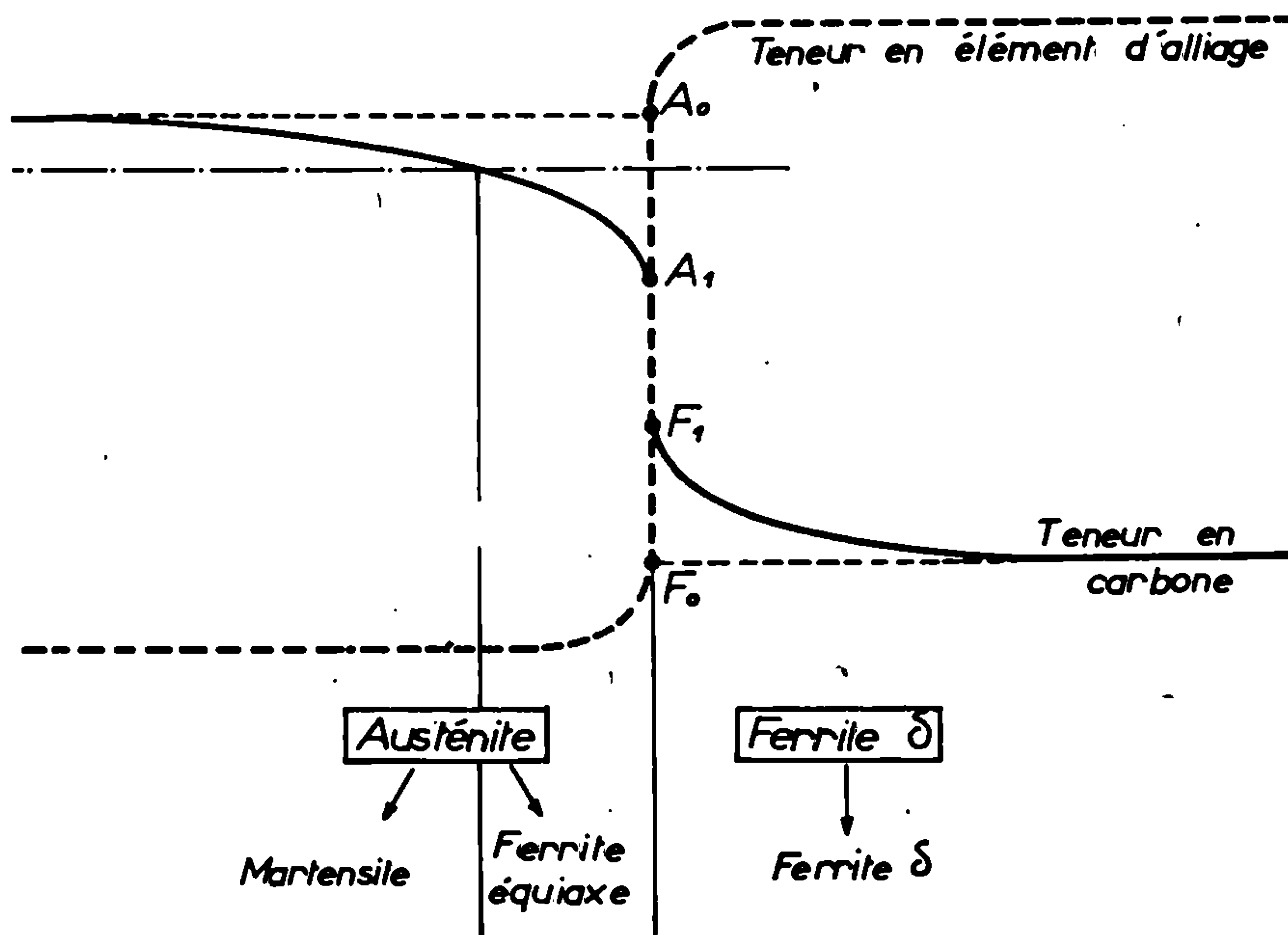
Fig. 1. — Diagramme partiel Fe-M. Trempe d'un alliage biphasé.

Un même alliage, trempé à partir de deux températures très voisines T_1 et T_2, pour lesquelles il est biphasé, peut présenter, comme le montre la figure 1, une ferrite tantôt de type I (point F_1), tantôt de type II (point F_2). De nombreuses observations [(1), (3)] ont montré la très nette différence de comportement existant entre ces deux ferrites dont les teneurs, très voisines, les situent cependant de part et d'autre de la limite C_1 séparant, par définition, les alliages de type I et II.

Cependant, il apparaît, dans les alliages pauvres en carbone, sujets à la transformation massive [(2), (5)] un liseré d'aspect ferritique (*fig.* 2 *a*), dont la teneur en élément d'alliage, mesurée à la microsonde électronique,



(a) Interprétation du liseré martensitique.



(b) Interprétation du liseré ferritique.

Fig. 3. — Schémas de la répartition du carbone.

Explication des Planches.

Fig. 2. — Structures biphasées avec liserés.

(a) Liseré ferritique. Alliage Fe-Mo à 2,4 % de molybdène (G × 550).

(b) Liseré martensitique. Alliage Fe-Cr à 12,2 % de chrome (G × 800).

Fig. 4. — Structure à quatre phases. Alliage Fe-Cr à 10,7 % de chrome (G × 400).



(*a*)



(*b*)

Fig. 2.

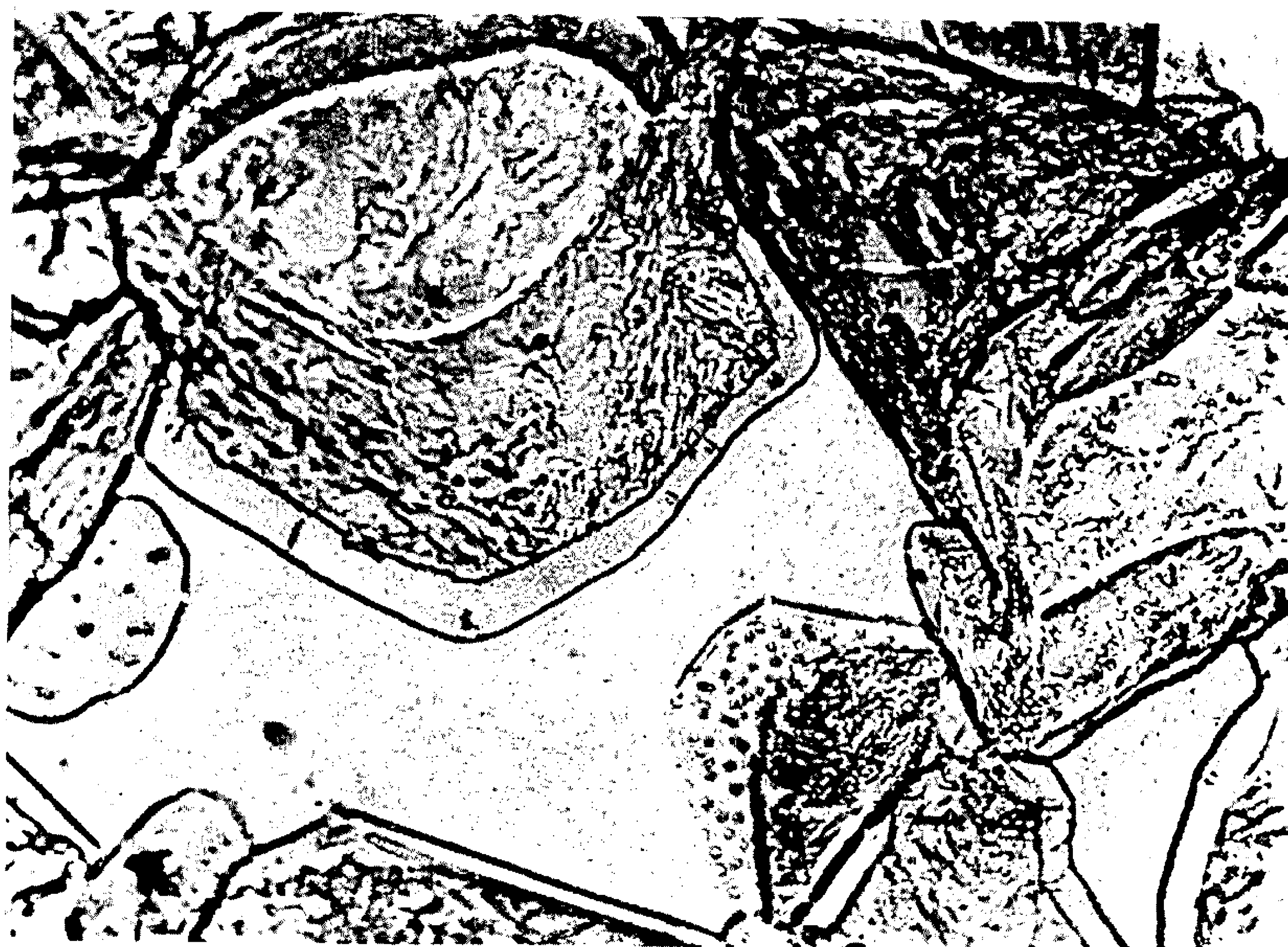


Fig. 4.

montre qu'il est issu de l'austénite : la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est donc massive au voisinage du joint interphase. Inversement, dans des alliages relativement riches en carbone, et donc sensibles à la transformation partielle de la ferrite δ [4], on observe souvent [[1], [3]] au voisinage du joint $\delta \rightarrow \gamma$, un liseré martensitique (*fig.* 2 *b*). Apparaissant uniquement dans des alliages trempés à températures élevées il ne peut provenir que de la phase δ dont il a d'ailleurs la teneur en élément d'alliage.

Les deux phénomènes résultent donc de mécanismes différents dus aux transformations $\delta \rightarrow \gamma$ pour l'un et $\gamma \rightarrow \alpha$ pour l'autre. Tous deux font cependant intervenir l'influence du joint de grain austéno-ferritique sur l'évolution des phases voisines ainsi que le rôle de la teneur en carbone. Nous avons montré par ailleurs que les variations locales de celle-ci peuvent modifier le type d'une ferrite δ et le mécanisme de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ [[2], [4], [5]]. Cependant, il n'est pas possible, comme dans le cas des transformations partielles de la ferrite monophasée [[4], [5]] de mettre en cause une diffusion du carbone car l'utilisation de la trempe rapide, qui permet de supprimer la diffusion, ne modifie pas sensiblement l'amplitude du liseré martensitique. Quant au liseré ferritique, il varie assez fortement avec la vitesse de trempe, mais il y a lieu de penser qu'il s'agit d'un effet de la vitesse de refroidissement sur la transformation massive de l'austénite [5].

Nous avons alors pensé à faire intervenir un phénomène d'adsorption du carbone par le joint austéno-ferritique. En d'autres circonstances, on observe couramment que de telles interactions entre joints et impuretés affectent des zones beaucoup plus larges que ne le laissent prévoir des considérations théoriques [[4] à [8]]. Nous avons admis qu'au voisinage du joint, les teneurs en impuretés varient progressivement à l'intérieur de chacune des phases, dont les teneurs en élément d'alliage sont différentes mais homogènes, comme le prouve l'analyse à la microsonde électronique. Les figures 3 *a* et 3 *b* montrent comment, grâce à cette hypothèse, s'explique la formation des liserés observés : le liseré martensitique provient d'une ferrite de type II, devenue localement de type I par l'enrichissement en carbone dû à la proximité du joint $\delta - \gamma$ et qui se transforme, de ce fait, en austénite puis en martensite. De même le liseré ferritique est le résultat de la transformation massive en ferrite équiaxe de la zone austénitique appauvrie en carbone au voisinage du joint.

Les deux phénomènes, apparaissant à des étapes successives du refroidissement, peuvent se superposer, et l'on obtient une structure à quatre phases (*fig.* 4). Entre la martensite provenant de l'austénite et la ferrite δ hypertrempée, se trouve comme ci-dessus la zone de ferrite δ de type I qui s'est tout d'abord transformée en austénite; cette dernière s'est transformée soit en martensite pour la partie la plus riche en carbone, soit en ferrite équiaxe pour la périphérie plus pauvre en carbone. Cet exemple montre que l'hypothèse d'un gradient de carbone affectant une zone assez

étendue de part et d'autre du joint austéno-ferritique permet d'expliquer par une interprétation commune toutes les structures d'apparence complexe observées.

L'étude des structures biphasées montre l'existence de transformations partielles analogues à celles apparues lors de l'étude des ferrites δ monophasées : l'origine commune de tous ces phénomènes doit être recherchée dans les hétérogénéités dues tantôt à la diffusion, tantôt à l'adsorption des éléments dissous en insertion et qui sont susceptibles, en modifiant localement le comportement des alliages, de créer une zone de transition entre les ferrites de type I et II.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) M. LACOUDE et C. GOUX, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1117.
(2) B. CHAMPIN et C. GOUX, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 289.
(3) M. LACOUDE et C. GOUX, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 805.
(4) B. CHAMPIN et C. GOUX, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1009.
(5) B. CHAMPIN et C. GOUX, *Bull. Cercle Et. Mét.*, 10, 1968, p. 381.
(6) J. W. CAHN, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 789.
(7) V. A. PHILLIPS, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 1139.
(8) K. T. AUST, R. E. HANNEMAN, P. NIESSEN et J. H. WESTBROOK, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 291.

*(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)*

MÉTALLURGIE. — *Influence du brassage du bain sur la vitesse d'élimination des inclusions formées au cours de la désoxydation du fer liquide.* Note (*) de MM. **Krister Torssell** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le processus de la désoxydation du fer liquide par le silicium, l'aluminium et le titane a été étudié comme fonction de l'intensité du brassage du bain. L'exploitation mathématique des résultats expérimentaux montre que la désoxydation est accélérée par une augmentation du brassage mais que si celui-ci est trop important, un réentraînement des inclusions dans le bain est possible.

Plusieurs auteurs ont proposé récemment [(1), (2), (3)] de décrire la cinétique de l'élimination de l'oxygène au cours de la désoxydation du fer liquide à l'aide d'une fonction exponentielle. Cette relation est purement empirique mais, si la concordance entre les points expérimentaux et la courbe calculée est bonne, elle offre un moyen de caractériser la vitesse de ce processus par une constante de temps. Ceci implique qu'il est plus logique de supposer que la diminution de la teneur en oxygène est proportionnelle à l'oxygène restant à éliminer plutôt qu'à la concentration globale

$$\frac{d([\mathrm{O}]-[\mathrm{O}_{\acute{e}q}])}{dt}=-\mathrm{C}([\mathrm{O}]-[\mathrm{O}_{\acute{e}q}])$$

après l'intégration pour les conditions aux limites suivantes :

$$t=0: \quad [\mathrm{O}]=[\mathrm{O}_i] \qquad \text{et} \qquad t=\tau: \quad [\mathrm{O}]=\frac{[\mathrm{O}_i]-[\mathrm{O}_{\acute{e}q}[}{2}+[\mathrm{O}_{\acute{e}q}].$$

On obtient

$$[\mathrm{O}]-[\mathrm{O}_{\acute{e}q}]=([\mathrm{O}_i]-[\mathrm{O}_{\acute{e}q}])\,e^{-\frac{\log 2}{\tau}t},$$

où [O] : concentration globale en oxygène; O_i : teneur initiale en oxygène; $[\mathrm{O}_{\acute{e}q}]$: teneur en oxygène à l'équilibre; τ : la période.

Les points expérimentaux présentent une dispersion de part et d'autre de la courbe calculée ; pour tenir compte de ce fait, la période τ peut être affectée d'une incertitude $\pm\Delta\tau$.

Cette méthode de description des résultats a été appliquée à un ensemble d'essais de désoxydation du fer liquide par le silicium, le titane et l'aluminium. Ces essais ont été réalisés dans un four haute fréquence de laboratoire (400 kHz) sous une atmosphère d'argon avec une charge de 1 kg environ de fer électrolytique, portée à une température de 1600 ± 10°C.

Le processus a été suivi à l'aide de prélèvèments analysés en oxygène pendant l'ensemble de la désoxydation.

Le bain a, dans certains cas, été brassé, en supplément du brassage d'origine électromagnétique, par une hélice en alumine tournant au milieu du creuset avec des vitesses différentes et dont la longueur (2,5 cm) est approximativement égale à la moitié du diamètre de celui-ci.

La figure 1 montre l'application de la fonction exponentielle à des résultats expérimentaux de désoxydation du fer liquide.

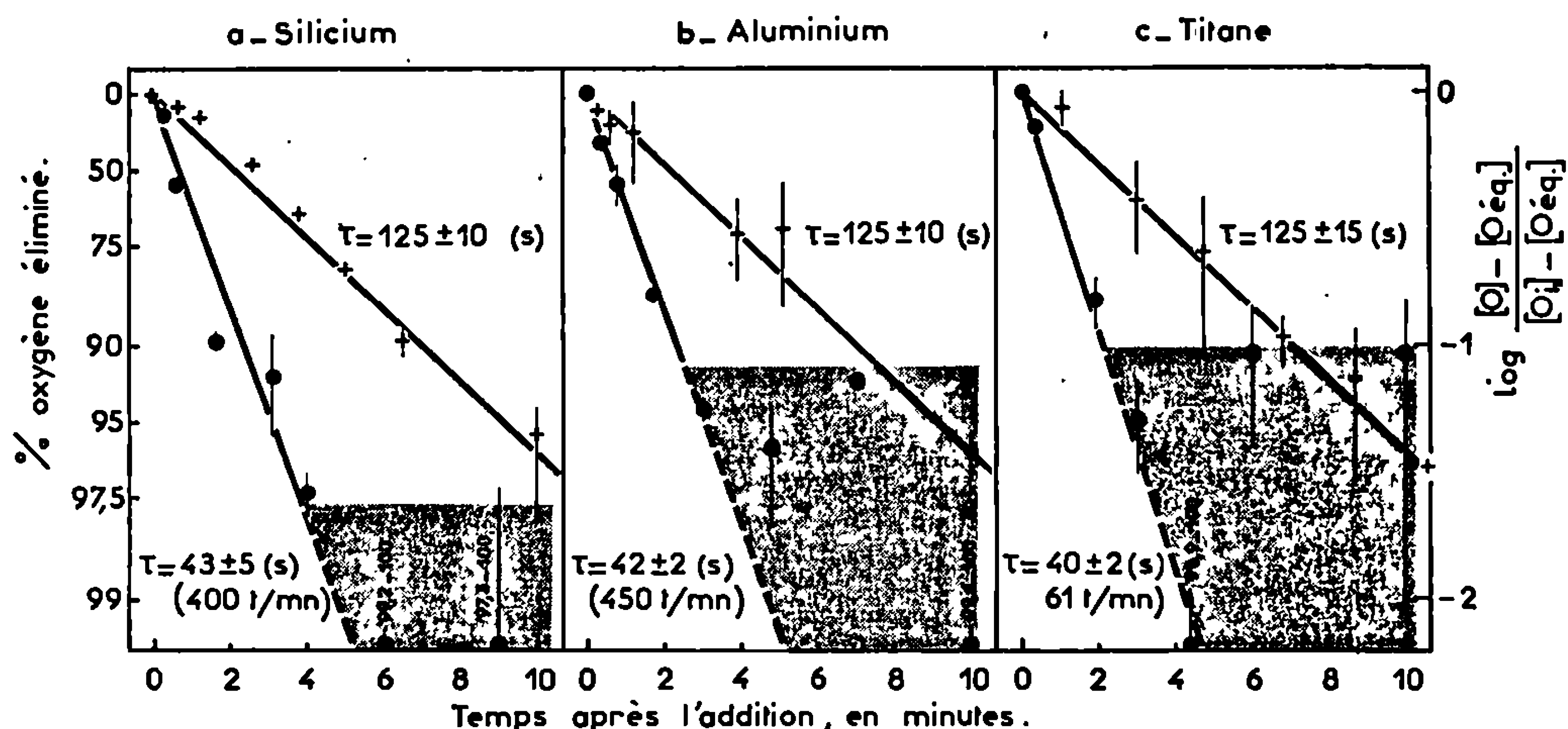


Fig. 1. — Évolution de la quantité d'oxygène éliminée en fonction du temps.
+ sans brassage mécanique;
● avec » » .

L'accord est bon pour le silicium (*fig.* 1 *a*). Il faut pourtant signaler que les valeurs qui sont proches de l'équilibre sont très sensibles aux incertitudes d'analyse en raison des faibles concentrations en oxygène et doivent être affectées d'un poids moins important que les autres dans la représentation choisie.

Les figures 1 *b* et 1 *c* montrent la même évolution pour l'aluminium et le titane. L'accord est satisfaisant tant que la proportion d'oxygène éliminée n'excède pas 90 %. Au-delà, la dispersion est plus grande qu'avec le silicium, ce qui est vraisemblablement dû à la tendance des inclusions solides à se grouper en amas, susceptibles d'être réentraînés dans le bain en particulier par le brassage mécanique. La présence éventuelle d'un groupe d'inclusions dans la faible masse (0,5 à 1 g) soumise à l'analyse aura un effet d'autant plus marqué que le prélèvement est effectué à un moment plus proche de l'obtention de l'équilibre. Le domaine où apparaît cette incertitude a été ombré sur les figures 1 *a*, *b* et *c*. Il se prolonge nettement au-delà du temps de 10 mn.

Le tableau montre la variation de la période τ, c'est-à-dire de la vitesse d'élimination des inclusions, avec l'intensité du brassage. L'examen de

TABLEAU.

Variation de la période τ avec l'intensité du brassage
(dans tous les cas, le métal liquide
est soumis au faible brassage électromagnétique du four à induction).

Brassage mécanique (nombre de tr/mn).	Silicium. Période (s). Moyenne.	Silicium. Période (s). Écart type.	Silicium. Nombre d'essais.	Aluminium. Période (s). Moyenne.	Aluminium. Période (s). Écart type.	Aluminium. Nombre d'essais.	Titane. Période (s). Moyenne.	Titane. Période (s). Écart type.	Titane. Nombre d'essais.
Sans........	128	14	4	119	34	17	113	12	4
50 à 60 ...	120	10	2	63	7	2	40	2	1
320 à 550 ...	58	16	3	42	2	1	25	5	1

la figure 1 et du tableau montre qu'un accroissement du brassage apporte une accélération du processus de désoxydation. Dans le cas du silicium, ce changement a lieu pour une vitesse de rotation plus élevée que dans les cas du titane et de l'aluminium.

Le brassage peut influencer plusieurs étapes du processus de désoxydation. Il a déjà été montré par une mesure continue de l'activité de l'oxygène dans le bain à l'aide d'une cellule électrochimique [4] que le brassage avait une influence importante sur l'homogénéisation de celui-ci après l'addition du désoxydant [5]. Sans brassage il faut un temps plus long pour la formation des inclusions et la séparation est retardée. La croissance des inclusions par coalescence (inclusions liquides) ou formation d'amas (inclusions solides) est accélérée par un brassage plus fort parce que le nombre de collisions est considérablement accru, d'où une décantation plus rapide. L'élimination des inclusions est aussi accélérée par le fait que les rencontres entre celles-ci et les parois ou la surface libre augmentent.

Il est pourtant évident qu'un brassage trop important peut causer un réentraînement dans le bain des inclusions plus ou moins décantées. Au lieu d'obtenir, dans ce cas, un bain homogène, une fois la décantation terminée, l'analyse montre que le bain est plus hérétogène qu'avec un brassage moins fort (voir *fig.* 1).

Plöckinger [6] avait constaté indirectement l'effet du brassage sur l'élimination des inclusions puisqu'il obtenait une décroissance plus rapide de l'oxygène pendant la coulée que pendant l'attente dans la poche. Industriellement on observe aussi des résultats semblables pour différents

dispositifs de brassage : brasseur électromagnétique [7], hélice [8] ou barbotage par gaz [9].

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) K. TORSSELL, *Jernkoniorets Annaler*, 151, 1967, p. 890-949.
(2) M. OHKUBO et A. MASUI, *Nippon Kokan Technical Report*, Overseas, septembre 1965, p. 7-13.
(3) T. KAWAWA, M. OKUBO, V. SASAJIMA et H. TOKUNAGA, *Tetsu to Hagané*, 51, 1965, p. 780-783.
(4) C. GATELLIER, K. TORSSELL et M. OLETTE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1753.
(5) M. OLETTE, C. GATELLIER et K. TORSSELL, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* (à paraître).
(6) E. PLÖCKINGER, *Clean Steel*, Special Report 77, The Iron and Steel Institute, London, 1963, p. 51-56.
(7) L. DREYFUS et F. NILSSON, *Jernkontoreis Annaler*, 133, 1949, p. 371-468 (Discussion).
(8) M. IMAI, H. OOI, K. TSURUOKA, Y. HIRANO et V. OGUCHI, *Revue de Métallurgie*, 65, 1968, p. 409-416.
(9) W. DEILMANN et E. KLIMANEK, *Radex Rundschau*, 1968, Heft 2, p. 127-137.

(Département Chimie,
Institut de Recherches de la Sidérurgie française,
185, *rue du Président-Roosevelt,*
78-*Saint-Germain-en-Laye, Yvelines,*
et *Conseil National Suédois*
pour la Recherche technique, Stockholm, Suède.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et la stabilité des composés* AB_2O_4 *formés par les oxydes des éléments alcalino-terreux avec les oxydes des lanthanides.* Note (*) de Mlle Francine Queyroux, présentée par M. Georges Chaudron.

Les oxydes des éléments alcalino-terreux forment avec les sesquioxydes des lanthanides des composés de type AB_2O_4 dont l'existence et la stabilité sont déterminées par le rapport des rayons ioniques $r_{A^{2+}}/r_{B^{3+}}$ (A = Ca, Sr, Ba; B = Ln).

L'existence de composés AB_2O_4 formés par les oxydes des métaux alcalino-terreux avec les oxydes des lanthanides a été signalée par différents auteurs [(1), (2), (3)].

Dans deux publications précédentes nous avons étudié la formation de tels composés dans les systèmes $CaO-Ln_2O_3$ (Ln = élément des terres

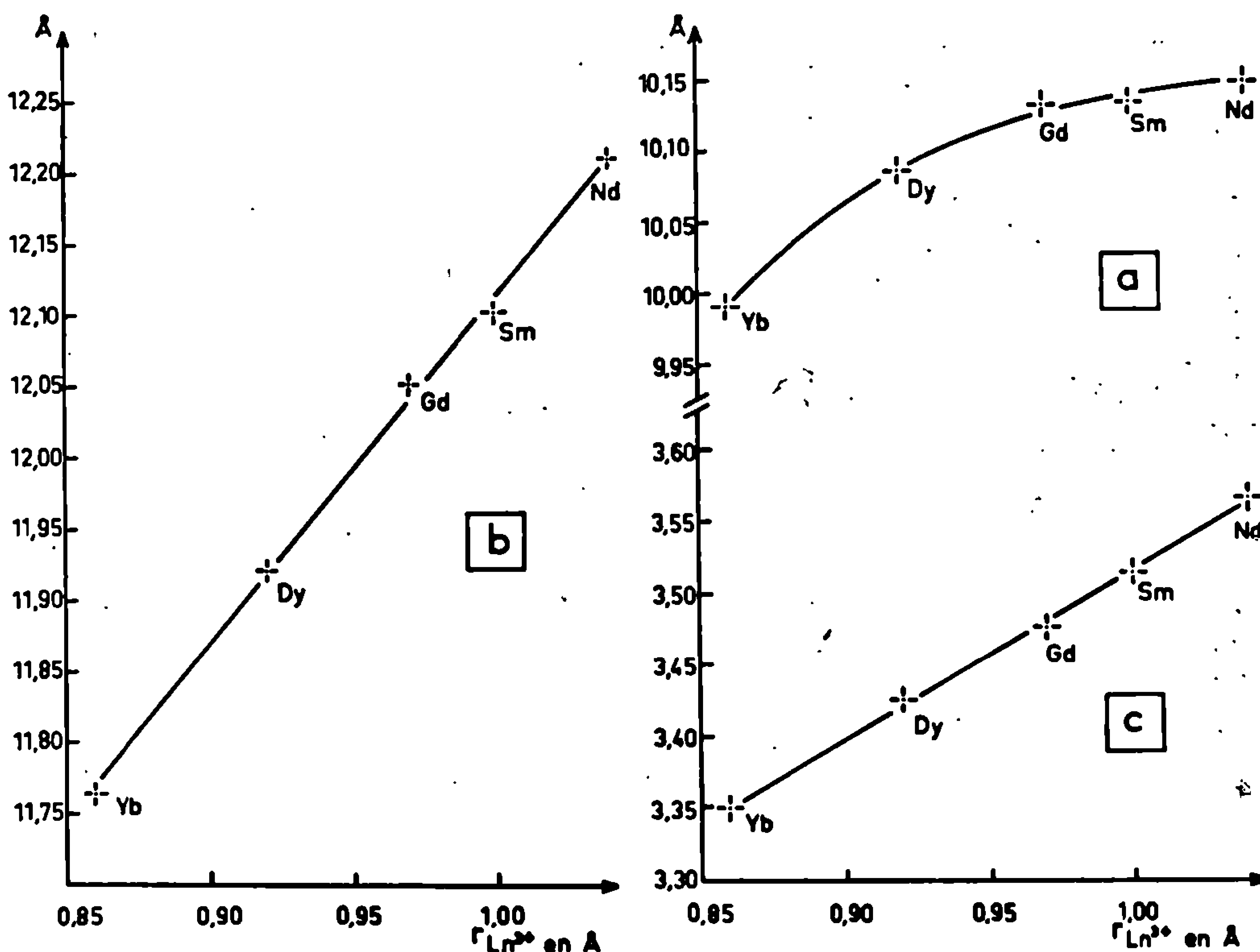


Fig. 1. — Variation des paramètres cristallins *a*, *b*, *c* des différents composés $SrLn_2O_4$ en fonction du rayon ionique de l'élément des lanthanides.

rares) [(4), (5)]. Nous nous sommes proposé de poursuivre l'étude des composés AB_2O_4 en déterminant les conditions de formation, la stabilité et la structure des composés de ce type dans les systèmes $SrO-Ln_2O_3$.

Nous avons préparé ces composés par réaction à l'état solide entre le carbonate de strontium pur précipité et l'oxyde de l'élément lanthanide

considéré. Dans ces conditions nous avons isolé les composés stœchiométriques suivants : $SrNd_2O_4$, $SrSm_2O_4$, $SrGd_2O_4$, $SrDy_2O_4$ et $SrYb_2O_4$. Quelle que soit la température il nous a été impossible d'obtenir le composé $SrLa_2O_4$. Cette constatation est en accord avec les observations de Glasser et coll. [1].

Les diagrammes de Debye-Scherrer des cinq composés que nous avons préparés sont voisins et s'interprètent aisément en admettant l'existence d'une maille orthorhombique de type ferrite de calcium [6]. Le groupe

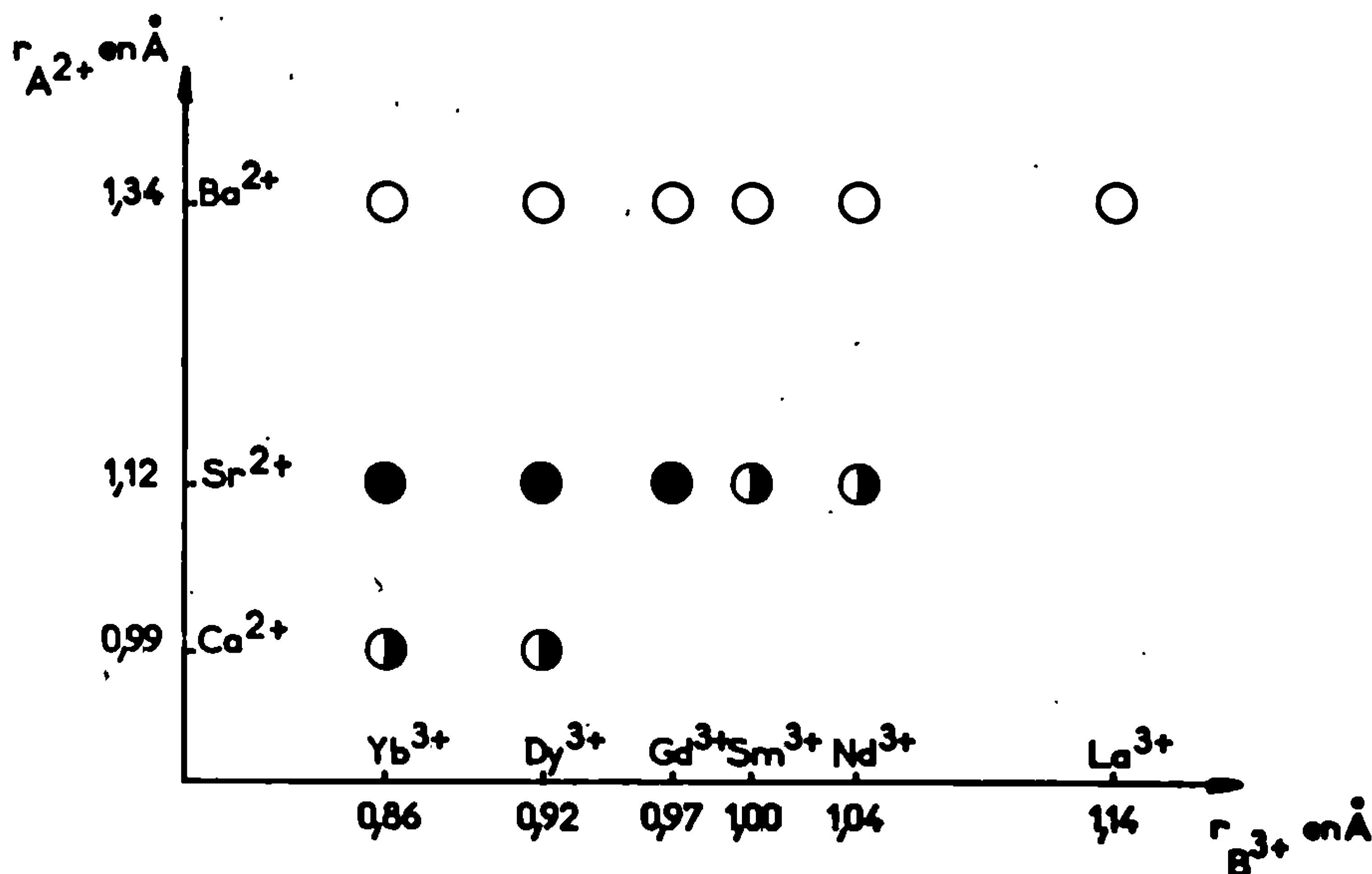


Fig. 2.

● Composés AB_2O_4 stables à toute température;
◐ » » partiellement stables;
○ » » dont le domaine de stabilité n'est pas précisé.

d'espace est D_{2h}^{16} P*nam*. Les coordinations sont respectivement de 8 et 6 pour les ions A^{2+} et B^{3+}.

Les paramètres *b* et *c* varient sensiblement linéairement en fonction du rayon ionique de l'élément des lanthanides. La variation du paramètre *a* n'est pas linéaire (*fig.* 1). Tous ces composés peuvent être conservés à l'air sans altération contrairement à l'oxyde de strontium pur.

A l'exception de $SrNd_2O_4$ et $SrSm_2O_4$ ils sont stables à toute température. Le composé $SrNd_2O_4$ n'existe que dans un domaine de température étroit : entre 1180 et 1240°C. $SrSm_2O_4$ est stable de la température de fusion jusqu'à 650°C. A 650°C, en ampoule scellée, on observe sa décomposition avec l'apparition d'oxyde de strontium et d'oxyde de samarium. Si le chauffage est effectué à l'air on note la présence de carbonate de strontium et d'oxyde de samarium.

Au cours d'une étude antérieure des systèmes $CaO-Ln_2O_3$ nous avons montré que seuls existent les composés $CaLn_2O_4$ pour lesquels le rayon ionique de l'élément des lanthanides est inférieur ou égal à celui du dysprosium.

Le rapport $r_{A^{2+}}/r_{B^{3+}}$ est alors égal à 1,076 ($r_{Dy^{3+}} = 0,92$ Å; $r_{Ca^{2+}} = 0,99$ Å).

Dans le cas des systèmes $SrO-Ln_2O_3$ cette valeur limite est atteinte pour le composé $SrNd_2O_4$ ($r_{Nd^{3+}} = 1,04$ Å; $r_{Sr^{2+}} = 1,12$ Å).

Il semble donc, que l'existence de composés AB_2O_4 dans les systèmes formés par les oxydes des éléments alcalino-terreux avec les oxydes des lanthanides, soit liée à la valeur du rapport $r_{A^{2+}}/r_{B^{3+}}$. Ce rapport doit être supérieur ou égal à une valeur voisine de $1,07_6$.

Dans les systèmes $BaO-Ln_2O_3$ ($r_{Ba^{2+}} = 1,34$ Å) on peut donc s'attendre à la formation de composés AB_2O_4 pour toute la série des éléments des lanthanides, le rapport $r_{A^{2+}}/r_{B^{3+}}$ étant supérieur à $1,07_6$ quel que soit l'élément Ln^{3+}. C'est bien ce qui a été constaté [(1), (3)].

Les possibilités de formation des composés AB_2O_4 considérés peuvent être schématisées de la façon suivante (*fig.* 2).

Nous signalerons, d'autre part, que l'étude complète des diagrammes d'équilibre $SrO-Ln_2O_3$ nous a permis de mettre en évidence, en plus des composés AB_2O_4, des phases et des composés nouveaux. En particulier, nous noterons dans les systèmes formés par SrO avec les oxydes de lanthanides hexagonaux (La_2O_3, Nd_2O_3) l'apparition d'une phase dont le diagramme de rayons X est identique à celui des sesquioxydes de terres rares monocliniques.

Ces derniers résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) F. P. GLASSER et L. S. DENT. GLASSER, *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 44, 1965, p. 299.
(2) T. L. BARRY et R. ROY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 1243.
(3) H. SCHWARZ et D. BOMMERT, *Z. Naturforsch*, 19 *b*, 1964, p. 955.
(4) F. QUEYROUX, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4430.
(5) F. QUEYROUX, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 2, 1965, p. 307.
(6) B. F. DECKER et J. S. KASPER, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 332.

(Laboratoire de Chimie appliquée de l'État Solide, Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Études thermochimique et radiocristallographique du succinate de cobalt.* Note (*) de MM. **Le Van My**, **Guy Périnet** et **Raymond Lafont**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons pu préparer et analyser un succinate de cobalt tétrahydraté, dont la déshydratation sous l'action d'un chauffage très lent, conduit aux hydrates inférieurs et au sel anhydre. Les différentes enthalpies de formation, de cristallisation et de dissolution en milieu aqueux du succinate anhydre ont pu être déterminées.

Ce travail fait suite à l'étude de la thermolyse des α, ω-dicarboxylates de cobalt et de nickel [(1), (2), (3)]. Si les oxalates de métaux de transition ont fait l'objet de nombreuses recherches dans ce domaine, leurs homologues supérieurs ont été quelque peu négligés. La littérature scientifique par ailleurs fournit peu d'indications sur la préparation ou les propriétés des succinates de cobalt.

Le sel étudié a été obtenu par action à 60°C, d'une solution aqueuse d'acide succinique sur l'hydroxyde de cobalt fraîchement préparé. La solution obtenue, débarrassée de l'excès d'hydroxyde par filtration, laisse déposer au bout de 24 h des cristaux de couleur rouge framboise; ces derniers se transforment par broyage en une poudre rose. Les analyses (4) indiquent qu'il s'agit d'un succinate tétrahydraté $Co(C_4H_4O_4), 4H_2O$:

	Co %.	C %.	H %.	H_2O %.
Calculé	23,85	19,44	1,62	29,18
Trouvé	23,8	19,3	1,7	29,0

Le succinate de cobalt anhydre peut être obtenu à partir du sel hydraté par chauffage lent sous vide. Il se forme entre 100 et 250°C un sel amorphe. En maintenant le traitement précédent jusqu'à 300°C, on constate une recristallisation du produit et qui se traduit sur les diagrammes d'analyse thermodifférentielle par un petit pic exothermique (*fig.* 1, pic *b*) auquel correspond une enthalpie de $11,7 \pm 0,4$ kJ.mole^{-1}.

Les analyses confirment le caractère anhydre du sel :

	Co %.	C %.	H %.
Calculé	33,67	27,49	2,28
Trouvé	33,6	27,8	2,1

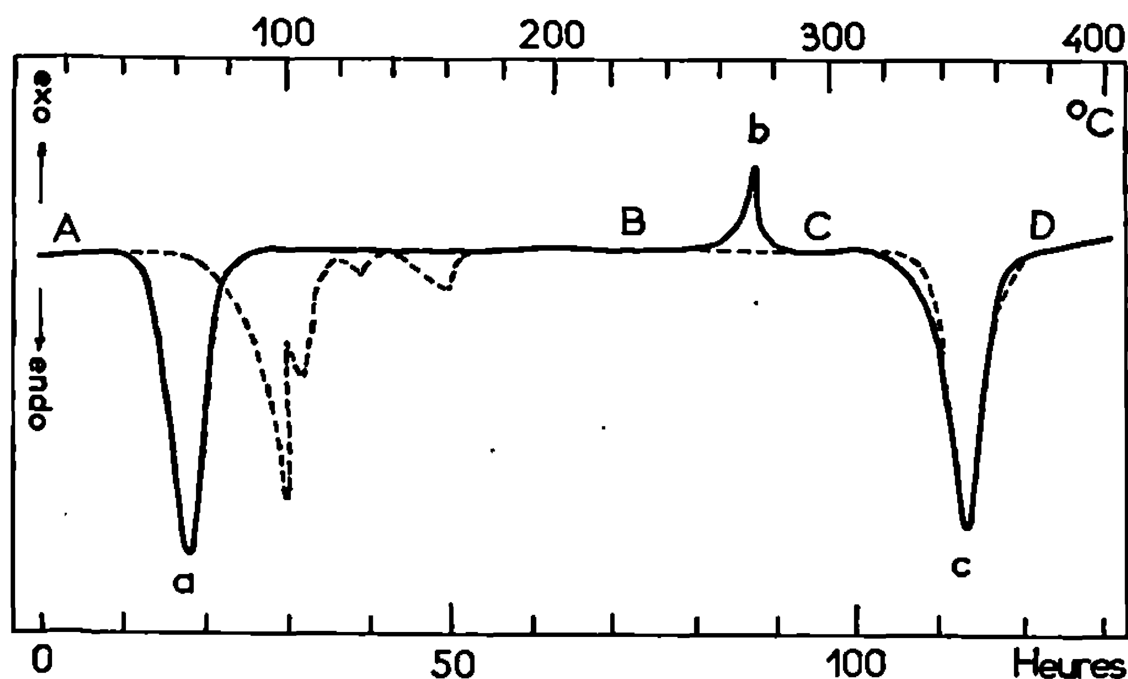
Le diagramme X du succinate tétrahydraté obtenu avec un diffractomètre à anode de cobalt est le suivant (les chiffres entre parenthèses correspondent à l'intensité relative, les distances réticulaires étant données en angströms) :

7,34 (24); 6,85 (3); 6,55 (5); 5,42 (12); 5,33 (21); 5,20 (4); 4,56 (100); 4,17 (9); 4,10 (4); 3,78 (4); 3,70 (48); 3,67 (7); 3,548 (2); 3,440 (10); 3,330 (2); 3,190 (2); 3,113 (5); 3,030 (6); 2,895 (31); 2,630 (3); 2,470 (10); 2,414 (9); 2,347 (6); 2,327 (2); 2,275 (12); 2,270 (12); 2,234 (5); 2,215 (2); 2,190 (2); 2,037 (2); 1,912 (2); 1,880 (3); 1,874 (7).

Les principales raies du diagramme correspondant au succinate de cobalt anhydre sont les suivantes :

9,50 (80); 8,75 (100); 4,61 (20); 4,37 (19); 3,51 (20); 2,800 (10); 2,650 (10); 2,554 (15); 2,308 (15).

Par calorimétrie de dissolution, nous avons pu déterminer la chaleur de formation du succinate de cobalt anhydre. On mesure la chaleur de dissolution de ce dernier dans un acide minéral fort (exemple : acide chlorhydrique), en tenant compte des chaleurs de dissolution des composés



Analyse thermodifférentielle du succinate de cobalt tétrahydraté (chauffage : 3°C/h).
En trait plein : sous vide 10^{-2} torr;
En pointillé : en atmosphère inerte.
A : $CoC_4H_4O_2$, $4H_2O$; B : $CoC_4H_4O_2$ amorphe; C : $CoC_4H_4O_2$ cristallisé; D : CoO.

formés dans le milieu réactionnel. Les mesures sont effectuées dans un microcalorimètre Tian-Calvet, l'isothermicité à 25°C étant assurée par un régulateur électronique. En utilisant la loi de Hess, et les chaleurs de formation des composés entrant dans la réaction étant empruntées aux diverses tables de compilation [(4), (6)], nous avons obtenu une enthalpie normale de formation du succinate de cobalt égale à $-218{,}0 \pm 3{,}8$ kcal.mole^{-1} ($-912{,}1 \pm 15{,}9$ kJ.mole^{-1}).

Cette enthalpie peut être comparée à celles du malonate et de l'oxalate de cobalt, respectivement égale à $-212{,}9$ kcal.mole^{-1} (3) et $-207{,}8$ kcal.mole^{-1} (2). On retrouve ainsi le principe et les valeurs d'additivité pour l'adjonction d'un groupement CH_2 supplémentaire dans le radical organique : chaque « incrément » entraîne une variation enthalpique de l'ordre de 5 kcal (7).

Nous avons également déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau du succinate de cobalt anhydre. Elle est égale à $3{,}0 \pm 0{,}2$ kcal.mole^{-1}, et correspond à la dissolution d'une molécule de sel dans 10 000 moles d'eau. Cette valeur se rapproche sensiblement de l'enthalpie d'asso-

ciation des ions cobalt et succinate relative à une dilution infinie ($3,15 \pm 0,13$ kcal.mole^{-1}) et déterminée par Mc Auley, Nancollas et Torrance [8]. De la relation



$$CoC_4H_4\,(\text{cristallisé}) = Co^{2+}(\text{aq.}) + C_4H_4O_4^{2-}(\text{aq.}), \qquad \Delta H_d = -3,0 \pm 0,2,$$

et en prenant l'enthalpie de formation de l'ion Co^{2+} en milieu aqueux égale à $-16,1$ kcal.ion-g^{-1} [5], on déduit la chaleur de formation de l'ion succinate en milieu aqueux et pour une dilution infinie :

$$\Delta H^0_{f(C_4H_4O_4^{2-},\,\text{aq.})} = \Delta H_d + \Delta H_{f(CoC_4H_4O_4,\,\text{crist.})} - \Delta H_{f(Co^{2+},\,\text{aq.})}$$
$$= -204,9 \pm 4,2\ \text{kcal.ion-g}^{-1} \quad (-840,5 \pm 17,5\ \text{kJ.ion-g}^{-1}).$$

Cette valeur sera utile pour une évaluation plus rapide des enthalpies de formation des autres succinates, à partir de leur chaleur de dissolution dans l'eau.

Enfin, la déshydratation du succinate de cobalt tétrahydraté peut conduire à de nombreux hydrates intermédiaires. Par ailleurs, le sel anhydre se décompose suivant le même processus que ses homologues inférieurs ou les alcanoates. Ces questions seront développées ultérieurement.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) M. Le Van, G. Périnet et P. Bianco, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 361.
(2) M. Le Van, G. Périnet et P. Bianco, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1152.
(3) R. Lafont, G. Périnet et M. Le Van, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 474.
(4) Circular 500 of Nation. Bur. Stand. Washington, D. C., 1952.
(5) R. C. Weast et S. M. Selby, *Handbook of Chemistry and Physics*, 47e édition par R. C. Weast et S. M. Selby, Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Publisc. Co, 1966.
(6) P. E. Verkade et H. Hartmann, *Rec. trav. chim.*, 52, 1933, p. 945.
(7) K. S. Pitzer, *J. Chim. Phys.*, U. S. A., 8, 1940, p. 711.
(8) A. Mc Auley, G. H. Nancollas et K. Torrance, *Inorg. Chem.*, Grande-Bretagne, 6, 1967, p. 136.
(9) La teneur en eau est déterminée par thermogravimétrie et par adsorption sur l'anhydride phosphorique; le cobalt est dosé par complexométrie; les autres éléments, par microanalyse organique.

(*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie,
26, rue du 141e R. I. A.,
13-Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône;
Centre de Recherches physiques,
31, chemin Joseph-Aiguier,
13-Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés ternaires du type* Pb_2MF_6 (M = Mn, Fe, Co, Ni ou Zn). Note (*) de M. **Maurice Samouël**, présentée par M. Georges Champetier.

Cinq phases cristallines nouvelles sont préparées et caractérisées par leur spectre Debye-Scherrer : Pb_2MnF_6, Pb_2FeF_6, Pb_2CoF_6, Pb_2NiF_6 et Pb_2ZnF_6. Elles sont toutes quadratiques et comptent huit groupes [Pb_2MF_6] par maille.

Les cinq composés Pb_2MF_6 (M = Mn, Fe, Co, Ni ou Zn) ont été préparés par action, dans le rapport stœchiométrique 2/1 du fluorure de plomb sur le fluorure bivalent de l'élément métallique correspondant. Les réactions ont été effectuées dans des creusets de platine, à 580°C sous courant d'argon, pendant 15 h.

Les fluorures de nickel, cobalt et manganèse ont été préparés suivant une méthode décrite antérieurement [(1), (2)]. FeF_2 a été obtenu par action à 750°C du gaz fluorhydrique sur le chlorure $FeCl_2$ anhydre et PbF_2 par neutralisation incomplète d'une solution fluorhydrique par le carbonate de plomb, suivie d'une évaporation jusqu'à siccité, au bain de sable à 80°C.

Les spectres X — poudres — des composés Pb_2MF_6, présentent une grande analogie avec ceux de Ba_2MF_6 (3). Une étude radiocristallographique des phases Pb_2MF_6 nous a montré qu'elles sont de symétrie quadratique comme leurs homologues du baryum. Le paramètre c de tous ces composés est pratiquement identique, alors que le paramètre a est sensiblement double de celui des sels de baryum, comme le révèle l'existence de strates intermédiaires très faibles, sur les clichés de cristal tournant effectués perpendiculairement à l'axe a.

En tenant compte de ce doublement, les règles d'existence déterminées sur les clichés de Weissenberg (Cu : K_α) et de précession (Mo : K_α, 60 h de pose) sont les suivantes :

$$h0l\; h = 2n,\quad 0kl\;(k = 2n),\quad hk0\; h + k = 2n,$$
$$h00\;(h = 2n),\quad 0k0\;(k = 2n),\quad 00l\; l = 2n,$$

ce qui conduit au groupe spatial : $D_{4h}^{11} — P\,4_2/nbc$.

Tableau I.

	Mn.	Fe.	Co.	Ni.	Zn.
a	7,98	7,97	7,92	7,88	7,92
c	16,92	16,66	16,46	16,22	16,33
$\frac{c}{a}$	2,120	2,090	2,078	2,058	2,061
d_{mes}	7,10	7,25	7,50	7,67	7,63
d_{calc}	7,19	7,33	7,56	7,74	7,70

Le tableau I réunit les valeurs des paramètres ainsi déterminés et celles de la densité. Les cinq phases ainsi caractérisées possèdent huit groupes [Pb_2MF_6] par maille.

Le tableau II rasssemble les données de diffraction X des phases Pb_2MF_6.

TABLEAU II.

Pb_2MnF_6.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	I.
8,466	8,460	0 0 2	F
4,220	4,230	0 0 4	F
3,892	3,884	2 0 1	F
3,259	3,257	2 0 3	TF
2,821	2,821	2 2 0	TF
2,670	2,676	2 2 2	M
2,578	2,581	2 0 5	M
2,347	2 347	2 2 4	F
2,064	2,067	2 0 7	M
2,005	2,001	2 1 7	M
1,993	1,995	4 0 0	TF
1,941	1,942	4 0 2	tf
1,842	1,836	3 3 2	tf
1,809	1,804	4 0 4	f
1,778	1,775	4 2 1	M
1,702	1,701	4 2 3	F
1,689	1,692	0 0 10	F
1,629	1,632	3 2 7	M
1,582	1,578	4 2 5	tf
1,566	1,565	5 1 0	tf
1,449	1,451	2 2 10	M
1,435	1,435	2 0 11	M
1,413	1,413	2 1 11	M
1,406	1,406	4 4 1	f
1,393	1,392	4 4 2	tf
1,340	1,338	4 4 4	tf
1,298	1,296	6 1 2	M

Pb_2FeF_6.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	I.
8,380	8,330	0 0 2	F
4,169	4,170	0 0 4	F
3,879	3,876	2 0 1	F
3,239	3,238	2 0 3	TF
2 819	2 818	2 2 0	F
2,775	2,777	0 0 6	M
2,670	2,669	2 2 2	M
2,557	2,556	2 0 5	f
2,492	2,492	3 1 1	tf
2,410	2,412	3 1 2	tf
2,335	2,334	2 2 4	F
2,043	2,043	2 0 7	M
1,993	1,993	4 0 0	F
1,979	{ 1,979	2 1 7 }	F
	{ 1,978	4 0 1 }	
1,940	1,938	4 0 2	f
1,799	1,798	2 1 8	M
1,774	1,772	4 2 1	M
1,697	1,697	4 2 3	TF
1,679	1,679	2 0 9	F
1,620	1,620	3 2 7	F
1,434	1,434	2 2 10	f
1,426	1,427	4 2 7	M
1,410	1,409	4 4 0	f
1,388	1,388	0 0 12	f
1,292	1,292	6 0 3	M
1,284	1,284	4 2 9	M
1,277	1,278	4 0 10	f

Pb_2CoF_6.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	I.
8,188	8,230	0 0 2	F
4,111	4,115	0 0 4	F
3,846	3,850	2 0 1	F
3,206	3,211	2 0 3	TF
2,799	2,800	2 2 0	F
2,743	2,743	0 0 6	M
2,649	2,651	2 2 2	M
2,529	2,532	2 0 5	f
2,314	2,315	2 2 4	F
2,058	2,058	0 0 8	f
2,022	2,022	2 0 7	M
1,979	1,980	4 0 0	F
1,960	1,960	2 2 6	F
1,921	1,925	4 0 2	M

Pb_2NiF_6.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	I.
8,114	8,110	0 0 2	F
4,056	4,055	0 0 4	F
3,822	3,829	2 0 1	F
3,162	3,184	2 0 3	TF
2,776	2,786	2 2 0	TF
2,701	2,703	0 0 6	F
2,630	2,635	2 2 2	f
2,503	2,504	2 0 5	tf
2,376	2,382	3 1 2	tf
2,291	2,296	2 2 4	F
2,025	2,026	3 2 3	f
1 995	1,997	2 0 7	M
1,965	1,970	4 0 0	F
1,939	1,940	2 2 6	F

Pb_2CoF_6.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	I.
1,784	1,784	4 0 4	M
1,760	1,761	4 2 1	M
1,685	1,685	4 2 3	F
1,662	1,660 1,658	2 0 9 2 2 8	M
1,647	1,646	0 0 10	f
1,605	1,606	4 0 6	F

Pb_2NiF_6.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	I.
1,912	1,914	4 0 2	f
1,768	1,772	4 0 4	M
1,747	1,752	4 2 1	M
1,671	1,675	4 2 3	F
1,638	1,639	2 0 9	F
1,622	1,622	0 0 10	f
1,589	1,590	3 2 7	F
1,411	1,412	5 2 3	tf
1,402	1,402	2 2 10	M
1,386	1,388	4 4 1	tf
1,351	1,352	0 0 12	tf
1,316	1,317	4 4 4	tf
1,306	1,309	6 0 1	tf
1,273	1,276	6 0 3	M

Pb_2ZnF_6.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	I.
8,184	8,165	0 0 2	F
4,095	4,083	0 0 4	F
3,859	3,849	2 0 1	F
3,209	3,202	2 0 3	TF
2,806	2,800	2 2 0	F
2,722	2,722	0 0 6	M
2,654	2,649	2 2 2	f
2,533	2,520	2 0 5	tf
2,408	2,401	2 1 5	tf
2,311	2,309	2 2 4	F
2,041	2,041	0 0 8	f
2,010	2,010	2 0 7	M
1,982	1,980	4 0 0	F
1,953	1,952	2 2 6	F
1,926	1,924	4 0 2	f
1,782	1,782	4 0 4	M
1,763	1,761	4 2 1	M
1,685	1,684	4 2 3	TF
1,650	1,650 1,650	2 0 9 2 2 8	F
1,633	1,633	0 0 10	f
1,602	1,601	4 0 6	F
1,422	1,421	4 0 8	tf
1,411	1,411 1,411	2 2 10 4 2 7	M
1,401	1,400	4 4 0	M
1,361	1,361	0 0 12	tf
1,327	1,324	4 4 4	tf
1,317	1,316	6 0 1	tf
1,284	1,283	6 0 3	M
1,268	1,266 1,267	6 1 3 4 2 9	M

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) J. C. Cousseins et M. Samouël, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1121.
(2) J. C. Cousseins et M. Samouël, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 915.
(3) H. G. von Schnering, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
à la Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux équilibres du système ternaire eau-oxyde de potassium-anhydride borique, aux basses températures.* Note (*) de MM. **Paul Tolédano** et **Ali Benhassaïne**, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle variété du monoborate de potassium octohydraté : $B_2O_3.K_2O.8H_2O$ β, a été mise en évidence. L'étude du système ternaire H_2O-K_2O-B_2O_3 entre o et — 40°C a permis de délimiter le domaine de stabilité de cette phase.

Deux autres phases nouvelles se sont également manifestées à 0°C : un diborate de potassium pentahydraté et un monoborate ennéahydraté. L'existence d'un diborate trihydraté est également signalée.

Dans le cadre d'une étude des équilibres liquide-solide métastables, nous avons été conduits à reprendre l'examen du système ternaire H_2O-K_2O-B_2O_3, déjà effectué par l'un d'entre nous [1]. Les solutions saturées de borates alcalins se sont en effet révélées particulièrement aptes à la formation d'équilibres métastables persistants. Nous nous sommes efforcés de les faires cesser en opérant dans des conditions nouvelles : temps d'agitation prolongé et recuit des solutions apparemment insaturées. Nous avons également utilisé avec succès une technique originale qui consiste à préparer de nouveaux borates en milieu hydroalcoolique. De très petits cristaux des sels ainsi obtenus servent ensuite de germes pour ensemencer les solutions aqueuses étudiées. Cela nous a permis d'obtenir la cristallisation de composés qui refusaient jusqu'alors de se manifester [2]. Les équilibres primitifs se sont trouvés alors rompus au profit de nouveaux équilibres thermodynamiquement plus stables.

La figure 1 représente l'isotherme 0°C du système ternaire considéré, telle qu'elle apparaît dans l'état actuel de nos recherches. De nouveaux équilibres ont été obtenus qui mettent en œuvre trois phases solides non signalées jusqu'à présent : le diborate pentahydraté $2\,B_2O_3.K_2O.5\,H_2O$, une nouvelle forme du monoborate octohydraté $B_2O_3.K_2O.8\,H_2O$ β et un monoborate ennéahydraté $B_2O_3.K_2O.9\,H_2O$. Ces sels ont été identifiés par la méthode des *restes* et celle des *ensembles*. L'analyse volumétrique et thermogravimétrique des cristaux séchés a permis le contrôle de la composition.

— La petite branche de solubilité IJ est relative au diborate pentahydraté de potassium. Les composés similaires relatifs aux autres éléments alcalins étaient déjà connus [[1], [3], [4]]. Par contre, seul le diborate tétrahydraté de potassium et, à plus haute température, le dihydrate s'étaient manifestés jusqu'ici. Le domaine d'existence de ce nouveau diborate est en cours d'étude. Il s'élargit aux températures supérieures où il voisine avec celui d'un diborate trihydraté; sel de potassium qui

n'avait, lui aussi, jamais été signalé. Ce dernier composé se forme également au cours de la déshydratation du pentahydrate observée à la thermobalance. Remarquons que la déshydratation du diborate tétrahydraté conduit, elle, au dihydrate.

— Dans la région du monoborate, quatre équilibres se sont successivement manifestés, mettant ainsi l'accent sur le caractère précaire des équilibres baptisés stables à titre provisoire.

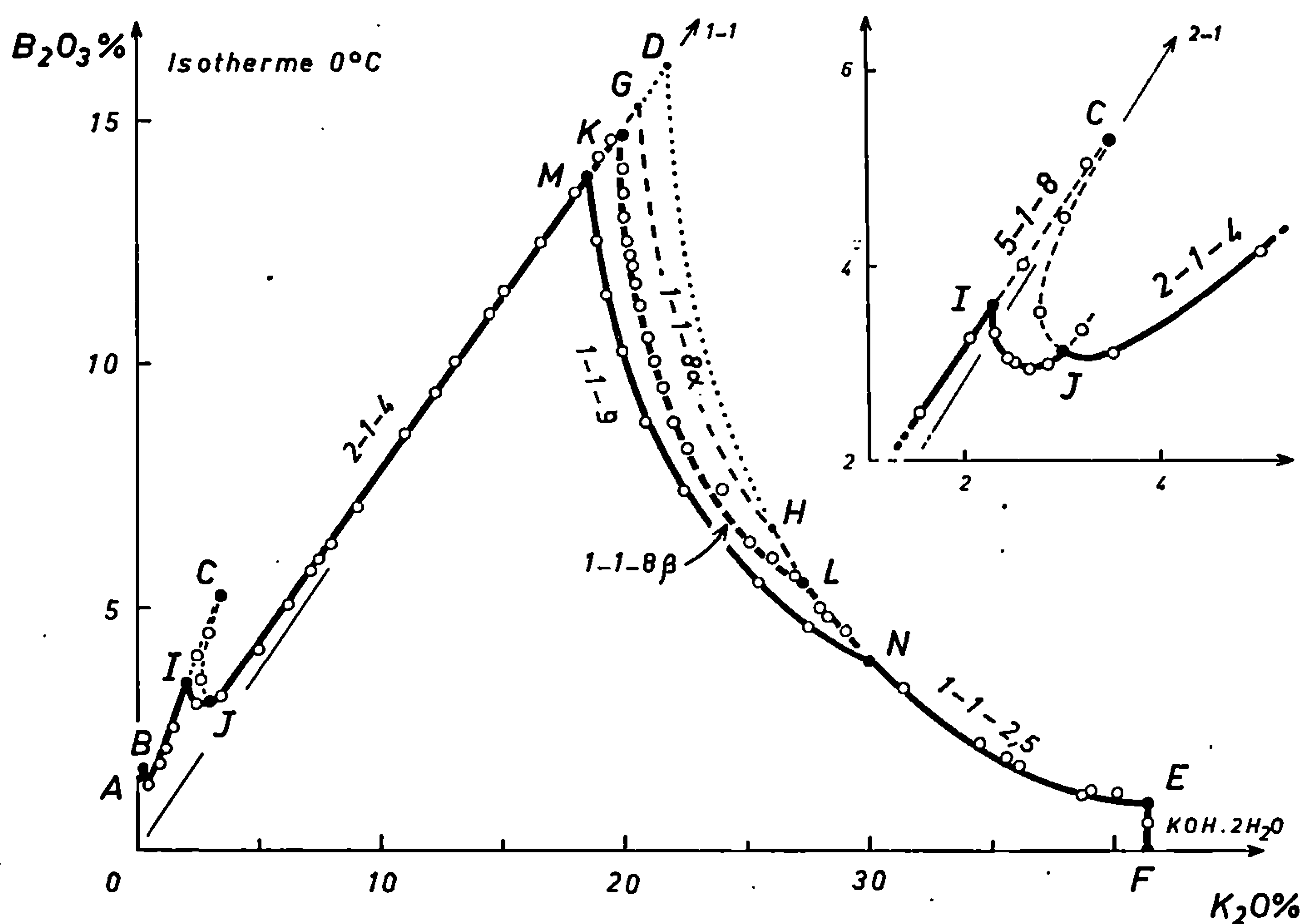


Fig. 1.

La branche de solubilité GH du monoborate octohydraté déjà connu (désigné ici par α) qui se substituait en partie à la branche DE du monoborate à 2,5 H_2O [1], s'est révélée elle aussi métastable. Elle fait place à la branche KL d'une nouvelle forme du monoborate octohydraté que nous avons appelée β. Ces équilibres ont, à leur tour, été détruits par suite de la cristallisation d'un monoborate hydraté à 9 molécules d'eau (branche MN). Comme il apparaît sur la figure, la solubilité de ces sels est, à 0°C, en limite de congruence.

Le domaine d'existence de l'ennéahydrate, qui vient de se manifester dans le système ternaire, est en cours d'étude.

Préparation et domaine du monoborate octohydraté β. — Ce sel cristallise à partir d'une solution aqueuse d'acide borique et de potasse, maintenue entre 0 et — 10°C. Cette solution doit être légèrement insaturée en monoborate à 2,5 H_2O et un peu plus alcaline que ce composé.

Après environ 48 h d'agitation un précipité apparaît qui se développe en gros cristaux translucides.

La préparation doit être effectuée dans une enceinte fermée pour éviter la carbonatation. La filtration est opérée à froid afin d'empêcher la destruction du sel obtenu.

L'établissement de neuf isothermes de o à — 40°C a permis de préciser le domaine de ce composé aux basses températures. La figure 2 représente

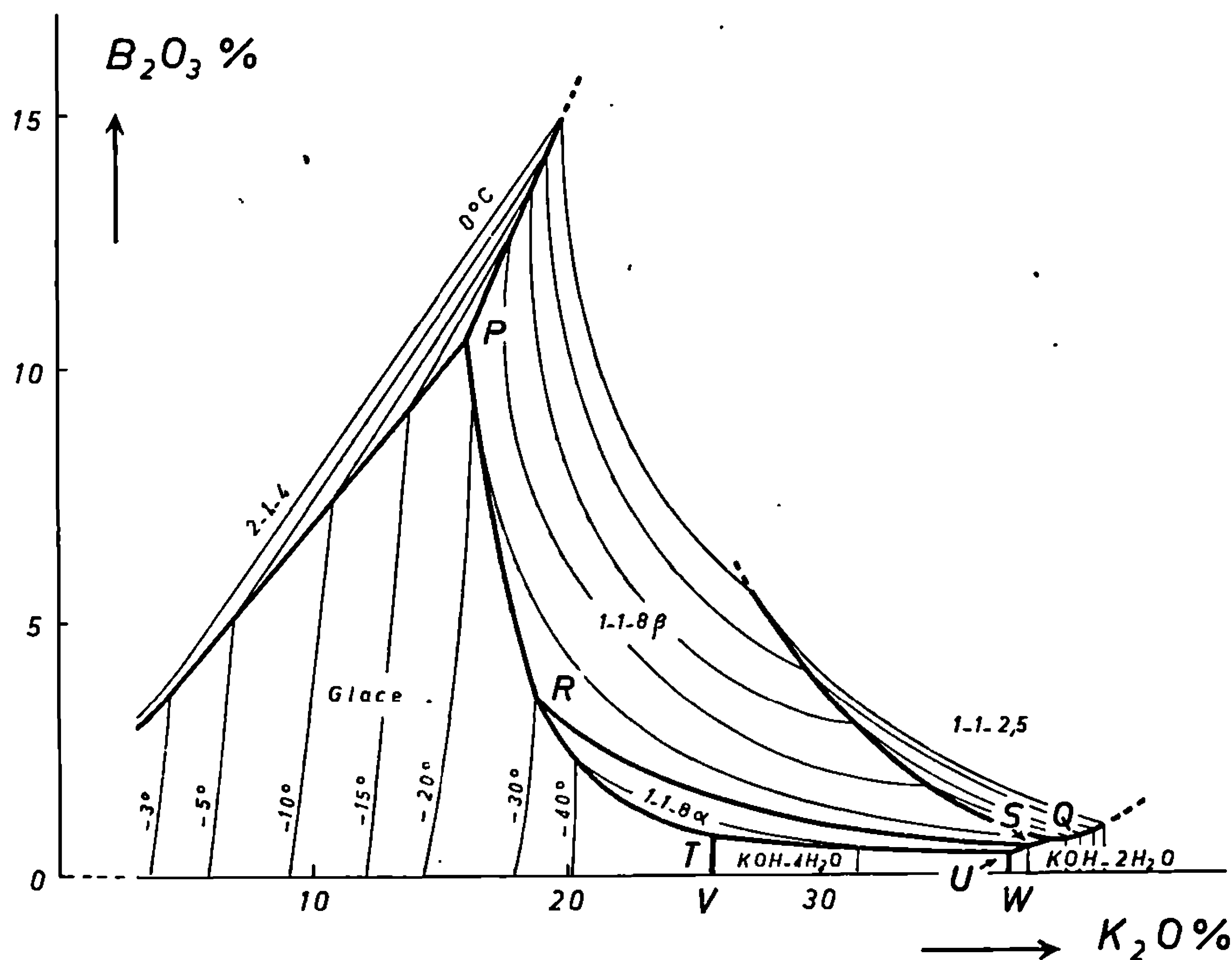


Fig. 2.

la projection de la nappe de ce sel sur le plan des compositions. La tableau suivant rassemble les coordonnées des points invariants.

TABLEAU.

Nature de l'invariant.	Phases solides.	Température (°C).	Composition (g %). K₂O.	Composition (g %). B₂O₃.
P, Péritexie ternaire.	1-1-8β + 2-1-4 + glace	—19	16,15	10,25
Q, » » .	1-1-8β + 1-1-2,5 + KOH.2H₂O	—20	39,0	0,60
R, » » .	1-1-8β + 1-1-8α + glace	—30	18,80	3,50
S, » » .	1-1-8β + 1-1-8α + KOH.2H₂O	—30	37,80	0,40
T, Eutexie ternaire..	1-1-8α + KOH.4H₂O + glace	—66,5	25,75	0,80
U, » » ..	1-1-8α + KOH.4H₂O + KOH.2H₂O	—35,5	37,40	0,40
V, Eutexie binaire...	KOH.4H₂O + glace	—63	25,75	o
W, » » ...	KOH.4H₂O + KOH.2H₂O	—34	37,40	o

La transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ a lieu à — 30°C. Cette température a été déterminée par A. T. D. effectuée au refroidissement. Elle a été confirmée par l'étude de l'isotherme — 30°C. A cette température, tout le long de la branche du monoborate, les deux formes α et β, qu'il est facile d'isoler à cause de leur aspect très différent, coexistent en équilibre avec la solution saturée.

Par suite de la cristallisation du monoborate ennéahydraté ces équilibres sont en partie métastables. Une nouvelle nappe doit concerner cette nouvelle phase cristalline et devra par la suite être incorporée au présent diagramme.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) P. Tolédano, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 353.
(2) P. Tolédano et A. Benhassaïne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8 *b*, 1968, p. 40.
(3) J. Kocher, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 209.
(4) N. P. Nies et R. W. Hulbert, *J. Chem. and Eng. Data*, 12, n° 3, 1967, p. 303.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* CrF_3-MF (M = Li, Na *ou* K). Note (*) de M. **Ariel de Kozak**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes CrF_3-MF (M = Li, Na ou K) par analyse thermique différentielle a permis de caractériser huit composés qui sont de cinq types d'après le rapport molaire MF/CrF_3 qui prend les valeurs : 3 (M = Li, Na ou K), 2 (M = K), 5/3 (M = Na), 1 (M = Na ou K) et 2/5 (M = K). Li_3CrF_6, $K_2Cr_5F_{17}$ et K_2CrF_5 sont orthorhombiques. $KCrF_4$ est dimorphe, ainsi que Na_3CrF_6 dont la forme « basse température » est monoclinique. K_3CrF_6 est trimorphe, la forme « haute température » étant cubique faces centrées. Ces phases sont nouvelles, sauf Li_3CrF_6, $Na_5Cr_3F_{14}$ et la forme « basse température » de Na_3CrF_6 et K_3CrF_6.

Nous avons établi le diagramme des équilibres liquide-solide des systèmes CrF_3-MF (M = Li, Na ou K) par analyse thermique différentielle et soumis les phases détectées, qui sont toujours des composés définis, à une étude par diffraction X. Le système donné par LiF (*fig.* 1) se distingue par sa

Tableau I.

$\frac{MF}{CrF_3}$.		Fusion (°C).	
3...	Li_3CrF_6	852	Orthorhombique : $a = 9,60$ Å, $b = 8,35$ Å, $c = 5,02$ Å, $d_{mes} = 3,10$, Z = 4
	Na_3CrF_6	1140	Dimorphe : $\alpha \overset{650°}{\rightleftharpoons} \beta^*$, α : monoclinique : $a = 5,46$ Å, $b = 5,68$ Å, $c = 7,88$ Å, $\beta \sim 90°$, $d_{mes} = 3,17$, Z = 2
	K_3CrF_6	1275	Trimorphe : $\alpha \overset{173°}{\rightleftharpoons} \beta^* \overset{222°}{\rightleftharpoons} \gamma^*$, γ : cubique faces centrées : $a = 8,66$ Å à 250°
		Péritexie (°C).	
2...	$K_2CrF_5^*$	855	Orthorhombique : $a = 7,37$ Å, $b = 12,84$ Å, $c = 19,60$ Å, $d_{mes} = 3,20$, Z = 16
$\frac{5}{3}$...	$Na_5Cr_3F_{14}$	872	–
1...	$NaCrF_4^*$	967	–
	$KCrF_4^*$	925	Dimorphe : $\alpha \overset{786°}{\rightleftharpoons} \beta$
$\frac{2}{5}$...	$K_2Cr_5F_{17}^*$	1115	Orthorhombique : $a = 12,56$ Å, $b = 7,25$ Å, $c = 7,36$ Å, $d_{mes} = 3,26$, Z = 2

Les phases nouvelles sont marquées du signe *.

simplicité : un seul fluorure double est caractérisé, au lieu de trois avec NaF (*fig.* 2) et quatre avec KF (*fig.* 3). Les huit fluorures doubles obtenus appartiennent à cinq types d'après le rapport molaire MF/CrF_3; un seul est commun aux trois éléments alcalins : M_3CrF_6. Il est toujours à fusion congruente; tous les autres subissent le phénomène de péritexie. Le tableau I rassemble les princpales caractéristiques de cette étude.

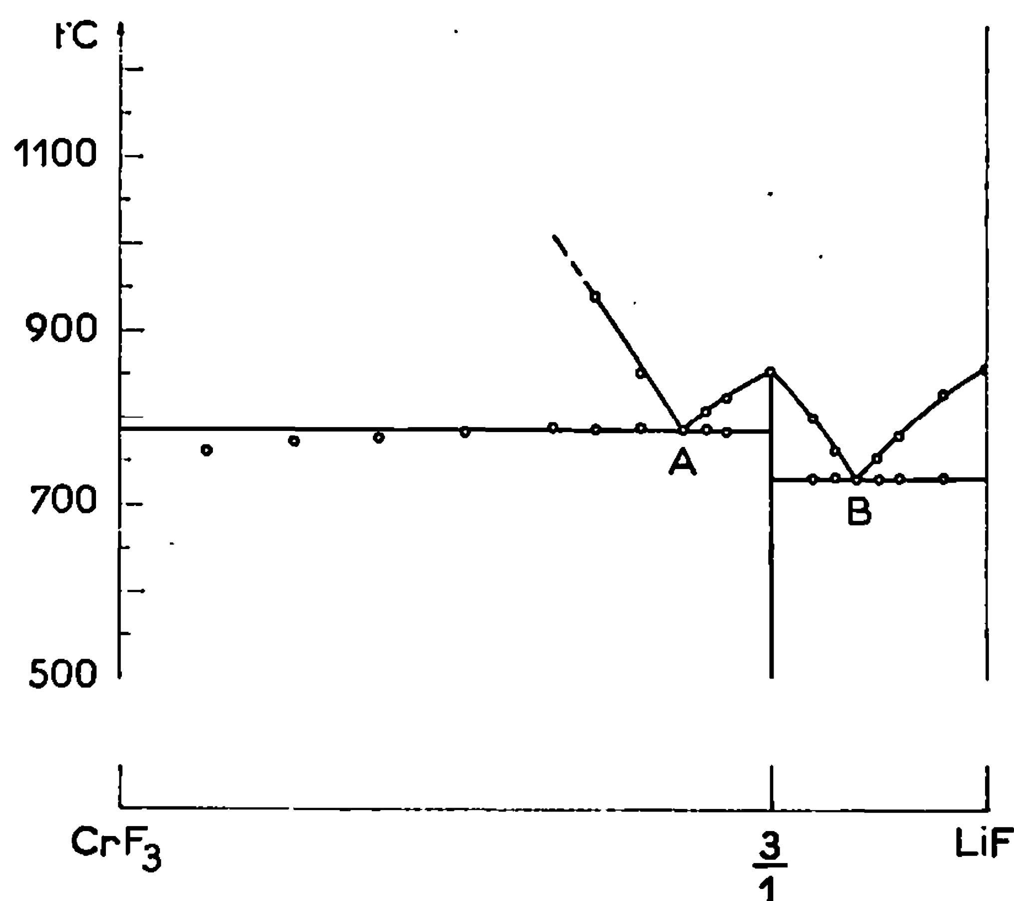


Fig. 1.

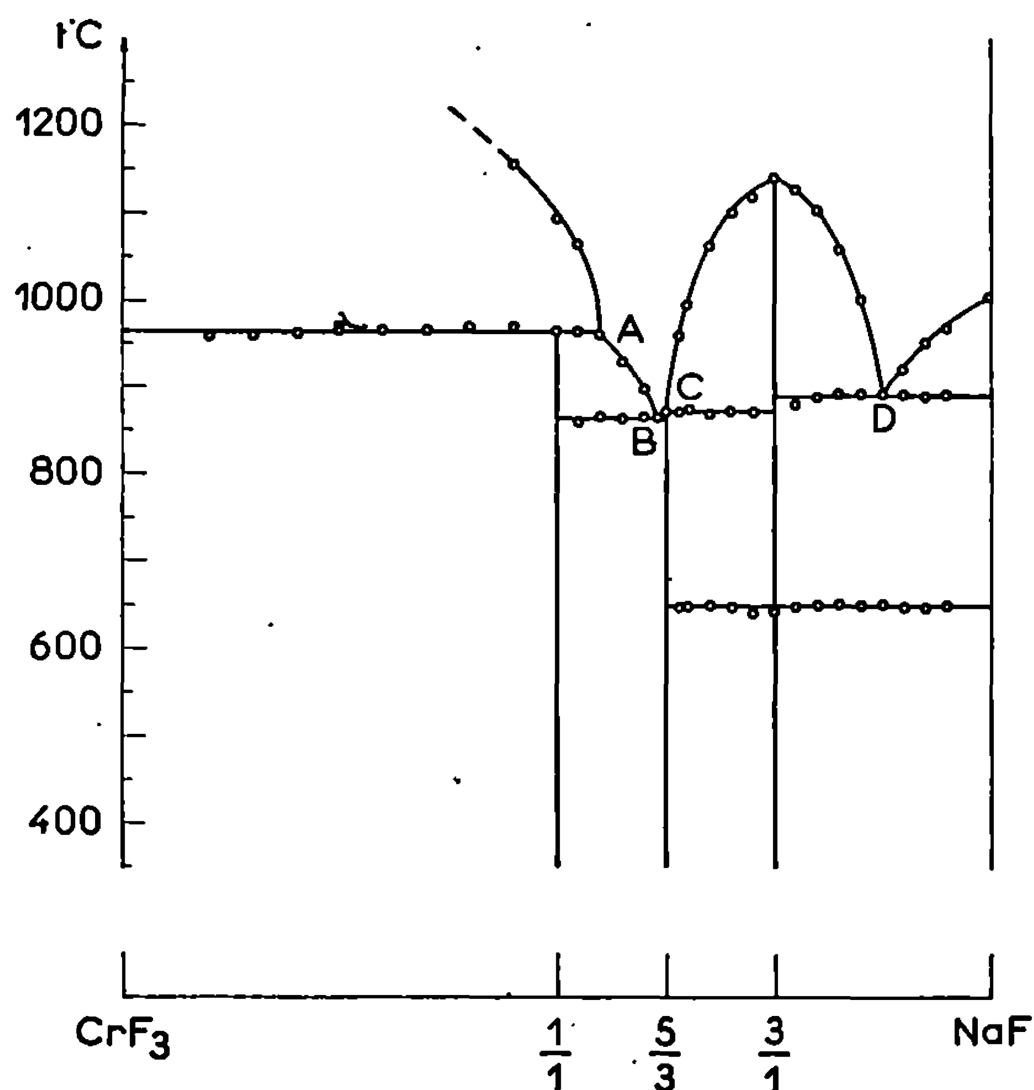


Fig. 2.

Trois de ces composés ont pu être indexés par l'isotypie observée avec des composés de même type déjà connus : Li_3CrF_6 avec α Li_3AlF_6 [1], α Na_3CrF_6 avec α Na_3AlF_6 [2] et K_2CrF_5 avec K_2AlF_5 [3]. La symétrie de $K_2Cr_5F_{17}$ a été déterminée en effectuant des clichés de cristal tournant et de Weissenberg. Aucune condition d'existence n'a été relevée, ce qui est compatible avec trois groupes spatiaux : D_2^1 — P 222, C_{2v}^1 — P*mm* 2 et D_{2h}^1 — P*mmm*; ce dernier paraît le plus probable après examen des clichés de cristal tournant effectués dans les trois directions.

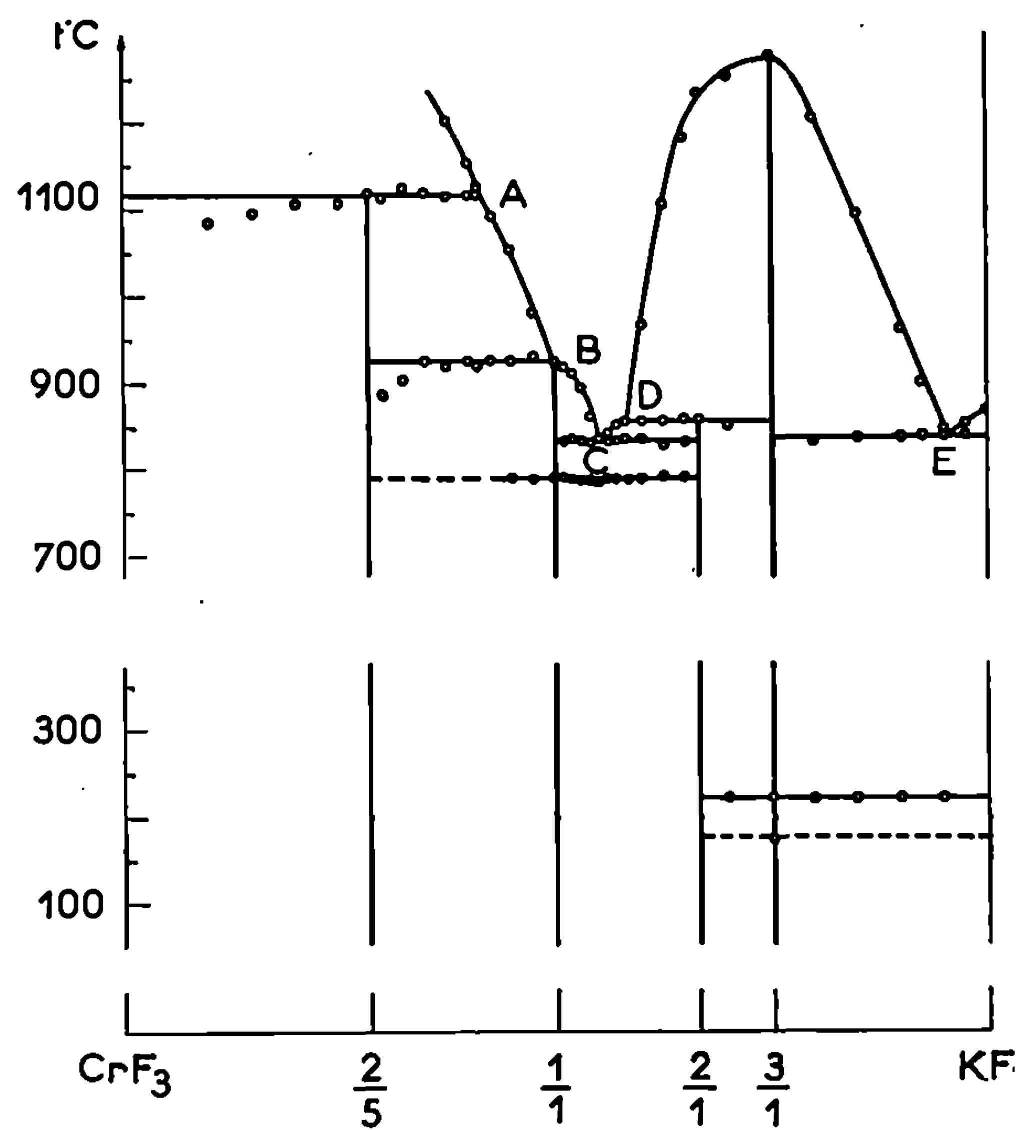


Fig. 3.

Le spectre de diffraction X de $KCrF_4$ est différent de ceux rencontrés habituellement pour les composés du type AMF_4. D'après une étude sur monocristal actuellement en cours, $KCrF_4$ présenterait une symétrie hexagonale.

Le tableau II donne le spectre de diffraction X de $NaCrF_4$, $Na_5Cr_3F_{14}$ et α $KCrF_4$.

TABLEAU II.

$NaCrF_4$				$Na_5Cr_3F_{14}$				α $KCrF_4$			
d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
7,62	M	2,467	f	5,98	F	2,236	tf	9,15	f	3,381	TF
4,36	TF	2,318	M	5,27	TF	1,841	f	7,92	F	3,015	TF
3,822	M	2,217	M	5,13	M	1,826	f	6,01	f	2,900	TF
3,616	F	2,022	tf	3,615	F	1,816	f	4,582	F	2,855	tf
3,559	M	1,997	tf	3,010	M	1,806	f	4,410	tf	2,723	M
3,102	TF	1,969	tf	2,976	TF	1,672	tf	3,965	tf	1,870	F
2,982	M	1,914	tf	2,627	f	1,544	f	3,740	F	1,583	F
2,954	M	1,845	F	2,561	M	1,487	f	3,642	tf	–	
2,656	tf	1,803	f	2,479	tf	–		3,507	tf	–	
2,637	tf	1,777	M	2,381	tf	–		3,466	tf	–	

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(¹) J. H. Burns, A. C. Tennissen et G. D. Brunton, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 225-230.

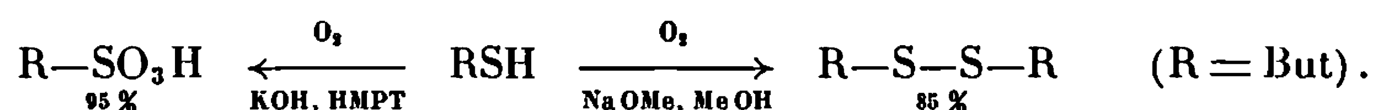
(²) S. V. Naray-Szabo et K. Sasvari, *Z. Kristallogr.*, 99, 1938, p. 27.

(³) C. Brosset, *Thèse de Doctorat*, Stockholm, 1942.

(*Laboratoire de Chimie minérale
à la Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation d'hydrocarbures aromatiques en milieu HMPT (hexaméthylphosphotriamide) en présence des métaux alcalins.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny**, MM. **Daniel Reisdorf** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Le solvant peut jouer un rôle important dans les réactions d'autoxydation. Ainsi les thiols, en présence de bases, sont transformés respectivement en bisulfures en milieu protique et en acides sulfoniques dans les solvants aprotiques [1] :



$$\underset{95\,\%}{R{-}SO_3H} \xleftarrow[\text{KOH, HMPT}]{O_2} RSH \xrightarrow[\text{NaOMe, MeOH}]{O_2} \underset{85\,\%}{R{-}S{-}S{-}R} \quad (R = But).$$

L'ammoniac liquide, solvant protique, a été peu utilisé dans les réactions d'autoxydation ou d'oxydation de composés organiques; les agents oxydants s'y montrant moins actifs qu'en milieu aqueux.

En ce qui concerne les dérivés alcalins des hydrocarbures on a signalé toutefois :



$$2\,Ph_3CNa + 2\,O_2 \rightarrow Na_2O_2 + Ph_3COOCPh_3 \quad [2].$$

Mais le diphényl méthylure de sodium subit une oxydation dimérisante :



$$2\,Ph_2CHNa + O_2 \rightarrow Na_2O_2 + Ph_2CH{-}CHPh_2 \quad [3],$$

dont le taux est toutefois faible; en présence de KNH_2 il n'est que de 3 %; par contre, il atteint 42 % avec $KMnO_4/NaNH_2$ et 69 % avec $KMnO_4/KNH_2$ [4].

Les solvants dipolaires aprotiques (diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, tétraméthylurée, HMPT) ont reçu, par contre, de nombreuses applications et il a été montré que le HMPT est le plus favorable de ces divers solvants [[1], [5]].

Les mécanismes généralement admis pour les autoxydations des hydrocarbures sont de deux types [6] :



(*a*) $$R^- + O_2 \rightarrow R{-}OO^-;$$



(*b*) $$\begin{cases} R^- + O_2 \rightarrow R^\bullet + O_2^{\bullet-}, \\ R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet, \end{cases}$$

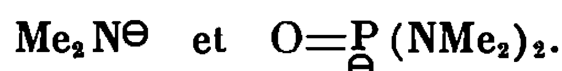
il se fait un hydroperoxyde qui subit ensuite les diverses décompositions connues.

L'étape déterminante est la formation d'un carbanion. Ce carbanion peut être engendré aisément en milieu HMPT par les bases [7] comme par les métaux alcalins [8].

Nous nous sommes placés dans ce dernier cas pour la présente étude et nous avons examiné l'autoxydation de quelques hydrocarbures en présence de solutions vieillies de métaux alcalins dans le HMPT ou en présence des solutions radicalaires.

En aucun cas nous n'avons isolé d'hydroperoxydes, ceci peut s'expliquer par les conditions opératoires (milieu alcalin et maintien de la température vers 25-30°), par le caractère réducteur du milieu HMPT [9] ou du HMPT « réduit » formé lors de la métallation [8].

1. Cas des solutions vieillies. — Il a été montré que celles-ci renferment les anions [10] :



$$Me_2N^{\ominus} \quad \text{et} \quad O{=}\underset{\ominus}{P}(NMe_2)_2.$$

Le HMPT pur ne fixe pas pratiquement l'oxygène à la température ambiante; avec les solutions vieillies on observe une absorption de l'ordre de 0,1 mole pour 0,2 at-g de lithium.

Les résultats décrits dans le tableau I ont été obtenus en faisant passer un courant de O_2 sec dans une solution vieillie (0,2 at-g de lithium, 40 cm³ de HMPT et 20 cm³ d'éther de pétrole) à laquelle on ajoute le réactif. On maintient, à température ambiante, pendant 12 h.

Tableau I.

Produit initial.	Produits formés (Rdt %).
Ph_2CH_2	$Ph_2C{=}O + Ph_2CH{-}CHPh_2$ [(*a*), (*c*)]
$Ph_2CH{-}CHPh_2$	$Ph_2C{=}CPh_2$ (33) (*b*)
Fluorène	Fluorènone (85, brut) (*c*)
Dihydroanthracène	Anthracène (56); anthraquinone (20) (*c*)
Dihydrophénanthrène	Phénanthrène (50) (*c*)
Ph_3CH	$Ph_3C.OH$ (100) (*d*)

Remarques. — (*a*) On observe beaucoup de produit de duplication (72 %, 61 %) si l'on fait passer O_2 aussitôt après avoir mis le diphényl méthane, la température étant maintenue à 25°. Si la température s'élève, le rendement en benzophénone croît (45 %). Il atteint 60 % si l'oxygène est introduit après chauffage du carbanion à 60°.

(*b*) 0,4 at-g de lithium pour 0,025 mol de carbure.

(*c*) 0,2 at-g de lithium pour 0,05 mol de carbure.

(*d*) Le traitement de Ph_3CH par $NaNH_2$, HMPT suivi de l'action de O_2 fournit aussi 100 % de Ph_3COH.

L'indène et la tétralinc ont conduit à des échecs.

L'oxydation de l'anion $Ph_2CH^{\ominus}$ fournit peu de $Ph_2C{=}O$ par les oxydants : urée, H_2O_2 (20 à 30 %), H_2O_2 à 110 vol (20 %).

2. Cas des solutions radicalaires. — Celles-ci fixent moins de O_2 que les solutions vieillies, environ la moitié, soit 0,05 mol pour 0,2 at-g de lithium.

L'autoxydation a été effectuée en faisant passer, dès que la coloration bleue apparaît, O_2 sec dans le mélange agité de lithium (0,1 at-g), HMPT (20 cm^3), éther de pétrole (20 cm^3) et le composé à oxyder.

La température est maintenue vers 25°.

Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Tableau II.

Produit initial.	Produits formés (Rdt %).
Ph_2CH_2	$Ph_2C=O$ (86) (70) (*a*)
$Ph_2CH—CH_3$	$Ph_2C(OH)CH_3$ (100) (*b*)
$Ph_2CH—C_4H_9$	$Ph_2C(OH)C_4H_9$ (58) (*c*)
$Ph_2CH—CH_2Ph$	Mélange complexe, présence de $Ph_2C=O$
$Ph_2CH—CHPh_2$	$Ph_2C(OH)CHPh_2$ (35); $Ph_2C=O$ (60) (*d*)
$Ph_2CH—CO—CH_3$	PhCHOHPh; $Ph_2C=O$, ...
Fluorène	Fluorénone (89)
Et-9 fluorène	Et-9 fluorénol (66)
Benzyl-9 fluorène	Benzyl-9 fluorénol (100)
Dihydroanthracène	Anthracène + anthraquinone (*c*)
Xanthène	Xanthone (69)
Anthrone	Anthraquinone (84)
Acridane	Acridine (72)
Ph_3CH	Ph_3COH (80) à (100) (*f*)

Remarques. — (*a*) En présence de $CoCl_2$.

(*b*) Transformé en $Ph_2C=CH_2$ par CF_3COOH.

(*c*) Transformé en $Ph_2C=CH.C_3H_7$ par CF_3COOH.

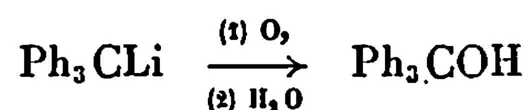
(*d*) Pour-cent évalué par R. M. N.

(*e*) Anthracène (24), anthraquinone (49) pour 0,2 at-g lithium et 0,05 mol d'hydrocarbure; anthracène (11), anthraquinone (56) pour 0,4 at-g lithium et 0,05 mol d'hydrocarbure.

(*f*) Avec l'éther de pétrole comme diluant.

(*g*) L'action de O_2 sur Li, dans un mélange benzène, HMPT (1 vol/1 vol), conduit à Li_2O *soluble*; celui-ci, traité par $PhCH_2Cl$, fournit du *trans* stilbène (15 %) et de l'oxyde de benzyle (45 %).

L'influence du solvant a été étudiée dans l'autoxydation de Ph_3CLi :



$$Ph_3CLi \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ O_2} Ph_3COH$$

Solvant.	$Ph_3C(OH)$ (Rdt %).
Diméthylformamide	0
Diméthylsulfoxyde	0
Tétraméthylurée	60
HMPT	80-100 (tableau II)

Il est ainsi confirmé que le HMPT est le meilleur solvant aprotique pour l'autoxydation des hydrocarbures en présence des métaux alcalins, tout comme en présence des bases [(1), (5)].

La différence de ces deux techniques d'autoxydation réside dans l'obtention de produits oxygénés (cétones ou alcools) avec des rendements plus élevés avec les solutions radicalaires; au contraire, avec les solutions vieillies il peut se faire des dérivés non oxygénés, soit par dimérisation (cas de Ph_2CH_2), soit par déshydrogénation (cas de $Ph_2CH—CHPh_2$) sans que la raison en apparaisse clairement.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

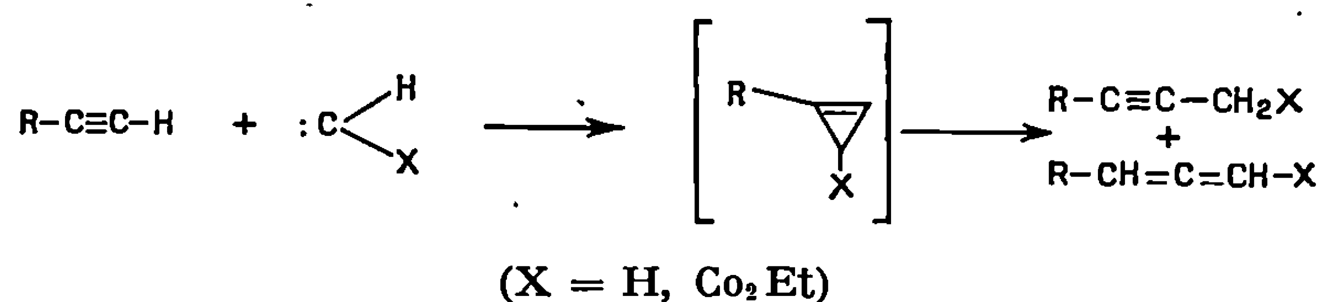
(1) T. J. WALLACE et A. SCHRIESHEIM, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2272.
(2) C. A. KRAUS et R. ROSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2739.
(3) C. B. WOOSTER, *Chem. Rev.*, 11, 1932, p. 1.
(4) E. M. KAISER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3659.
(5) T. J. WALLACE, H. POBINER et A. SCHRIESHEIM, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3769.
(6) J. E. HOFMAN, A. SCHRIESHEIM et D. D. ROSENFELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2524; G. A. RUSSEL, E. G. JANZEN, H. D. BECKER et F. J. SMENTOWSKI, *Ibid.*, 84, 1962, p. 2652; G. A. RUSSEL et coll., *Adv. Chem.*, série n° 51, 1965, p. 112-171.
(7) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2000; H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Ibid.*, 1965, p. 1866; T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Ibid.*, 1965, p. 1872; H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Ibid.*, 1965, p. 1881.
(8) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3446.
(9) P. H. TERRY et A. BORKOVEC, *J. Medicinal Chem.*, 11 (5), 1968, p. 958.
(10) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3441.

(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de l'Université de Paris,
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition photochimique et thermique du diazoacétate d'éthyle sur les alcynes vrais.* Note (*) de M. **Michel Vidal**, Mme **Françoise Massot** et M. **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

A basse température, la photolyse et la thermolyse du diazoacétate d'éthyle, en présence d'un alcyne vrai, conduisent au monoalcoyl-1 cyclopropène-1 carboxylate d'éthyle-3. A température élevée (100°C), la thermolyse ne fournit que les esters allénique et acétylénique.

L'addition thermique ou photochimique du diazoacétate d'éthyle sur les hydrocarbures acétyléniques substitués a permis d'atteindre les dialcoyl-1,2 cyclopropène-1 carboxylates d'éthyle [1]. La littérature ne signale par contre qu'une seule tentative d'addition du carbéthoxycarbène sur les hydrocarbures acétyléniques vrais : en 1965, V. K. Jones et A. J. Deutschman [2] ont étudié l'addition du diazoacétate d'éthyle sur l'octyne-1. La décomposition thermique en présence de sulfate cuivrique conduit à un mélange des esters éthyliques du décyne-3 oïque, du décadiène-2.3 oïque et des acides fumarique et maléïque. Ces résultats sont à rapprocher des travaux effectués sur le méthylène obtenu par photolyse du diazométhane [3] et du cétène [4]; l'addition sur l'acétylène fournit dans les deux cas un mélange de propyne et d'alcène. De même, l'action de l'iodure de méthylène, en présence du couple Zn-Cu, sur une triple liaison terminale conduit à l'alcyne méthylé et à l'allène [5]. Dans tous les cas les auteurs admettent la formation intermédiaire du dérivé cyclopropénique qui, instable dans les conditions de réaction, s'isomériserait en dérivés allénique et acétylénique :



(X = H, CO_2Et)

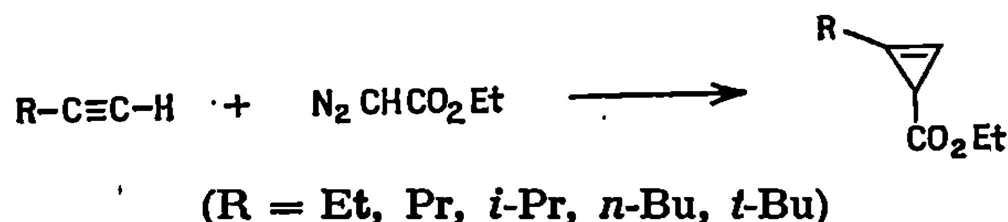
Breslow et coll. par réaction du phénylchlorocarbène sur le phénylacétylène obtiennent l'oxyde de diphényl-1,2 cyclopropène-1 yle [6].

Cette réaction constitue, à notre connaissance, le seul exemple d'obtention d'une structure cyclopropénique par addition d'un carbène sur un hydrocarbure acétylénique vrai.

Les monoalcoyl-1 cyclopropène-1 qui portent un groupement fonctionnel en position 3 n'ayant jamais été isolés, il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de l'addition des carbènes sur les alcynes vrais. Nous résumons ici les résultats que nous avons obtenus dans le cas du carbéthoxycarbène d'origine photolytique ou thermocatalytique.

1. Addition photochimique du diazoacétate d'éthyle. — Le diazoacétate d'éthyle en solution dans l'alcyne est irradié par deux lampes

externes « Hanau » Q 400 ($\nu \geq 300$ mμ) pendant 25 à 100 h, la température du mélange réactionnel étant maintenue entre 0 et 18°C. L'évolution de la réaction est suivie en infrarouge par l'observation de la bande d'absorption du diazoacétate d'éthyle à 2105 cm^{-1}. La distillation fournit une fraction volatile qui contient de 95 à 50 % de l'ester cyclopropénique attendu, suivant l'alcyne étudié; le rendement par rapport au diazoacétate varie de 15 à 25 %.



(R = Et, Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, *t*-Bu)

Les produits secondaires de la réaction sont essentiellement les esters acétyléniques vrais dont la formation met en jeu l'insertion du carbéthoxycarbène sur les liaisons C—H des carbones saturés. La quantité de ces esters d'insertion est négligeable lorsque l'alcyne est le butyne-1 ou le diméthyl-3,3 butyne-1; les esters cyclopropéniques peuvent alors être isolés par distillation. On note également la formation, en très faible proportion de maléate et de fumarate d'éthyle, tandis que l'ester allénique (R—= =—CO_2Et) n'est présent que sous forme de traces dans le mélange réactionnel. Signalons enfin que l'ester acétylénique R—≡—CH_2CO_2Et qui correspond, soit à l'insertion du carbène sur la liaison C—H acétylénique, soit à l'isomérisation de l'ester cyclopropénique, n'a pas été mis en évidence au cours de ces réactions.

Dans tous les cas les esters cyclopropéniques ont été purifiés par C. P. V. Les analyses centésimales sont en accord avec la structure proposée, fondée sur l'étude infrarouge et R. M. N. :

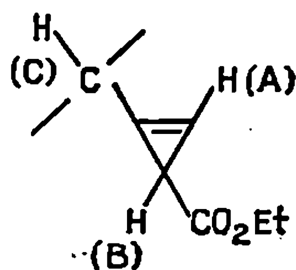
Infrarouge : Les esters présentent une bande d'absorption vers 1800 cm^{-1} qui correspond à la vibration "ν(▽)" normalement attendue. En effet, nous avons pu constater en série dialcoylée que la substitution, en position 3, d'un radical alcoyle par une groupement carboxylate provoque un effet hyposochrome de 20 à 30 cm^{-1} sur la vibration du cycle cyclopropénique.

	CH_3, CH_3 / CH_3	R, R' / CO_2Et	CH_3 / CH_3	R / CO_2Et
ν(▽) :	1880 cm^{-1} (7)	≃ 1900 cm^{-1}	1773 cm^{-1} (7)	≃ 1800 cm^{-1}
ν(C=O) :	—	≃ 1725 cm^{-1}	—	≃ 1728 cm^{-1}

Comme en série dialcoylée, la vibration ν(C=O) subit un déplacement bathochrome (≃ 1728 cm^{-1}).

Enfin, on note une bande d'absorption vers 3130 cm^{-1}, qui est attribuée à la vibration ν(C—H) vinylique.

R. M. N. : Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés sur un spectrographe « Perkin-Elmer » R 10; les échantillons étaient dissous dans CCl_4, la référence interne étant le tétraméthylsilane.

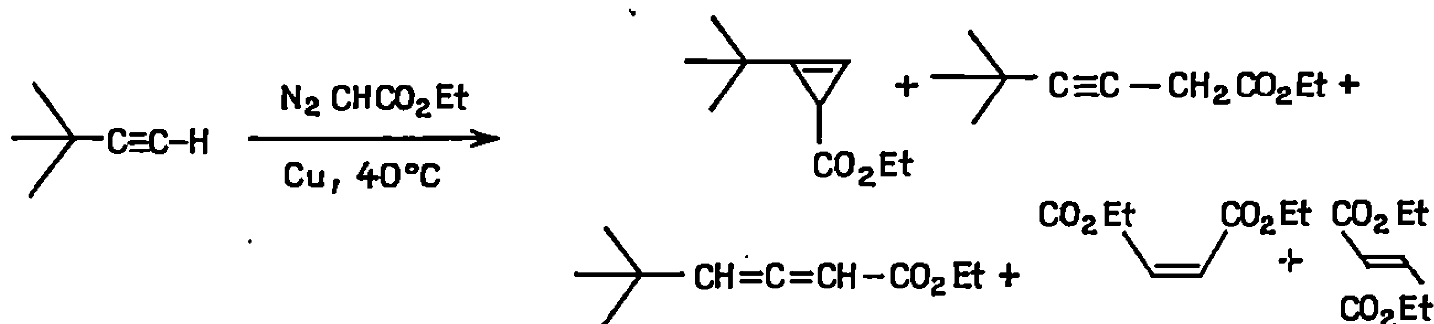


Les glissements chimiques des protons A et B confirment la structure : $\delta_A \simeq 6{,}3.10^{-6}$, $\delta_B \simeq 2.10^{-6}$. Pour les dialcoyl-1,2 cyclopropène-1 carboxylates d'éthyle, on retrouve en effet un $\delta(B) \simeq 2.10^{-6}$, alors que, dans le cas du triméthyl-1,3,3 cyclopropène, on a $\delta(A) = 6{,}7.10^{-6}$. Comme en série dialcoylée, on ne note pas d'influence sensible du cycle cyclopropénique sur les glissements chimiques des protons du groupement carboxylate : $\delta(CO_2\underline{CH_2}CH_3) \simeq 4.10^{-6}$, $\delta(CO_2CH_2\underline{CH_3}) \simeq 1{,}20.10^{-6}$ [8].

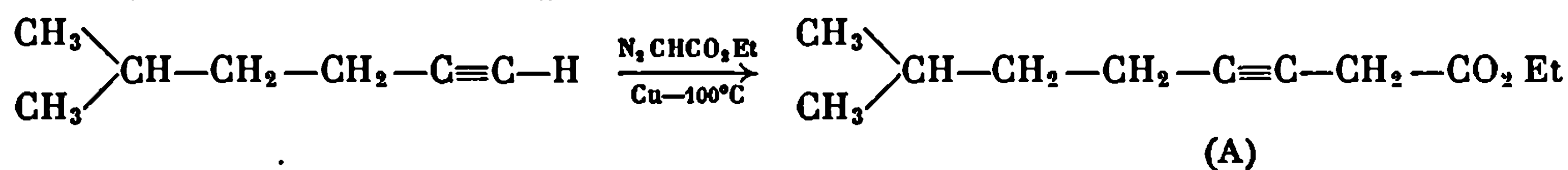
Les couplages $J_{AB} \simeq 1{,}7$ c/s et $J_{AC} \simeq 1{,}2$ c/s sont en accord avec les valeurs déterminées sur les hydrocarbures [8].

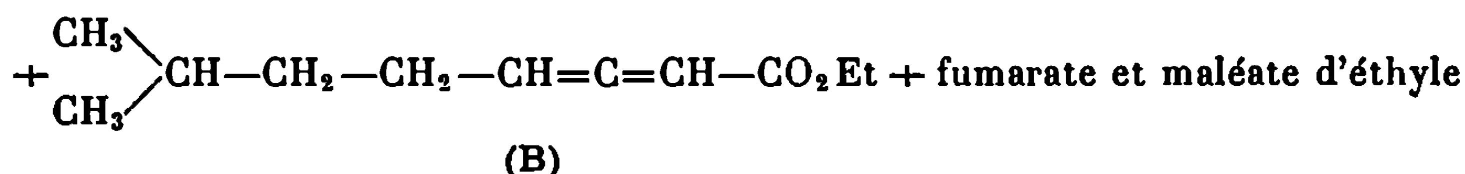
2. Addition thermique du diazoacétate d'éthyle. — *A priori*, étant donné l'instabilité des monoalcoyl-1 cyclopropène-1 carboxylates d'éthyle-3, l'addition thermocatalytique du diazoacétate d'éthyle sur un alcyne vrai ne peut conduire à la structure cyclopropénique que si l'on opère à température peu élevée.

— L'addition du diazoacétate au tertiobutylacétylène à 40°C et en présence de cuivre conduit à l'ester cyclopropénique avec un rendement de l'ordre de 3 %. On note de plus la formation (à l'état de traces) de deux esters que nous avons isolés en C. P. V. : le diméthyl-5,5 hexyne-3 oate d'éthyle et le diméthyl-5,5 hexadiène-2,3 oate d'éthyle. Les produits principaux de la réaction sont le maléate et le fumarate d'éthyle.



— A température plus élevée, on n'obtient pas d'ester cyclopropénique : un essai effectué à 100°C sur le méthyl-5 hexyne-1 n'a fourni que les esters des acides maléique et fumarique, du méthyl-7 octyne-3 oïque et du méthyl-7 octadiène-2,3 oïque.





L'influence de la température sur l'orientation de la réaction d'addition du carbéthoxycarbène ne semble s'expliquer que si l'on admet la formation des esters A et B par isomérisation thermique de l'ester cyclopropénique. L'étude de ces esters, actuellement en cours, permettra d'apporter une réponse définitive à ce problème.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) M. VIDAL, E. CHOLLET et P. ARNAUD, *Tetrahedron Letters*, 12, 1967, p. 1073 et références citées.
(2) V. K. JONES et A. J. DEUTSCHMAN, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3978.
(3) H. M. FREY, *Chem. Ind.* (London), 1960, p. 1266.
(4) T. TERAO, N. SAKAI et S. SHIDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3919.
(5) L. VO QUANG et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1525.
(6) R. BRESLOW, J. LOCKHART et H. W. CHANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2375.
(7) G. L. CLOSS, L. E. CLOSS et W. A. BOLL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3796.
(8) P. ARNAUD, J. L. PIERRE et M. VIDAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3810.

(Laboratoire de Chimie organique II,
Faculté des Sciences de Grenoble,
38-Saint-Martin-d'Hères, Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cyanato-isocyanates d'aryle.* Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du bromure de cyanogène sur des hydroxy-benzoylazides en présence d'amine tertiaire, nous a permis d'aboutir à des cyanatobenzoylazides qui, par dégradation de Curtius, conduisent à des molécules possédant à la fois une fonction cyanate et une fonction isocyanate.

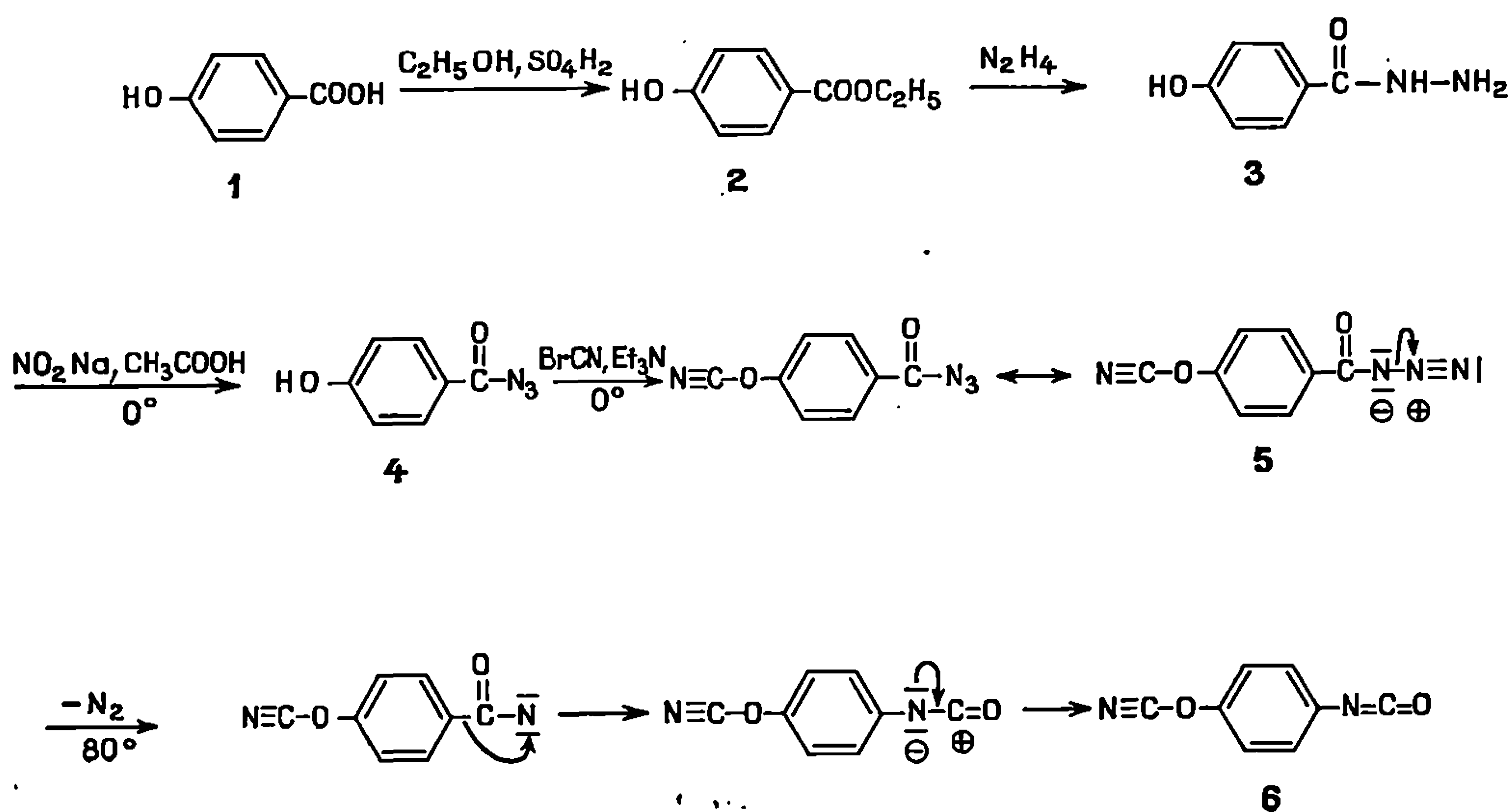
Les méthodes susceptibles de conduire aux cyanates ou aux isocyanates d'aryle diffèrent par les réactifs mis en jeu et par les conditions opératoires.

La méthode la plus générale d'obtention des cyanates d'aryle consiste à faire réagir un halogénure de cyanogène, vers 0°, sur les phénols en milieu alcalin, alors que les esters isocyaniques se forment, soit par action de l'oxychlorure de carbone sur les amines primaires, aux environs de 110°, soit par dégradation de Hofmann des amides ou soit encore par dégradation de Curtius à partir des benzoylazides.

Nous avons consacré plusieurs publications aux méthodes de synthèse et à la réactivité chimique des esters cyaniques ([1]).

La présente Note a pour but de décrire l'obtention de molécules possédant à la fois une fonction cyanate et une fonction isocyanate.

La série de réactions qui nous a permis d'aboutir à ces composés, peut être schématisée de la manière suivante :



Les composés (1), (2), (3) et (4) se préparent par les méthodes classiques et sont décrits dans la littérature.

Le cyanato-4 benzoylazide (5) se forme à partir du composé (4) par action sur celui-ci, vers 0°, d'une quantité équimoléculaire de bromure de cyanogène, en présence de triéthylamine. Recristallisé dans l'éther de pétrole (É 40-70°), il se présente sous la forme de cristaux incolores fondant à 64°.

Analyse pour (5) : $C_8H_4N_4O_2$, calculé %, C 51,07; H 2,14; N 29,78; trouvé %, C 51,00; H 2,23; N 29,77.

Le spectre infrarouge de ce composé, examiné sous forme de pastilles dans le KBr, révèle les vibrations caractéristiques du groupe C≡N à 2 240 et 2 270 cm^{-1}, celle du groupe C=O à 1685 cm^{-1} et celles du groupe N_3 à 2 130 et 2 170 cm^{-1}.

Le cyanato-4 isocyanato-1 benzène (6) s'obtient par chauffage pendant 4 h dans le benzène anhydre du benzoylazide correspondant.

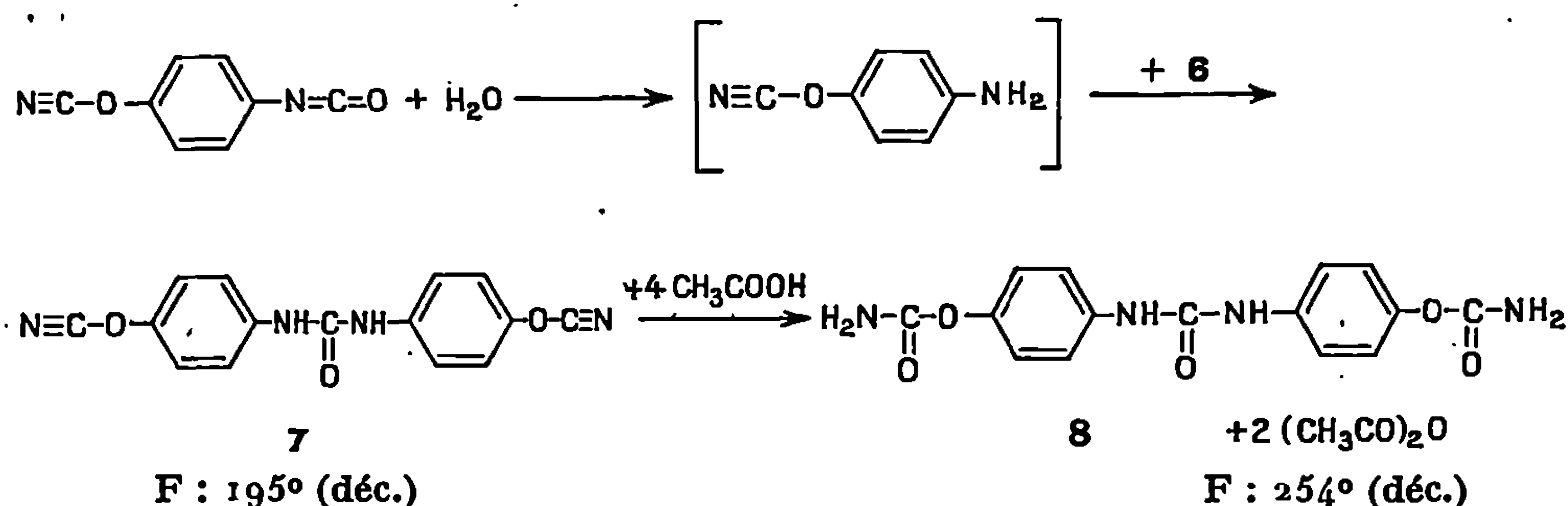
Recristallisé dans l'éther de pétrole, il se présente sous la forme de fines aiguilles incolores fondant à 77°.

Analyse pour (6) : $C_8H_4N_2O_2$, calculé %, C 60,01; H 2,52; N 17,50; trouvé %, C 60,11; H 2,52; N 17,45.

Son spectre infrarouge contient les bandes N=C=O et C≡N à 2 265 cm^{-1}.

Nous avons examiné successivement l'action de l'eau en milieu neutre, puis en milieu chlorhydrique et celle de l'acide acétique anhydre, sur le cyanato-4 isocyanato-1 benzène en vue d'aboutir à un aminocyanate.

En fait, ces essais ne nous ont pas permis d'isoler le composé cherché; ils ont conduit aux résultats suivants : l'action de l'eau en milieu neutre, à température ordinaire, sur une solution tétrahydrofurannique de (6) donne naissance au dicyanato-4.4′ diphényl-N, N′ urée (7) qui, soumis à l'action de l'acide acétique anhydre à ébullition, s'hydrate en conduisant au dicarbamate correspondant (8) :



F : 195° (déc.) F : 254° (déc.)

Analyse pour (7) : $C_{15}H_{10}N_4O_3$, calculé %, C 61,22; H 3,42; N 19,04; trouvé %, C 61,40; H 3,86; N 18,78.

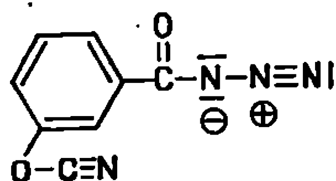
Spectre infrarouge : ν_{NH} : 3 300 et 3 390 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1705 cm^{-1}; $\nu_{C\equiv N}$: 2 240 et 2 270 cm^{-1}.

Analyse pour (8) : $C_{15}H_{14}N_4O_5$, calculé %, C 54,54; H 4,28; N 16,97; trouvé %, C 55,0; H 4,05; N 17,16.

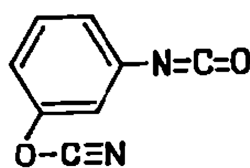
Spectre infrarouge : ν_{NH, NH_2} : 3 300 et 3 400 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1700 cm^{-1}.

Il nous est apparu ensuite que le cyanato-4 isocyanato-1 benzène, traité avec une solution d'acide chlorhydrique dilué en milieu d'acétone, à température ordinaire ou avec l'acide acétique anhydre à ébullition, conduit aussi au dicarbamate (8).

Par ailleurs, il nous a été possible de préparer le cyanato-3 benzoylazide (9) et le cyanato-3 isocyanato-1 benzène (10), à partir de l'acide hydroxy-3 benzoïque, par une voie analogue à celle qui conduit à leurs isomères 1.4.



9



10

Le composé (9) recristallisé dans l'éther de pétrole se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 70°.

Analyse : $C_8H_4N_4O_2$, calculé %, C 51,07; H 2,14; N 29,78; trouvé %, C 51,39; H 2,26; N 30,03.

Spectre infrarouge : $\nu_{C\equiv N}$: 2 270 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1700 cm^{-1} ν_{N_3} : 2160 et 2180 cm^{-1}.

Le cyanato-3 isocyanato-1 benzène recristallisé dans l'éther de pétrole fond à 50°.

Analyse : $C_8H_4N_2O_2$, calculé %, C 60,01; H 2,52; N 17,50; trouvé %, C 60,49; H 2,81; N 17,52.

Spectre infrarouge : $\nu_{C\equiv N,\, N=C=O}$: 2 270 cm^{-1}.

Les travaux sur la réactivité sélective de chacune des fonctions cyanate et isocyanate de ces nouveaux composés ainsi que sur leur réactivité simultanée vis-à-vis de réactifs mono- et bifonctionnels se poursuivent dans notre laboratoire.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) M. HEDAYATULLAH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1472-1488.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale,*
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,* 75-*Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transulfonation des amines aromatiques.* Note (*) de MM. **Henri Zamarlik** et **Frank Tatibouët**, présentée par M. Georges Champetier.

Certains sels d'arylamines de l'acide paraphénolsulfonique permettent, par chauffage vers 200°C, une réaction de transulfonation caractérisée par la formation d'acide aminobenzènesulfonique substitué, et par un dégagement de phénol (bons rendements).

Nous avons déjà signalé ([1]) cette réaction de transulfonation des sels d'aniline de différents acides benzènesulfoniques substitués, chauffés au-dessus de leur point de fusion. Au cours de cette réaction, le groupement acide passe du noyau benzénique sur celui de l'amine; la réaction peut être résumée ainsi :

$$\text{sel d'aniline de l'acide paraphénolsulfonique} \xrightarrow{\text{vers } 200^\circ\text{C}} \text{acide} + \text{phénol sulfanilique.}$$

La pyrolyse sous pression normale, ou réduite, donne des résultats identiques, et les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles les confirment.

Nous avons étudié l'influence des différents substituants sur le noyau de l'amine. Les sels d'amines étudiés sont les sels d'amines aromatiques primaires substituées sur le noyau par des groupements attracteurs ou donneurs d'électrons, puis les sels d'amines secondaires, tertiaires et quelques sels d'amines hétérocycliques.

La pyrolyse du sel d'amine donne l'acide aminobenzène sulfonique substitué et du phénol. Le groupement sulfonique se substitue en position para du groupement $-NH_2$ ou en position ortho si elle est occupée. Les résultats principaux sont résumés ci-dessous; l'acide reste le même : l'acide paraphénolsulfonique, et l'amine varie.

La transposition réussit pour les trois toluidines, pour les 1 et 2-naphtylamine et pour les xylidines-1.2.3-1.2.5-1.2.6-1.3.4. La pyrolyse a conduit à une décomposition pour la xylidine-1.3.5, la mésidine et la benzylamine, sans que la transulfonation soit observée.

Si le noyau de l'amine possède un atome d'halogène : orthochloroaniline, métachloroaniline ou parafluoroaniline, la transulfonation se produit. Par contre, si un groupement hydroxyle ou méthoxyle est présent, nous n'avons observé qu'une décomposition. Si le noyau de l'amine est substitué par un groupement très électronégatif $-COOH$, $-NO_2$, la transposition ne réussit pas, s'il y a possibilité de décarboxylation dans le premier cas.

Pour les amines secondaires étudiées, la réaction est possible dans le cas de la N-méthylaniline; pour les amines tertiaires, elle n'a pas été obtenue.

Les amines hétérocycliques dérivées de la pyridine doivent être substituées par un groupement aminé pour permettre la transposition (amino-pyridine-2 et 4).

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) H. Zamarlik et F. Tatibouët, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1801.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences,
45-*Orléans-La Source, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriété des thioesters de O-alkyle. Nouvel accès à certains hétérocycles possédant deux hétéroatomes d'azote-1.3.* Note (*) de MM. **Pierre Reynaud, Phan Chi Dao** et Mlle **Arefeh Ismaili**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les diamines telles que l'éthylènediamine, la propylènediamine, l'*o*-phénylènediamine réagissent sous forme de monosels ou de bases avec les thioesters de O-alkyle pour conduire respectivement aux Δ_2-imidazolines, tétrahydro-3.4.5.6 pyrimidines et benzimidazoles.

La remarquable activité des thioesters de O-alkyle a déjà fait l'objet de plusieurs relations antérieures [(1) à (4)]. Dans la dernière, on montrait leur facile transformation en Δ_2-thiazolidines. En poursuivant nos recherches sur ces thioesters, nous avons pris connaissance d'une publication de Barnikow, Strickmann-Humbolt (5) qui nous oblige à faire connaître de nouveaux résultats dans ce domaine. Nous avions observé que les thioesters de O-éthyle réagissaient en milieu alcoolique avec une amine en présence de son chlorhydrate (1 mole-1 mole) pour conduire aux amidines (3) (A), ce qui nous avait engagés à examiner leur comportement :

$$\text{(A)} \quad R{-}C\begin{matrix}{\nearrow}R \\ {\searrow}OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl + NH_3 \rightarrow R{-}C\begin{matrix}{\nearrow}NH \\ {\searrow}NH_2\end{matrix},\ HCl + H_2S + C_2H_5OH$$

avec les monosels de diverses diamines. Dans les mêmes conditions, on réalise régulièrement la cyclisation avec départ d'éthanol et d'hydrogène sulfuré selon une réaction analogue à la précédente (B) (procédé *a*) :

$$\text{(B)} \quad R'{-}C\begin{matrix}{\nearrow}S \\ {\searrow}OC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}(CH_2)_{2\text{ ou }3},\ HCl \rightarrow R{-}C\begin{matrix}{\nearrow}N \\ {\searrow}NH\end{matrix}(CH_2)_{2\text{ ou }3},\ HCl + SH_2 + C_2H_5OH$$

L'emploi du monotoluène sulfonate de l'éthylènediamine, plus soluble que le monochlorhydrate, facilite la condensation. La réaction est complète après 1 à 4 h de chauffage à reflux si l'on prend soin de préparer ces monosels en ajoutant successivement une mole d'acide en solution alcoolique à 0,5 mole de diamine, puis de nouveau 0,5 mole de diamine. L'évaporation du solvant livre le produit attendu sous forme de sel. A la suite de certaines difficultés rencontrées avec le monochlorhydrate de l'*o*-phénylènediamine, la condensation a été réalisée directement entre les thioesters de O-alkyle (1 mole) et la diamine sous forme de base (1,2 mole) : L'expérience montre que dans ces conditions également, on obtient les hétérocycles avec d'excellents rendements (procédé *b*).

Enfin, en remplaçant le monochlorhydrate de l'éthylènediamine par celui de la propylènediamine, la réaction en milieu alcoolique conduit

de manière analogue aux tétrahydro-3.4.5.6 pyrimidines; l'extension de cette réaction aux polyméthylène diamines supérieures et aux amino-2 méthyl-1 et amino-2 diméthyl-1.1 éthylamines est en cours.

Outre leurs analyses, la comparaison de leurs caractères avec les mêmes dérivés obtenus par une autre méthode, leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge où apparaît la bande d'absorption caractéristique de la double liaison C=N, confirment la nature des produits obtenus dans cette réaction. Les résultats partiels que nous donnons ci-après dans ces trois séries mettent en évidence son intérêt en synthèse.

Imidazolines : R—C(NH—CH₂—CH₂—N=). Méthyl-2 : $C_4H_8N_2$; Rdt 77 % (*a*), F (base) 105°; picrate, F 200° (4), $É_{25}$ 70°, ν(C=N) : 1625 cm^{-1} (KBr). Benzyl-2 : $C_{10}H_{12}N_2$; Rdt 94 % (*a*), F (base) 65°; picrate, F 147° (1), $É_{0,2}$ 126°, ν(C=N) : 1620 cm^{-1} (KBr). Naphtylméthyl-2 : $C_{14}H_{14}N_2$; Rdt 86 % (*a*), F (base) 255°; picrate, F 194° (5). Phényl-2 : $C_9H_{10}N_2$; Rdt 75 % (*a*), F (base) 99°; picrate, F 240° (4), $É_{0,2}$ 123°, ν(C=N) : 1618 cm^{-1} (KBr).

Benzimidazoles : R—C(NH—C₆H₄—N=). Méthyl-2 : $C_8H_8N_2$; Rdt 100 % (*b*), F (base) 174°; picrate, F 208°; ν(C=N) : 1628 cm^{-1} (faible) (KBr). Benzyl-2 : $C_{14}H_{12}N_2$; Rdt 86 % (*b*), F (base) 185°; picrate, F 215°, ν(C=N) : 1628 cm^{-1} (faible) (KBr). Phényl-2 : $C_{13}H_{10}N_2$; Rdt 79 % (*b*), F (base) 295°, ν(C=N) : 1628 cm^{-1} (faible) (KBr).

Tétrahydropyrimidines : R—C(NH—CH₂—CH₂—CH₂—N=). Phényl-2 : $C_{10}H_{12}N_2$, HCl; Rdt 98 % (*a*), F 238° (1); picrate, F 180° (3), ν(C=N) : 1642 cm^{-1} (KBr). Benzyl-2 : $C_{11}H_{14}N_2$, HCl; Rdt 91 % (*a*), F 206°; picrate, F 174° (1), ν(C=N) : 1662 cm^{-1} (KBr). *p*-Méthoxyphényl-2 : $C_{11}H_{14}N_2$, HCl; Rdt 91 %, F 260° (2); picrate, F 138° (1).

(*a*) et (*b*) se réfèrent aux procédés (*a*) et (*b*) signalés dans le texte; solvants de recristallisation : (1) éthanol; (2) éthanol éther; (3) éthanol hexane; (4) acétone hexane; (5) hexane.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) P. Reynaud, R. C. Moreau et J.-P. Samama, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3623.
(2) P. Reynaud, R. C. Moreau et J. P. Samama, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3628.
(3) P. Reynaud, R. C. Moreau et J. C. Tétard, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 665.
(4) P. Reynaud, R. C. Moreau et P. Fodor, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 632.
(5) F. Barnikow et G. Strickmann-Humbolt, *Chem. Ber.*, 100, n° 5, 1967, p. 1661.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation sélective du glycérol. Préparation des éthers oxydes en 2.* Note (*) de MM. **Jean Berecoechea** et **Jésus Anatol**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs poursuivant leurs études sur l'alcoylation sélective du glycérol, préparent par les techniques qu'ils ont déjà utilisées un diéther benzylique 1-3 du glycérol. Les hydroxyles terminaux étant ainsi protégés, la sodation par l'amidure de sodium en milieu toluénique permet la fixation d'un radical en position 2, les groupements protecteurs sont alors éliminés par hydrogénolyse.

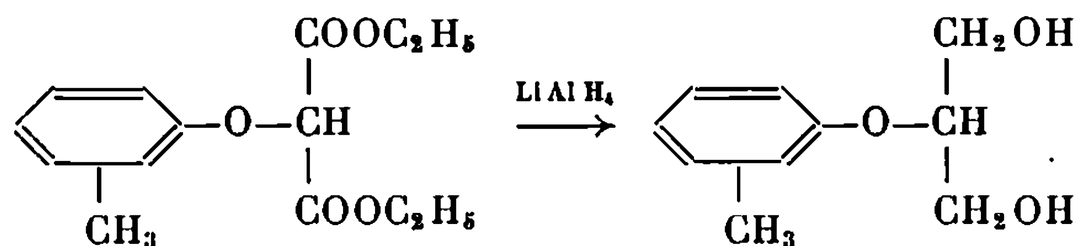
Dans les Communications précédentes [(1), (2), (3)], nous avons décrit des méthodes d'alcoylation sélective du glycérol permettant la préparation de polyéthers en vue de la synthèse de phospholipides éthers (4). L'activité immunologique de certains de ces composés a déjà été mise en évidence [(5), (6), (7)] et dans le but de pouvoir préciser le rapport entre leur structure chimique et leur activité biologique nous nous sommes intéressés aux éthers 2 du glycérol.

La voie générale permettant l'accès aux éthers 2 du glycérol reposait sur l'alcoylation du benzylidène-1.3 glycérol suivie de l'élimination du groupement benzylidène. C'est ainsi que Heilbron et coll. (8) préparent le méthoxy-2 glycérol, l'hexadécyloxy-2 glycérol (alcool β-chimylique) et l'octadécyloxy-2 glycérol (alcool β-batylique). Cette méthode offre cependant quelques inconvénients : En premier lieu l'isolement du benzylidène-1.3 glycérol à l'état pur, exempt d'isomères est assez laborieux que ce soit par la technique de Verkade (9) ou de Carter (10). Des auteurs tels que White (11) ou Gupta (12) signalent des rendements de 15 et 20 % respectivement.

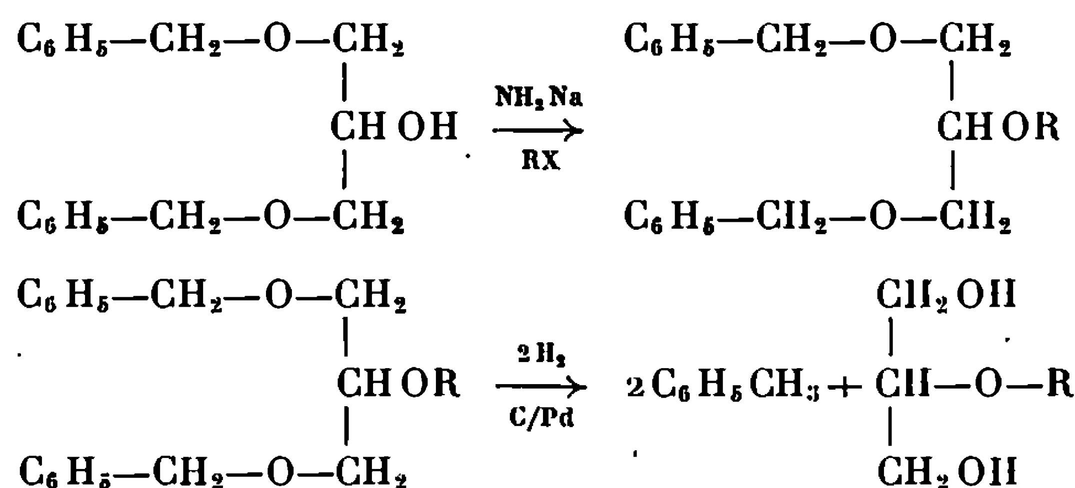
Plus récemment, en 1960, Bevan et Malkin (13) reprennent les travaux de Heilbron et affirment qu'à partir d'un benzylidène-1.3 glycérol, F 63° constitué d'isomères géométriques ils obtiennent un rendement de 10 % en en alcools α-chimylique et β-batylique et que l'utilisation d'un benzylidène-1.3 glycérol, F 84° permet d'atteindre des rendements de 30 %. D'autre part, quand il s'agit de préparer les premiers termes des éthers-2 du glycérol on éprouve des difficultés à les séparer des produits de scission du radical benzylidène après hydrolyse.

Depuis l'introduction en thérapeutique de la méphénésine (orthotolyloxy-1 propane diol-2.3) comme anticonvulsivant et relaxant musculaire, des auteurs (14) ont préparé les éthers tolyloxy-2 propane diol-1.3 en vue de leur étude pharmacodynamique. Afin de surmonter les difficultés

précitées ils sont arrivés à ces composés par réduction à l'aide d'hydrures métalliques des esters maloniques correspondants.



Finalement nous avons préparé ces éthers 2 du glycérol en utilisant la méthode sélective d'alcoylation du glycérol que nous avions déjà mise au point pour synthétiser nos polyéthers mixtes du glycérol ([3]) et qui s'applique aussi bien aux premiers termes de la série qu'aux éthers à longues chaînes. Les hydroxyles terminaux étant protégés par des groupements benzyliques nous effectuons une alcoylation de l'hydroxyle central et l'hydrogénolyse du triéther correspondant formé conduit aux éthers-2 du glycérol.



Benzyloxy-1 chloro-3 propanol-2 ([15]). — Action de l'épichlorhydrine sur l'alcool benzylique catalysée par le fluoroéthérate de bore. $É_3$ 160-165°. Rdt 72 %.

Benzyloxy-1 époxy-2.3 propane ([15]). — Action de la soude sur la chrorhydrine précédente. $É_2$ 116-120°. Rdt 76 %.

Dibenzyloxy-1.3 propanol-2 ([15]). — Ouverture de l'époxyde précédent par l'alcool benzylique catalysée par le fluoroéthérate de bore. $É_5$ 200-205°. Rdt 61 %. Litt. ([16]), $É_2$ 198-204°.

Analyse : $C_{17}H_{30}O_3$, calculé %, C 75,00; H 7,35; trouvé %, C 74,98; H 7,34.

Méthoxy-2 dibenzyloxy-1.3 propane. — 34,3 g de dibenzyloxy-1.3 propanol-2 sont sodés par 4,9 g de NH_2Na et alcoylés par 35,8 g de ICH_3 selon le mode opératoire de ([1]). On obtient 25,7 g. $É_1$ 170°. Rdt 72 %.

Analyse : $C_{18}H_{22}O_3$, calculé %, C 75,52; H 7,69; trouvé %, C 75,39; H 7,46.

Tétradécycloxy-2 dibenzyloxy-1.3 propane ([17]). — Même mode opératoire que précédemment. 20 g de dibenzyloxy-1.3 propanol-2 sont sodés par 2,8 g de NH_2Na et alcoylés par 20 g de bromure de myristyle. Après les traitements habituels, on élimine les impuretés par distillation. Obtenu 22,2 g. Rdt 64,5 %.

TABLEAU.

R.	Éthers 2 du glycérol. É (°C par mm Hg).	F (°C) (*).	Rdt (%).	$CH_2OH—CH(OR)—CH_2OH$. Formule.	Analyse élémentaire.	C %.	H %.
Méthyl	100/4	–	82	$C_4H_{10}O_3$	Calc.	45,28	9,43
					tr.	44,76	8,92
Éthyl	106/4	–	55	$C_5H_{12}O_3$	Calc.	50,00	10,00
					tr.	49,82	10,04
Propyl	109/4	–	55	$C_6H_{14}O_3$	Calc.	53,74	10,45
					tr.	53,27	10,59
Dodécyl	–	42	66	$C_{15}H_{32}O_3$	Calc.	69,23	12,30
					tr.	69,31	12,14
Tétradécyl	–	55	55	$C_{17}H_{36}O_3$	Calc.	70,85	12,50
					tr.	71,00	12,62
Hexadécyl	–	58–59	59	$C_{19}H_{40}O_3$	Calc.	72,15	12,65
					tr.	72,13	12,35
Octadécyl	–	63 (**)	47	$C_{21}H_{44}O_3$	Calc.	73,25	12,79
					tr.	73,19	12,61

(*) Les points de fusion ont été pris en tube capillaire et ne sont pas corrigés.
(**) Litt. (8), F 63°; (12) F 70°; (13) F 71°.

Notre produit présente un point de fusion de 71° quand il est pris sur une platine chauffante.

Analyse : $C_{31}H_{48}O_3$, calculé %, C 79,48; H 10,25; trouvé %, C 79,28; H 10,33.

Méthoxy-2 propanediol-1.3. — 30 g de méthoxy-2 dibenzyloxy-1.3 propane dissous dans 250 ml d'éthanol sont hydrogénolysés avec 30 g de charbon palladié à 10 %. L'absorption d'hydrogène s'effectue en 20 mn. Après filtration, on distille. $É_4$ 100°. On obtient 9,1 g. Rdt 81,8 %.

Analyse : $C_4H_{10}O_3$, calculé %, C 45,28; H 9,43; trouvé %, C 44,76; H 8,92.

Tétradécyloxy-2 propanediol-1.3. — Même mode opératoire que précédemment. 20 g de tétradécyloxy-2 dibenzyloxy-1.3 propane sont hydrogénolysés dans l'acétate d'éthyle. On obtient 11,6 g d'un solide recristallisable dans l'oxyde isopropylique. F 55°. Rdt 55 %.

Analyse : $C_{17}H_{36}O_3$, calculé %, C 70,85; H 12,50; trouvé %, C 71,00; H 12,62.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) J. ANATOL, J. BERECOECHEA et D. GIRAUD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6466.
(2) J. BERECOECHEA et J. ANATOL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3700.
(3) J. BERECOECHEA et J. ANATOL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2160.
(4) J. BERECOECHEA, M. FAURE et J. ANATOL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 50, 1968, p. 1561.

([5]) M.-J. Coulon-Morelec, M. Faure et J. Maréchal, *Ann. Inst. Pasteur*, 113, 1967, p. 37.

([6]) M.-J. Coulon-Morelec, M. Faure et J. Maréchal, *Ann. Inst. Pasteur*, 114, 1968, p. 775.

([7]) M.-J. Coulon-Morelec, M. Faure et J. Maréchal, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 808.

([8]) W. H. Davies, I. M. Heilbron et W. E. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1232.

([9]) P. F. Verkade et J. D. Van Roon, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 61, 1942, p. 831.

([10]) H. Hibbert, M. J. Whelen et N. M. Carter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 302.

([11]) L. Howard et White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3451.

([12]) J. C. Gupta et E. A. Kummerow, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 409.

([13]) T. H. Bevan et T. Malkin, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 380.

([14]) W. P. West et B. J. Ludwing, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 4466.

([15]) J. Berecoechea, *Diplôme d'Études supérieures*, Reims, mars 1966.

([16]) A. Fairbourne, G. P. Gibson et D. W. Stephens, *Chem. and Ind.*, 49, 1930, p. 1021.

([17]) La distillation poussée provoque une décomposition partielle. Nous avons utilisé les produits à l'état brut pour la suite des opérations quand le radical alcoyle est important. On peut également substituer à l'emploi des halogénures d'alcoyle les tosylates correspondants ([3]).

(*Faculté des Sciences de Reims,*
Moulin de la Housse, 51-*Reims, Marne*
et *Institut Pasteur,*
28, *rue du Docteur-Roux,* 75-*Paris,* 15e.)

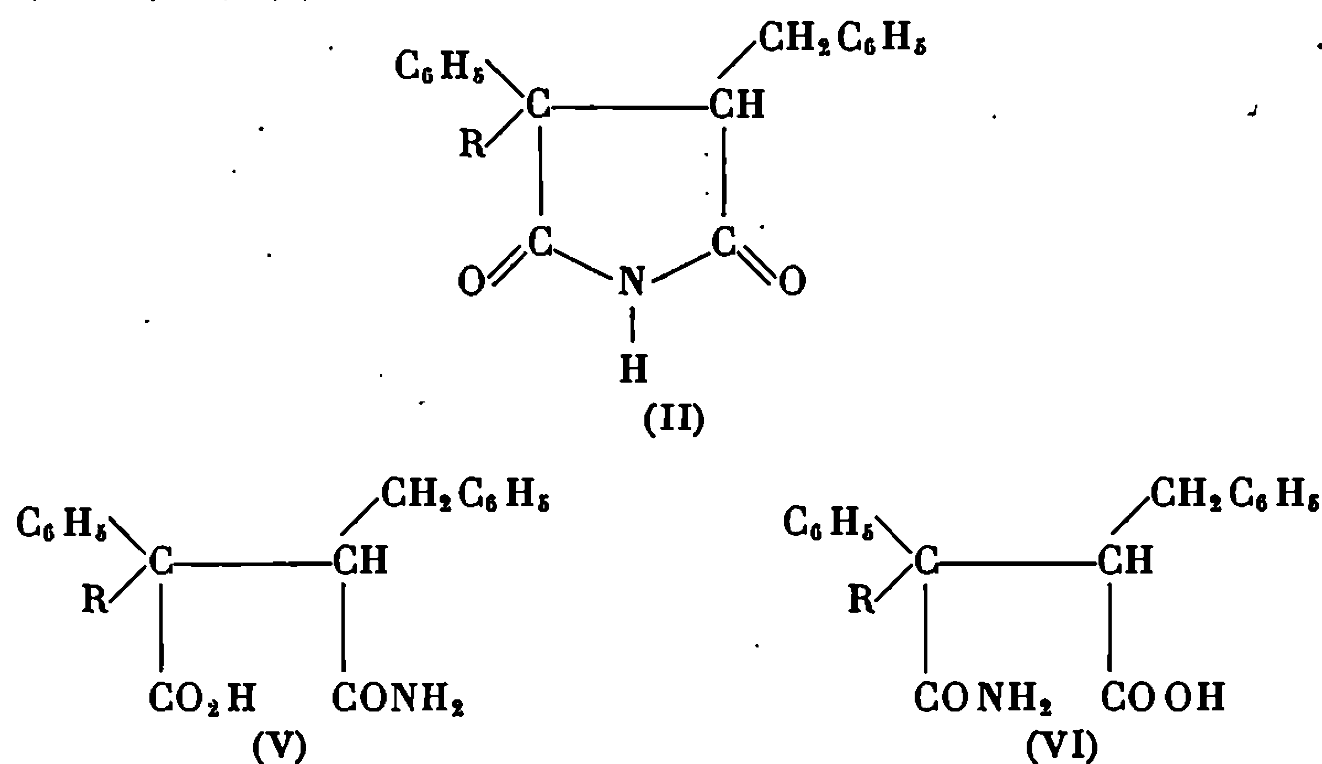
CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure d'anhydrides α-phényl α, α'-dialkyl-succiniques diastéréoisomères par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de M. **Georges Morel**, présentée par M. Henri Normant.

La structure de quelques anhydrides succiniques α, α, α'-substitués diastéréoisomères est reliée à celle des succinimides correspondants par une transformation stéréospécifique. Les configurations proposées sont confirmées par une étude en résonance magnétique nucléaire. L'effet de solvant sur les déplacements chimiques est examiné.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit la structure de quelques dinitriles succiniques diastéréoisomères (I, R = CH_3) et (I', R = C_2H_5) déterminée par leur cyclisation stéréospécifique en imides (II). Par ailleurs [2], nous avons pu séparer les anhydrides succiniques diastéréoisomères (III) obtenus à partir des diacides (IV). Lorsque R = C_2H_5, un seul anhydride (III') était isolé. L'ouverture par H_2O des anhydrides diastéréoisomères (III) conduit aux diacides diastéréoisomères purs (IV) correspondants. L'examen des valeurs du rapport des constantes d'ionisation a permis de proposer une structure pour les différents isomères (III) et (IV) compte tenu de l'interaction des groupements carboxyles et des encombrements stériques [2].

Nous avons voulu confirmer ces structures en essayant de trouver des méthodes stéréospécifiques de préparation de ces divers composés les uns à partir des autres.

L'ouverture, à froid, des anhydrides (III) par l'ammoniaque (solution aqueuse à 27 %) conduit vraisemblablement à un mélange des deux acides amides (V) et (VI) [3] :



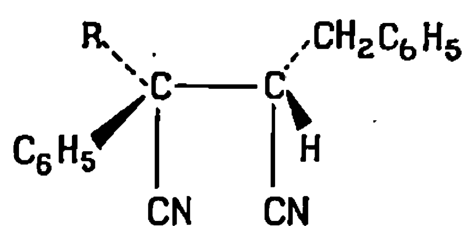
Ces acides amides sont partiellement cyclisés en imides par $SOCl_2$. Chaque anhydride conduit ainsi à un seul imide diastéréoisomère

(tableau I). Il n'y a pas eu isomérisation dans l'ammoniaque à froid. Nous pouvons ainsi déduire la structure des anhydrides et des diacides de la structure des dinitriles et des imides, dont la pureté a été contrôlée par résonance magnétique nucléaire.

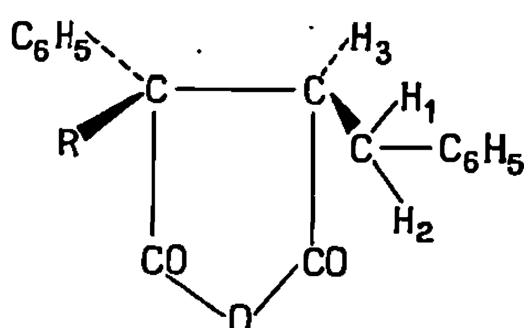
TABLEAU I.

	Anhydrides (III).	F (°C).	*Diacides* (IV).	F (°C).	*Imides* (II).	F (°C).	*Dinitriles* (I).	F (°C).
$R = CH_3$.	(III *a*).....	113	(IV *a*)....	198	(II *a*)....	126-127	(I *a*)...	138
	(III *b*).....	85	(IV *b*)....	190	(II *b*)....	136-137	(I *b*)...	102
$R = C_2H_5$.	(III' *a*).....	99	(IV' *a*)...	199	(II' *a*)...	126-127	(I' *a*)...	143

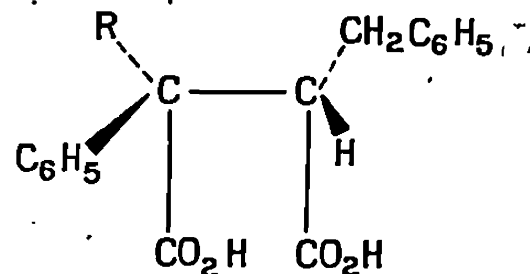
Ces structures sont conformes à celles précédemment avancées ([2]) et peuvent se résumer ainsi :



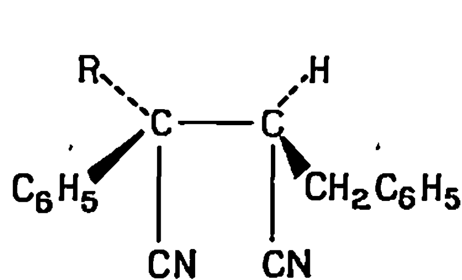
Ia, I'a(1)



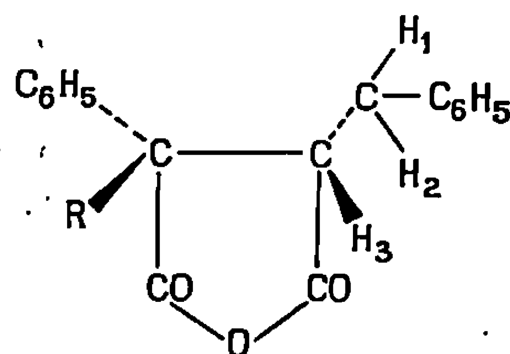
IIIa, III'a



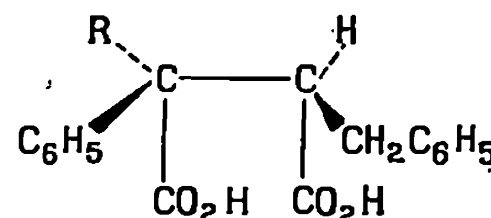
IVa, IV'a



Ib, I'b(1)



IIIb, III'b



IVb IV'b

Lorsque la cyclisation est effectuée par le chlorure d'acétyle, nous obtenons surtout l'imide N-acétylé.

Par contre, l'hydrolyse à chaud des dinitriles (I) en milieu acide, donne un mélange de diacides (IV), d'imides (II) et d'anhydrides (III) avec une isomérisation importante dans certains cas.

Les spectres de R. M. N. des anhydrides diastéréoisomères purs (III) sont en bon accord avec les structures trouvées. Trois solvants ont été utilisés ($CDCl_3$, CD_3COOD et C_6H_6), les déplacements chimiques étant mesurés par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne ($\delta = 0$). Ces spectres sont analogues à ceux des imides (II) correspondants, précédemment décrits ([1]).

L'attribution d'un déplacement chimique déterminé aux trois protons H_1, H_2 et H_3 (système ABX) est effectuée à partir des constantes

de couplage observées. La valeur de $J_{1,2}$, constante de couplage entre les deux protons géminés est environ deux fois plus grande que les valeurs des constantes des couplages vicinaux $J_{1,3}$ et $J_{2,3}$ (tableaux II et III). Par convention H_1 désigne celui des protons du méthylène qui a le déplacement chimique le plus élevé.

TABLEAU II.

Solvants.....		CDCl$_3$.		CD$_3$COOD (+ 50 % CDCl$_3$).		C$_6$H$_6$.	
Anhydrides, R = CH$_3$....		(III *a*).	(III *b*).	(III *a*).	(III *b*).	(III *a*).	(III′ *b*).
δ (10^{-6}).	CH$_3$.......	1,69	1,54	1,72	1,54	1,14	1,11
	H$_1$........	3,23	3,05	3,26	2,99	2,89	2,88
	H$_2$........	2,89	2,32	2,93	2,34	2,35	2,08
	H$_3$........	3,67	3,38	3,78	3,64	3,17	2,71
$J_{1,3}$ (Hz).................		7	5	6	6	7	5
$J_{2,3}$ (Hz).................		7	9	7	8	7	10

$J_{1,2}$ = 15 Hz.

TABLEAU III.

Solvants.....		CDCl$_3$.		CD$_3$COOD (+ 50 % CDCl$_3$).		C$_6$H$_6$.	
Anhydrides, R = C$_2$H$_5$...		(III′ *a*).	(III′ *b*) (*).	(III′ *a*).	(III′ *b*) (*).	(III′ *a*).	(III′ *b*) (*).
δ (10^{-6}).	CH$_3$ (**)...	0,99	0,94	0,99	0,93	0,70	0,65
	H$_1$.......	3,25	2,92	3,25	2,87	2,95 (***)	2,74
	H$_2$.......	2,93	2,38	2,97	2,38	2,95 (***)	2,17
	H$_3$.......	3,57	3,51	3,67	3,66	2,50 (***)	3,11
$J_{1,3}$ (Hz)............		8	7	7	6	8 (***)	6
$J_{2,3}$ (Hz)............		7	9	6	9	10 (***)	8

$J_{1,2}$ = 15 Hz.

(*) Huileux, obtenu par hydrolyse acide à chaud du dinitrile (I′ *b*) (F 106°C).
(**) Centre du triplet, J = 7 Hz.
(***) Valeurs approximatives. En particulier, l'attribution de δ = 2,50 au proton H_3 repose sur les valeurs de deux constantes de couplage qui semblent être des constantes de couplage entre protons vicinaux, mais $J_{1,2}$ n'a pu être déterminé dans ce cas.

Parallèlement aux résultats trouvés pour les imides (II *a*) et (II *b*), on observe, dans les spectres des anhydrides, un blindage moyen des protons H_1 et H_2 plus grand dans les isomères *b* que dans les isomères *a*. De même, le proton H_3 semble plus blindé dans les isomères *b*, ce dernier point étant moins bien établi lorsque R = C_2H_5 (il ne serait pas vérifié dans C_6H_6). Le blindage du méthylène ne peut s'expliquer que par l'effet d'anisotropie diamagnétique du substituant phényle qui est bien placé en position *cis* du groupement benzyle.

L'effet de solvant du benzène semble plus accentué sur les protons H_1, H_2 ou H_3 en *trans* du groupement phényle que sur les protons en *cis*. Un tel effet de solvant a également été constaté dans le cas des méthyl-1 cyano-3 pyrrolidinediones-2.5 substituées (4) et des succinimides correspondants (5).

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) G. Morel et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1193.

(2) G. Morel et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4998.

(3) A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 873.

(4) G. Morel et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 373.

(5) Ce résultat pourrait s'interpréter, en première approximation, par une approche plus aisée des molécules de solvant du côté du plan du cycle imidyle qui ne comporte pas le substituant C_6H_5 directement lié au cycle.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° B 31, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Différents modes de cyclisations de certains alcools α-aminés α'-éthyléniques, lors du traitement par le tribromure de phosphore : réarrangements et pyrolyses de ces produits cycliques.* Note (*) de M. **Jean-Yves Le Borgne**, présentée par M. Henri Normant.

Lors du traitement des aminoalcools isopropényliques du type :



$$(C_2H_5)_2N—C(R)(R')—C(R'')(OH)—C(CH_3)=CH_2$$

par le tribromure de phosphore, suivi d'une estérification, puis d'une saponification, nous avons pu mettre en évidence, à côté de l'aminoalcool transposé, un certain nombre de produits de dégradation : pyrrolines, aldéhyde éthylénique, amine diéthylénique. Leurs structures suggèrent que la transposition allylique est concurrencée dans ce cas par des réactions de cyclisation sous la forme de sels de pyrrolinium ou d'aziridinium.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions décrit une méthode de transposition allylique d'aminoalcools éthyléniques du type



$$(C_2H_5)_2N—C(R)(R')—C(R'')(OH)—C(R''')=CH(R^{IV}).$$

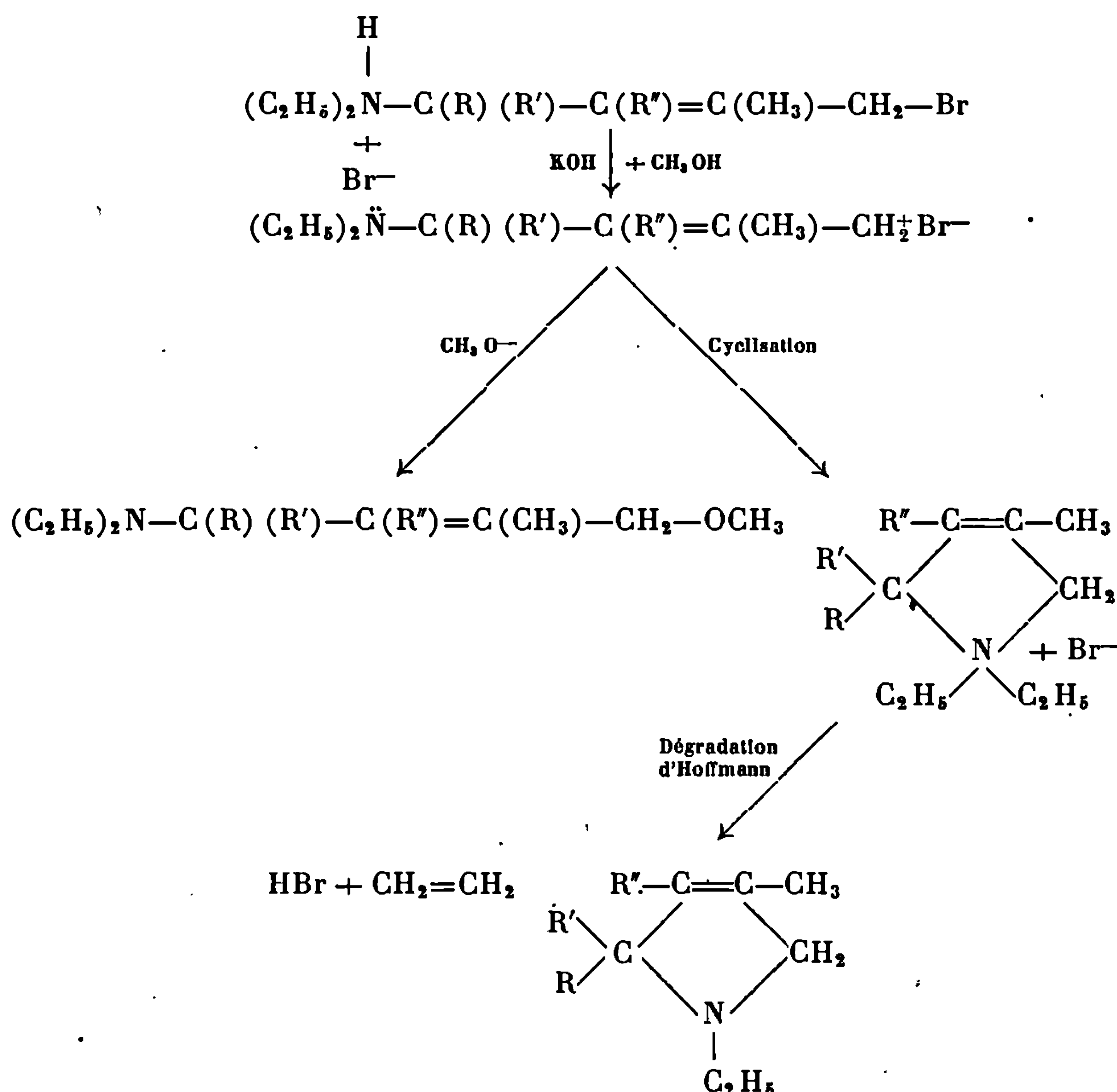
En appliquant les résultats à la série isopropénylique ($R''' = CH_3$ et $R^{IV} = H$), on assiste à une chute des rendements en aminoalcool transposé, par suite de la solubilité d'une partie des produits en solution aqueuse alcaline, non extractibles par l'éther. Nous avons émis l'hypothèse qu'il pouvait s'agir de sels d'ammonium quaternaire. Dans le but d'élucider ce problème, nous avons entrepris l'étude de ces phases aqueuses, à partir desquelles nous avons pu isoler un certain nombre de produits de dégradation, dont la structure permet d'envisager deux types de cyclisation sous la forme de sels de pyrrolinium ou d'aziridinium.

1. Cyclisation sous forme de pyrrolines. — Le bromhydrate d'aminobromure, traité par l'hydroxyde de potassium en excès, en solution dans le méthanol, conduit avec de mauvais rendements à l'éther méthylique transposé correspondant. Après addition d'eau et extraction à l'éther, la phase aqueuse alcaline est évaporée à sec, et le résidu est traité par l'alcool absolu. Après élimination de l'alcool et pyrolyse du résidu, on isole des pyrrolines dont les structures nous permettent de proposer le mécanisme ci-après.

Nous avons ainsi caractérisé sous forme de picrates, deux pyrrolines qui ne sont pas décrites dans la littérature :

picrate de diéthyl-1.3 méthyl-4 pyrroline-3 : F 115°;

picrate d'éthyl-1 diméthyl-3.4 pyrroline-3 : F 162°.

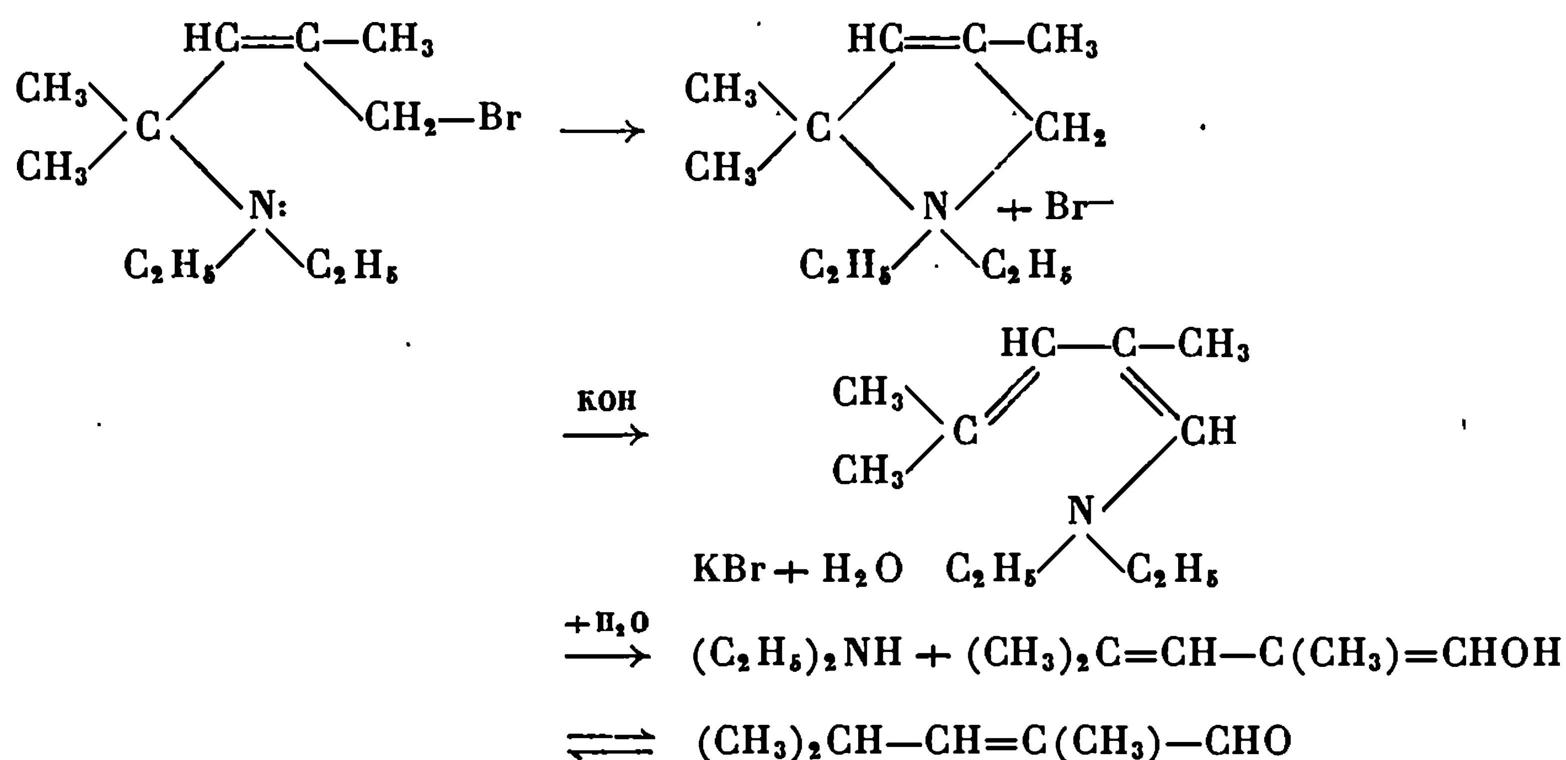


2. Obtention d'un aldéhyde éthylénique. — Le traitement précédent, appliqué à la phase aqueuse correspondant à l'aminoalcool de départ :



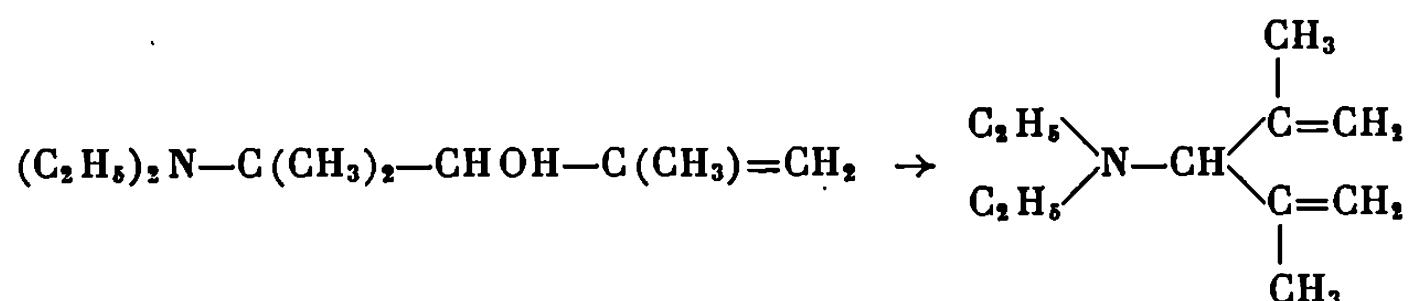
$$(C_2H_5)_2N—C(CH_3)_2—CH(OH)—C(CH_3)=CH_2,$$

nous a permis de caractériser sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone, l'aldéhyde éthylénique ci-dessous, dont la structure et la formation pourraient s'expliquer par un intermédiaire cyclique qui conduirait dans un premier temps à une diènamine instable, et hydrolysable en dérivé aldéhyde insaturé.

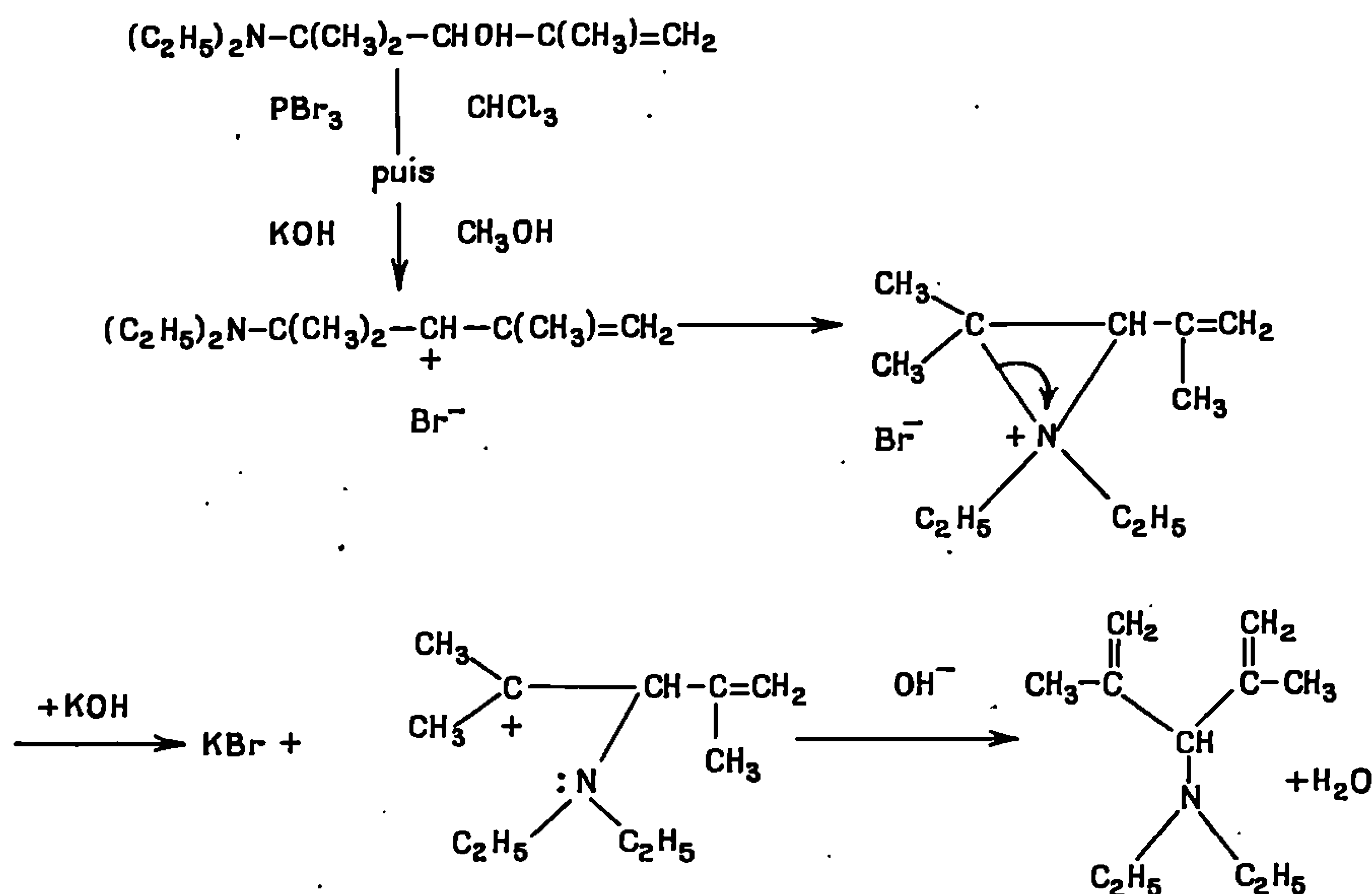


Dinitro-2.4 phénylhydrazone du diméthyl-2.5 pentène-2 al-1 : F 175°.

3. Obtention d'une amine diéthylénique. — L'aminoalcool isopropénylique qui vient d'être défini, traité par le tribromure de phosphore, puis par l'hydroxyde de potassium en solution dans le méthanol conduit, après extraction à l'éther, à une amine diéthylénique :



La structure d'un tel composé nous permet d'émettre l'hypothèse d'un deuxième type de cyclisation sous la forme d'un sel d'aziridinium.



Cette amine diéthylénique n'est pas décrite dans la littérature.

Diéthylamino-3 diméthyl-2.4 pentadiène-1.4 : $\acute{E}_{11}$ 82°; n_D^{21} 1,4550; d_4^{21} 0,8362; picrate : F 147°.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) R. Tiollais, J. Huet, H. Bouget et J.-Y. Le Borgne, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1509.

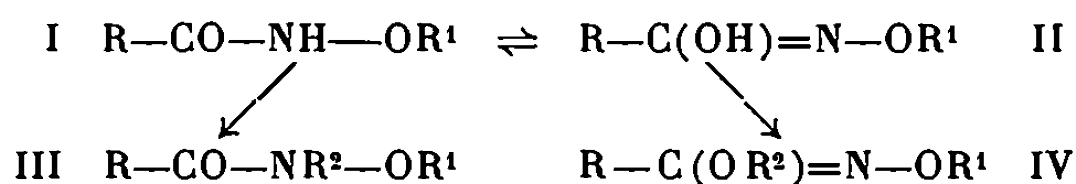
(Laboratoire de Chimie organique et de Pharmacie chimique, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie, boulevard du Professeur-Léon-Bernard, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alkylation des acides hydroxamiques* Note (*) de M. **Mohamed Chehata**, Mlle **Françoise Bocabeille**, Mme **Germaine Thuillier** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Henri Normant.

En vue de la préparation d'acides hydroxamiques N-substitués, on a étudié, en fonction du solvant et de la nature du réactif, l'orientation de l'alkylation des dérivés O-benzylés.

La première alkylation des acides hydroxamiques R—CO—NH—OH a lieu exclusivement ou préférentiellement sur l'oxygène de l'hydroxylamine, lorsque l'hydroxyle n'est pas substitué. La N-alkylation n'étant pas réalisable directement, nous avons cherché à l'effectuer après un blocage réversible de l'hydroxyle par benzylation. Le groupement protecteur de la N-benzoyl O-benzylhydroxylamine est, en effet, aisément éliminé par hydrogénolyse catalytique sur carbone palladié à 10 % ([1]), ce qui permet de récupérer l'acide benzhydroxamique avec un rendement de 96 %.

En réalité, la question n'est pas aussi simple qu'on pouvait l'espérer, car les N-monoacyl hydroxylamines existent sous les deux formes tautomères, N-hydroxy amide (I, $R^1 = H$) et N-hydroxy imino-acide (II, $R^1 = H$).



Leur structure a donné lieu à de nombreuses controverses ([2]); néanmoins, la forme I semble être généralement la plus stable et l'équilibre est déplacé en sa faveur [([3]), ([4])].

On retrouve la même tautomérie lorsque R^1 est un groupement acyle : par exemple, si l'on traite par un halogénure d'alkyle le sel d'argent ou un sel alcalin de la N, O-dibenzoyl hydroxylamine, l'attaque a lieu surtout sur l'oxygène du carbonyle amidique, l'hydrolyse partielle par la soude fournissant ensuite un hydroxyimino-ester benzoïque (IV, $R = C_6H_5$, $R^1 = H$) [([5]), ([6])].

En revanche, l'alkylation des dérivés O-benzylés des acides hydroxamiques nous a permis de préparer, dans la plupart des cas avec de bons rendements, les dérivés N-alkylés (III, $R^1 = C_6H_5—CH_2$), et non les isomères géométriques *syn* ou *anti* des benzyloxyimino carboxylates d'alkyle (IV). Pour déterminer la structure des produits obtenus, nous avons comparé leurs spectres, dans l'infrarouge et en R. M. N., avec ceux de composés préparés par une voie ne pouvant conduire qu'à l'un des isomères de position.

L'étude systématique de l'alkylation a porté sur le benzhydroxamate de benzyle I' (I, $R = C_6H_5$, $R^1 = C_6H_5—CH_2$) préparé à partir du benzhy-

droxamate de potassium et du chlorure de benzyle dans le méthanol. Rdt 91 %; F 105-106° [litt. 105° (7)].

Divers agents d'alkylation « durs » ou « mous », suivant le concept récemment introduit par Pearson [(8), (9)], ont été utilisés, afin de déterminer leur sélectivité envers l'azote ou l'oxygène. Les conditions opératoires et en particulier le solvant ont été également variés dans ce même but.

Alkylation par les halogénures d'alkyle dans l'éthanol. — Le mode opératoire suivant a été adopté : 0,05 mole de I' dans 50 cm^3 d'éthanol absolu est traitée par 0,05 at.g de sodium dans l'éthanol. On ajoute, en refroidissant, 0,08 mole d'halogénure d'alkyle et chauffe pendant 3 h à 80°. On chasse l'éthanol, sépare par filtration l'iodure de sodium formé et fractionne le résidu sous pression réduite. La distillation fractionnée est répétée plusieurs fois et la pureté est contrôlée par chromatographie en phase vapeur. Les rendements varient entre 85 et 95 %.

L'alkylation par l'iodure de méthyle a conduit au composé du type III, $C_{15}H_{15}NO_2$, calculé %, C 74,75, H 6,27, N 5,81, O 13,28; trouvé %, C 74,78, H 6,21, N 5,84, O 13,49; F 34°, $É_{0,04}$ 135-138°.

Le spectre infrarouge (nujol) montre une bande à 1644 cm^{-1}, qui atteint 1650 cm^{-1} par dilution dans le tétrachlorure de carbone. La comparaison avec celle du benzhydroxamate de benzyle montre qu'elle correspond à la vibration de valence du groupement carbonyle. L'étude en R. M. N. dans le deutérochloroforme (TMS, comme référence interne) donne les déplacements chimiques suivants : 3,1 ($N-CH_3$), 4,66 ($OCH_2-\varphi$) et 6,8-7,6 (protons aromatiques). Par ailleurs, nous avons préparé, comme produit de référence, l'acide N-méthyl O-benzyl benzhydroxamique par benzylation de l'acide N-méthyl benzhydroxamique obtenu par action du chlorure de benzoyle sur la N-méthyl hydroxylamine.

Les spectres infrarouges et R. M. N. des produits obtenus par les deux voies différentes sont identiques : la méthylation a donc effectivement porté sur l'azote, la participation de la forme énolique étant pratiquement nulle.

Les autres composés alkylés que nous avons préparés, ainsi que leurs analyses chromatographiques, constantes physiques et analyses élémentaires, sont indiqués dans le tableau.

Avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée, l'alkylation (dans les mêmes conditions que pour le dérivé méthylé précédent) a porté simultanément sur l'azote et sur l'oxygène.

On a étudié l'influence du solvant sur l'alkylation de I' par l'iodure de méthyle en effectuant l'alkylation dans l'éthanol, l'acétonitrile, le tétrahydrofuranne, la méthyléthylcétone, le diméthoxyéthane et l'hexaméthylphosphotriamide. Les rendements respectifs obtenus décroissent dans l'ordre indiqué, de 86 à 37 %. Le solvant ne semble influencer que le rendement de l'alkylation et non sa sélectivité, sur O ou N.

TABLEAU.

R².	$\acute{E}_{0,01}$ (ou F) (°C).	Rdt (%).	Chromatographie en phase vapeur (**) (%).	Chromatographie en phase vapeur (**) Temps de rétention	Formule brute.	Analyse (%) C calc.	C tr.	H calc.	H tr.	N calc.	N tr.	O calc.	O tr.
$-CH_2-CH_3$	125-128	94	100 III	7 mn 37 s	$C_{16}H_{17}NO_2$	75,36	75,54	6,72	6,74	5,49	5,62	12,55	12,77
$-(CH_2)_2-CH_3$	136-138	68 (*)	75 III 25 IV	9 mn 51 s 8 23	$C_{17}H_{19}NO_2$	75,90	75,93	7,12	7,17	5,21	5,43	11,90	12,00
$-(CH_2)_3-CH_3$	128-130	71	70 III 30 IV	5 mn 30 s 6 46	$C_{18}H_{21}NO_2$	76,39	76,46	7,48	7,44	4,95	4,65	11,31	11,21
$-CH_2-C_6H_5$	(65)	64	>95 III	5 mn 46 s (***)	$C_{21}H_{19}NO_2$	79,56	79,49	6,04	5,91	4,42	4,66	10,09	9,93
$-(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ ...	140-142	92	>95 III	4 mn 38 s	$C_{20}H_{26}N_2O_2$	73,68	73,04	8,04	8,13	9,82	9,60	8,59	9,03

(*) Seulement 0,06 mole d'iodure de propyle pour 0,05 mole de I'.

(**) Chromatographe « Aerograph » 1200, colonne SE 30 (gomme de silicone méthylée) de 90 cm; débit N_2 = 25 cm³/mn; température, 180° (sauf pour *n*-Pr = 200°). Pour le dérivé méthylé, le temps de rétention dans les mêmes conditions est de 6 mn 28 s.

(***) Débit de l'azote, 66 cm³/mn; température, 220°.

INFLUENCE DE L'AGENT D'ALKYLATION SUR LA SÉLECTIVITÉ, SUR O OU N. — Lorsque la méthylation de I', dans l'acétone anhydre en présence de carbonate de potassium, au lieu d'être effectuée avec un agent d'alkylation « mou » (iodure de méthyle) est réalisée avec un agent d'alkylation « dur » (sulfate de méthyle), on obtient simultanément une O et une N-méthylation : en accord avec les prévisions théoriques, l'agent d'alkylation dur oriente la réaction vers l'oxygène.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) M. MASAKI, J. OHTAKE, M. SUGIYAMA et M. OHTA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 1802.
(2) H. YALE, *Chem. Rev.*, 33, 1943, p. 209-256.
(3) F. MATHIS, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 505.
(4) D. HADZC et D. PREVORSEK, *Spectrochimica Acta*, 10, 1957, p. 38.
(5) W. LOSSEN, *Ann. Chem.*, 252, 1889, p. 170.
(6) W. LOSSEN, *Ann. Chem.*, 281, 1894, p. 169.
(7) O. EXNER et W. SIMON, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 4078.
(8) R. G. PEARSON et J. SONGSTAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1827.
(9) R. G. PEARSON et J. SONGSTAD, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2899.

*(Centre d'Études et de Recherches
de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S.,
2 à 8, rue Henry-Dunant,
94-Thiais, Val-de-Marne.)*

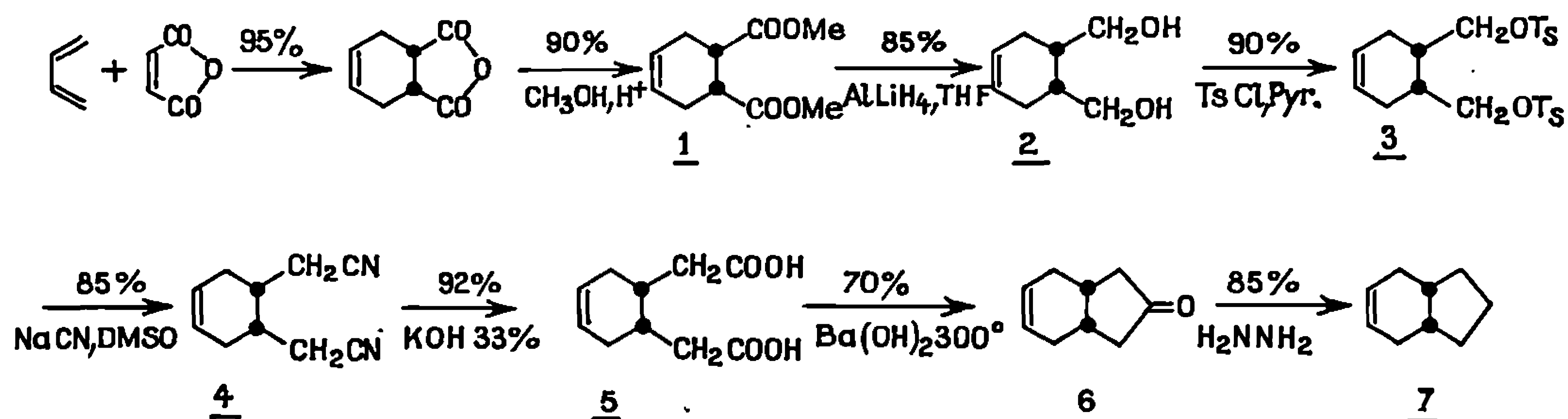
CHIMIE ORGANIQUE. — *Bicyclo-*[4.3.o] *nonène-*3 cis : *synthèse et époxydation.* Note (*) de M. **Jean-Claude Jallageas** et Mme **Éliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

Le bicyclo-[4.3.o] nonène-3 *cis* ([1]) a été synthétisé avec un bon rendement par une méthode stéréospécifique. La stéréochimie de l'époxydation de cette oléfine a été étudiée.

La nécessité de disposer, pour une étude comparative avec des dérivés bicyclo-[4.3.o] nonaniques *trans* [([1]), ([2])], d'échantillons de référence des mêmes composés en série bicyclo-[4.3.o] nonanique *cis* nous a amenés à mettre au point une méthode de synthèse stéréospécifique du bicyclo-[4.3.o] nonène-3 *cis* ([3]) et à étudier la stéréochimie de son époxydation.

Synthèse et identification du bicyclo-[4.3.o] nonène-3 *cis*. — Le processus expérimental de la synthèse est résumé dans le schéma I.

Schéma I.

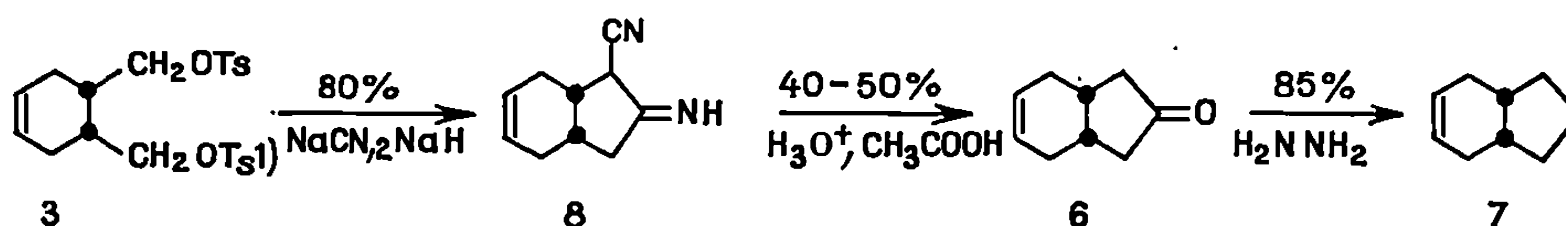


Analyse pour 6 : $C_9H_{12}O$, calculé %, C 79,37 ; H 8,88 ; O 11,75 ; trouvé %, C 79,21 ; H 8,97 ; O 11,85.

Analyse pour 7 : C_9H_{14}, calculé %, C 88,45 ; H 11,55 ; trouvé %, C 88,54 ; H 11,65.

Une deuxième méthode [([4]), ([5])] est résumée dans le schéma II.

Schéma II.



Plusieurs preuves permettent d'établir avec certitude la structure de l'oléfine 7 obtenue par ces deux processus.

a. Les données spectrographiques (tableau suivant).

I. R. — Solvant CCl_4.		R. M. N. — Solvant CCl_4. Réf. T. M. S. à 60 Me. (δ en parties par million; J : largeur à mi-hauteur en c/s).	
ν(—C=C)	ν(=C—H)	Protons oléfiniques,	Protons méthyléniques,
1657 cm⁻¹	3 020 cm⁻¹	multiplet mal résolu $\delta = 5{,}56$ $i = 2$; $J = 5$	massif centré à $\delta = 1{,}65$ $i = 12$

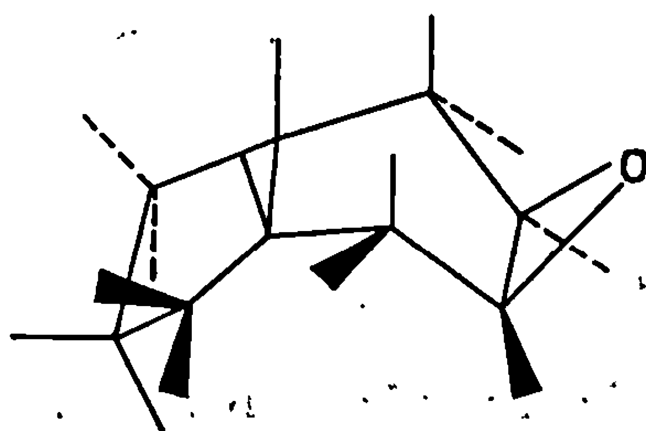
b. L'analyse chromatographique en phase vapeur (C. P. V.) (Apiezon L à 100°) permet de l'identifier au bicyclo-[4.3.0] nonène-3 *cis* contenu dans le mélange de bicyclo-[4.3.0] nonènes-3 *cis* et *trans* obtenu par la méthode de Granger et Nau [3].

c. La dégradation oxydante de 7 conduit à l'acide cyclopentane diacétique-1.2 *cis*, F 173°C [6].

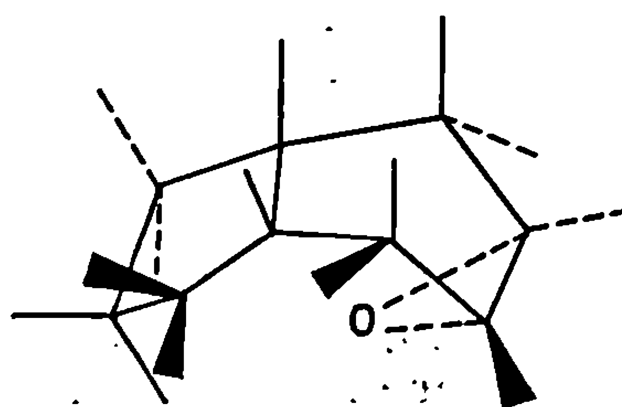
d. L'hydrogénation catalytique de 6 conduit à la bicyclo-[4.3.0] nonanone-8 *cis*. $É_{20}$ 105°; semicarbazone [7]; F 215°; oxime [7], 81°.

ÉPOXY-3.4 BICYCLO-[4.3.0] NONANES *cis*. STÉRÉOCHIMIE DE LEUR OUVERTURE PAR $AlLiH_4$. — 1° *Époxydation du bicyclo-*[4.3.0] *nonène*-3 cis. — Le bicyclo-[4.3.0] nonène-3 *cis* a été époxydé par l'acide *p*-nitroperbenzoïque. Nous avons obtenu un liquide, $É_{10}$ 82°.

La C. P. V. (D. E. G. S. à 140°) du produit obtenu indique la présence, dans un rapport 14/86, de deux composés de temps de rétention : 3 mn 30 s et 4 mn 30 s. Les structures attribuées sont : (I *endo*) (14 %) et (I *exo*) (86 %) pour les raisons suivantes :



(I *exo*)



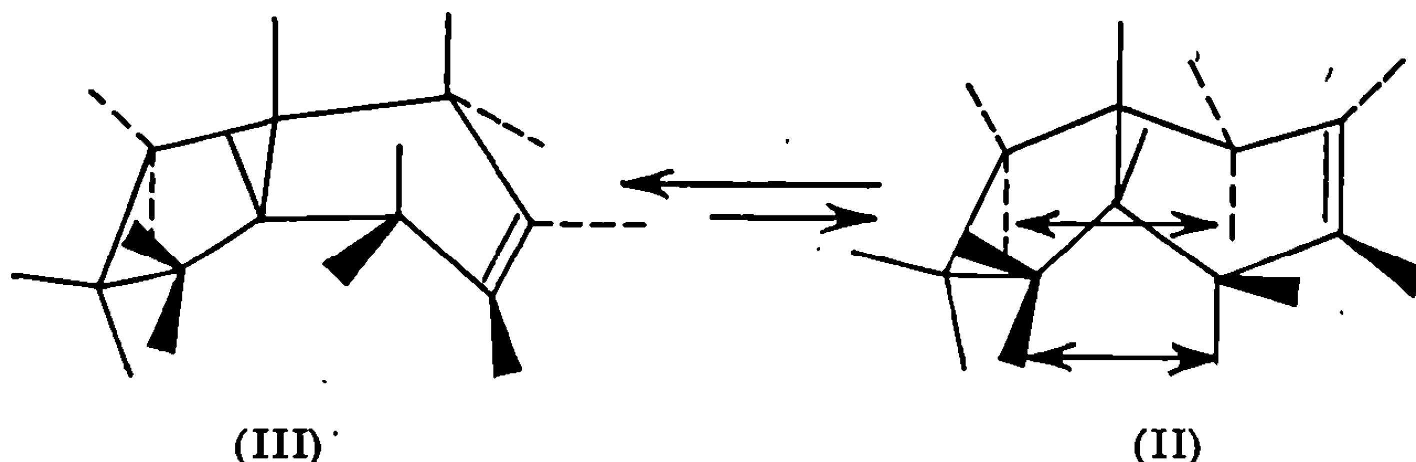
(I *endo*)

a. L'analyse du mélange est en accord avec les structures avancées. Analyse pour C_9H_{14} : calculé %, C 78,15; H 10,13; O 11,57; trouvé %, C 78,23; H 10,3; O 11,68.

b. La configuration de chacun des époxydes a été déduite de celle des alcools obtenus par action de $AlLiH_4$ sur ce mélange d'époxydes [*voir* [2]].

c. L'examen des modèles de Dreiding de l'oléfine 7 montre que dans ce composé, la présence de la double liaison opposée à la jonction *cis* du cycle à six chaînons avec le cycle pentagonal, fait passer le cyclohexène

en conformation semi-bateau. Deux formes en équilibre sont alors possibles [(II) et (III)].



(III) (II)

Pour (II), l'approche de la double liaison par l'espèce oxydante n'est gênée ni par en dessus, ni par en dessous, de sorte que l'on devrait s'attendre à obtenir des quantités égales d'époxydes *endo* et *exo*.

Par contre, pour (III), si l'attaque par le réactif demeure libre du côté *exo*, il n'en est pas de même du côté *endo*, qui se trouve encombré par le cycle à cinq chaînons, et plus spécialement par les hydrogènes *endo* sur les carbones 7, 8 et 9. Cette conformation devrait donc conduire à un mélange d'époxydes où l'époxyde *exo* serait prédominant; c'est ce que nous avons observé.

On peut donc admettre que l'oléfine 7 existe essentiellement sous la forme (III). A l'appui de ceci, on peut ajouter que l'examen des modèles montre, pour (III), deux interactions de non liaison H—H de moins que pour (II), ce qui tend à stabiliser (III) par rapport à (II). Cope a fait des observations analogues dans le cas du bicyclo-[4.2.0] octène-3 *cis* [8].

2° *Bicyclo*-[4.3.0] *nonanols*-3 cis endo *et* exo. — L'action de $AlLiH_4$ sur le mélange d'époxy-3.4 bicyclo-[4.3.0] nonanes *cis* fournit un mélange de bicyclo-[4.3.0] nonanols-3 *cis endo* et *exo*.

Analyse : $C_9H_{16}O$, calculé %, C 77,14; H 11,43; O 11,43; trouvé %, C 76,95; H 11,58; O 11,48.

Si la C. P. V. de ce mélange d'alcools n'a pas permis de les séparer, la proportion relative des deux alcools a pu toutefois être déterminée :

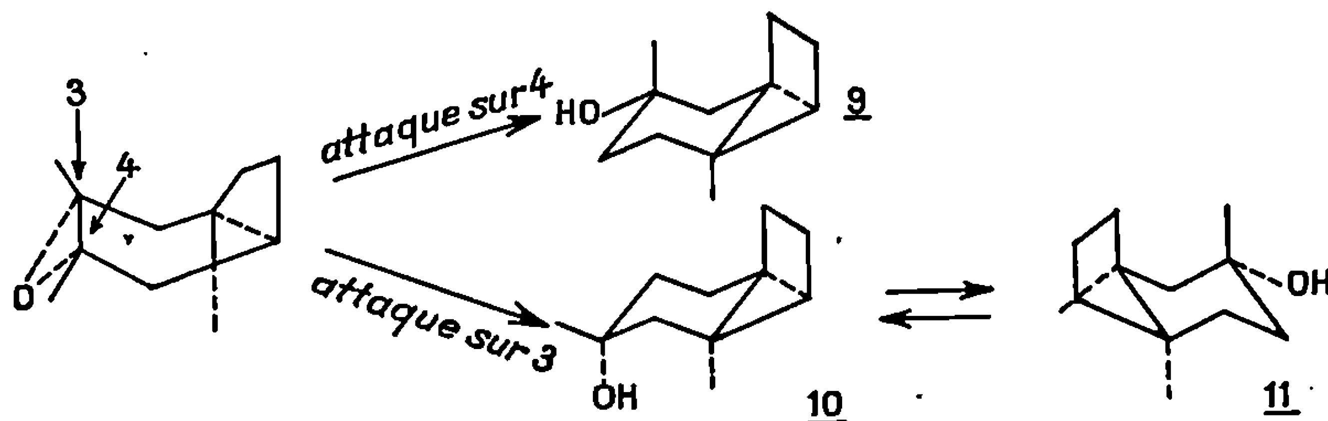
a. Le chromatogramme du mélange d'acétates correspondants (T. C. E. P. à 90°) présente deux pics partiellement superposés, d'intensité relative 75/25, de temps de rétention 88 et 94 mn. Ces pics ont pu être attribués sans ambiguïté à l'alcool *exo* (75 ± 5 %) et à l'alcool *endo* (25 ± 5 %) par comparaison de ce chromatogramme à celui du mélange des acétates des alcools provenant de la réduction (alcool-Na) de la bicyclo-[4.3.0] nonanone-3 *cis* [9].

b. Nous avons pu séparer facilement par cristallisation fractionnée le phényluréthane (F 74°) de l'alcool *exo* peu soluble dans l'éther de pétrole, et le phényluréthane (F 124°) de l'alcool *endo*. Nous avons obtenu ainsi un rapport des deux alcools très voisin de celui trouvé à partir des acétates.

c. Enfin, bien que le spectre de R. M. N. du mélange d'alcools ne nous fournisse que des résultats qualitatifs, les signaux des protons géminés aux hydroxyles se recouvrant partiellement, il confirme cependant une très grande prédominance de l'alcool *exo* (alcool *endo* $\delta = 3{,}5 \cdot 10^{-6}$, J=18 c/s; alcool *exo* $\delta = 3{,}72 \cdot 10^{-6}$, J = 18 c/s).

Toutefois, si nous comparons le pourcentage d'époxydes *endo* (14 %) et *exo* (86 %) au pourcentage des alcools *endo* (25 %) et *exo* (75 %) qui en dérivent, nous observons une certaine divergence pour des valeurs qui devraient être identiques deux à deux. La réaction d'ouverture des époxydes par $AlLiH_4$ par attaque de H^-, soit sur le carbone 3, soit sur le carbone 4, ne peut conduire qu'à un seul alcool, ou plus précisément, aux deux énantiomères d'un même alcool, à partir de chaque époxyde.

En effet, l'époxyde (I *exo*) conduit par attaque sur le carbone 4, à l'alcool *exo* 9, et par attaque sur le carbone 3 à l'alcool *exo* 10. Mais l'examen des modèles montre que l'alcool 10 a comme conformère l'alcool 11 qui est l'énantiomère de 9.



Le raisonnement précédent est valable pour les alcools 3 *endo* résultant de l'ouverture de l'époxyde (I *endo*).

On peut trouver une explication vraisemblable des divergences observées, dans la formation d'une petite quantité de bicyclo-[4.3.0] nonanone-3 *cis*, qui est réduite par $AlLiH_4$ [10]. Or, la réduction de cette cétone par $AlLiH_4$ conduit à un mélange contenant 80 ± 5 % d'alcool *endo*, et 20 ± 5 % d'alcool *exo*.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) La nomenclature utilisée est celle de von Bayer. Les suffixes *cis* et *trans* se rapportent à la jonction des cycles.

(2) (*a*) E. Casadevall, J. C. Jallageas et P. Moreau, Soc. chimique de France, zone Sud, novembre 1965; (*b*) E. Casadevall et J. C. Jallageas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1477.

(3) R. Granger, P. Nau et C. François, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1902.

(4) J. J. Bloomfield et P. V. Fennessey, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2273.

(5) S. Baldwin, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3280.

(6) J. W. Barrett et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1069.

(7) W. Hückel et H. Friedrich, *Ann.*, 451, 1927, p. 132.

(8) A. C. Cope et R. W. Gleason, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, p. 1928.

(9) W. Hückel, *Ann.*, 533, 1938, p. 28.

(10) B. Rickborn et J. Quartucci, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3185.

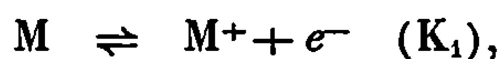
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes d'association dans les solutions diluées métal-ammoniac.* Note (*) de MM. **Antoine Demortier** ([1]) et **Gérard Lepoutre**, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres d'association présentés par Becker, Lindquist et Aider pour interpréter les propriétés des solutions diluées métal-ammoniac ont été critiqués à plusieurs reprises. De nouveaux calculs sur les données expérimentales antérieures et de nouvelles mesures expérimentales nous amènent à confirmer la validité des équilibres proposés par B. L. A.

Introduction. — On cherche habituellement à rendre compte des propriétés des solutions diluées métal-ammoniac par deux équilibres d'association proposés par Becker, Lindquist et Alder (B. L. A.) ([2]) :



$$M \rightleftharpoons M^{+} + e^{-} \quad (K_1),$$



$$M \rightleftharpoons \frac{1}{2} M_2 \quad (K_2).$$

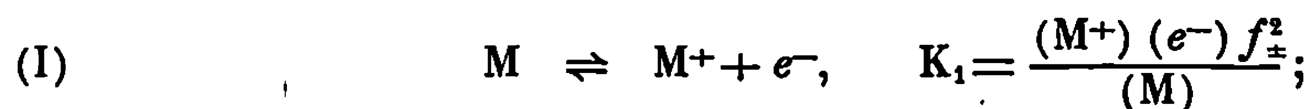
Les couples de constantes K_1, K_2 ont été calculés vers — 35°C pour le sodium à partir de mesures assez précises de conductance ([3]) et pour le potassium à partir de mesures moins précises de susceptibilité magnétique ([4]). Ces deux couples de constantes ont été trouvés fort différents, alors que les susceptibilités magnétiques ([4]) d'une part, les conductances ([5]) d'autre part, étaient à peu près identiques pour le sodium et pour le potassium vers — 35°C.

Nous avons recalculé le couple de constantes pour le potassium à partir des données antérieures; nous n'avons pas retrouvé les valeurs affirmées par les auteurs précédents. Les valeurs que nous trouvons sont beaucoup plus proches de celles du sodium.

Nous avons effectué des premières mesures magnétiques sur le sodium; les susceptibilités trouvées laissent prévoir une différence significative entre les comportements magnétiques du sodium et du potassium. Les équilibres B. L. A. ne seraient donc pas sujets à critique.

1. Les équilibres B. L. A. — En solution infiniment diluée dans l'ammoniac liquide, les métaux alcalins se dissocient entièrement en ions M^+ solvatés et en électrons solvatés. Quand la concentration augmente, la conductivité équivalente diminue fortement; ceci indique une interaction entre les espèces chargées, avec formation d'une espèce neutre non conductrice. La solution, qui contient des électrons et une espèce associée

possédant un électron non apparié, est donc paramagnétique. La susceptibilité magnétique molaire atteint à dilution infinie la valeur correspondant à une mole d'électrons libres. Lorsque la concentration augmente, la susceptibilité molaire diminue; il faut donc admettre une interaction entre des espèces paramagnétiques pour produire une nouvelle espèce diamagnétique. Ces deux propriétés peuvent être interprétées qualitativement par deux équilibres présentés par B. L. A.



$$\text{(I)} \qquad M \rightleftharpoons M^{+} + e^{-}, \qquad K_1 = \frac{(M^{+})\,(e^{-})\,f_{\pm}^{2}}{(M)};$$



$$\text{(II)} \qquad M \rightleftharpoons \frac{1}{2} M_2, \qquad K_2 = \frac{(M_2)^{\frac{1}{2}}}{(M)}.$$

De ce modèle, nous ne retiendrons que la partie phénoménologique, sans faire aucune hypothèse sur la nature des espèces considérées.

2. Calculs des couples de constantes. — Sur la base de ce modèle, B. L. A. ont calculé les constantes d'équilibre pour les solutions de potassium à partir des mesures de résonance paramagnétique de Hutchison et Pastor ([4]). En supposant le coefficient d'activité égal à l'unité, on déduit des formules (I) et (II) l'équation suivante :

$$\text{(III)} \qquad \frac{N_p}{(M_2)^{\frac{1}{4}}} = \frac{1}{K_2}(M_2)^{\frac{1}{4}} + \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{1}{2}},$$

où

$$M_2 = \frac{C - N_p}{2} \qquad \text{et} \qquad N_p = (M) + (e^{-}) = \chi_p \frac{kT}{N_0 \beta^2},$$

(C) étant la concentration globale, (N_p) la concentration en espèces paramagnétiques, χ_p la susceptibilité magnétique, β le magnéton de Bohr, k la constante de Boltzman, N_0 le nombre d'Avogadro). La relation (III) est linéaire, et permet d'obtenir graphiquement les constantes K_1 et K_2. Pour — 33°C, B. L. A. ont donné les valeurs suivantes : $K_1 = 0{,}03$, $K_2 = 99$.

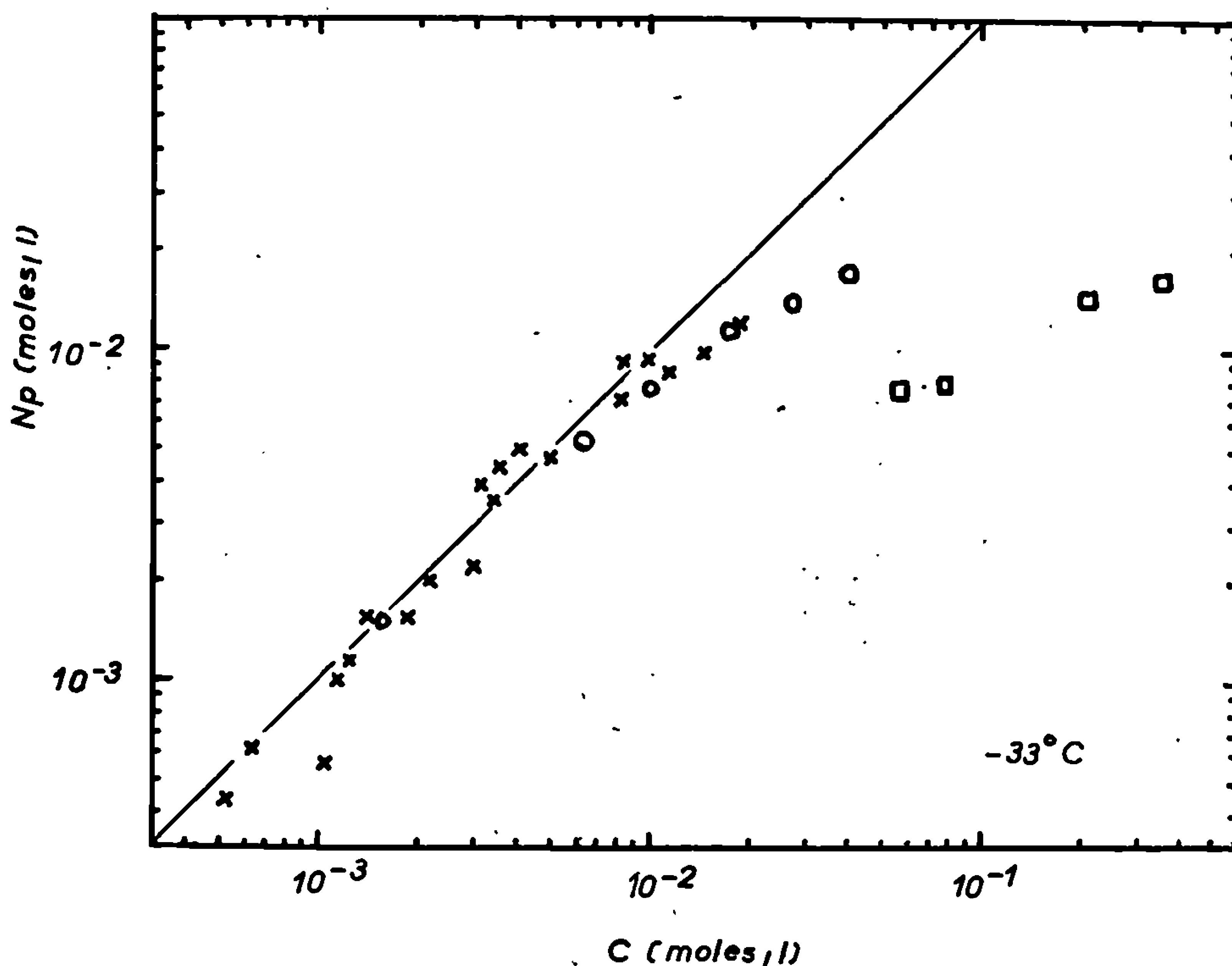
Evers et Frank ([2]) ont supposé que les solutions diluées métal-ammoniac se comportent comme de véritables électrolytes. En utilisant les données expérimentales de Kraus ([5]) pour les solutions de sodium, les auteurs ont calculé les constantes des équilibres B. L. A. pour — 34°C :

$$K_1 = (7{,}23 \pm 0{,}50)\,.\,10^{-3}, \qquad K_2 = 27{,}03 \pm 2{,}40.$$

A — 34°C, les solutions diluées de sodium et de potassium ont sensiblement la même conductivité. Les mesures de susceptibilité magnétique de Hutchison et Pastor pour les solutions de potassium couvrent une zone de concentration allant de 0,01 à 0,8 M. Dans le même article, les auteurs donnent la susceptibilité de quelques solutions de sodium comprises entre 0,06 et 0,3 M. A — 33°C, les solutions de sodium et de potassium auraient même susceptibilité. Les couples de constantes devraient donc être les mêmes pour les deux métaux; or, on les trouve nettement diffé-

rentes. Ceci a amené plusieurs auteurs [6] à proposer d'autres équilibres que ceux de B. L. A. pour interpréter les propriétés des solutions diluées de métal dans l'ammoniac.

Les résultats expérimentaux de Hutchison sont très dispersés. Nous avons refait le calcul de B. L. A. en vue d'estimer la zone d'erreur et de voir si les constantes d'Evers tombaient dans cette zone. Les paramètres de l'équation (III) ont été calculés par la méthode des moindres carrés en minimisant le carré des erreurs suivant chacun des axes de coordonnées,



Concentration en espèces paramagnétiques
en fonction de la concentration totale en sodium (échelles logarithmiques).
□ données de Hutchison; × nos mesures;
○ valeurs calculées d'après les constantes d'Evers.

car les deux variables sont entachées d'erreurs. On obtient ainsi deux couples de constantes dont on prend la valeur moyenne. La zone d'erreur ainsi obtenue est vraisemblablement majorée. Le calcul nous a donné

$$K_1 = (5,7 \pm 1,2).10^{-3} \quad \text{et} \quad K_2 = 39 \pm 3.$$

Ces chiffres sont très différents de ceux de B. L. A., et nous ne voyons pas d'où peut provenir un tel écart. Par contre, ces constantes calculées pour le potassium sont du même ordre de grandeur que les constantes du sodium, mais leur différence reste sans doute significative.

3. Susceptibilité magnétique des solutions de sodium [7]. — Nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique pour des solutions

diluées de sodium. Les premiers résultats à — 33°C sont en contradiction avec les données de Hutchison. Les deux gammes de concentration ne se recouvrent pas, mais l'on voit nettement sur la figure que les résultats des deux séries sont incompatibles. Nous avons également porté sur la figure la concentration en espèces paramagnétiques calculée à partir des constantes K_1 et K_2 données par Evers pour le sodium à — 34°C. Ces valeurs recouvrent bien les résultats que nous avons obtenus. Ces premières mesures indiquent que les solutions sodium-ammoniac sont moins associées que les solutions de potassium. Dans ce cas, la constante K_2 du sodium doit être inférieure à celle du potassium. A — 34°C, les valeurs de K_2, 27 pour le sodium et 39 pour le potassium divergent dans le bon sens.

Conclusion. — Sous réserve de résultats expérimentaux plus complets, la conductivité et la susceptibilité magnétique des solutions diluées de sodium et de potassium dans l'ammoniac liquide peuvent s'interpréter par les équilibres B. L. A. en adoptant pour constantes d'équilibre, à — 34°C, les valeurs suivantes :

pour Na :

$$K_1 = (7,23 \pm 0,50).10^{-3}, \qquad K_2 = 27,03 \pm 2,40;$$

pour K :

$$K_1 = (5,7 \pm 1,2).10^{-3}, \qquad K_2 = 39 \pm 3.$$

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) Boursier du C. E. A.

(2) E. C. Becker, R. H. Lindquist et B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 971-975.

(3) E. C. Evers et P. W. Frank, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 61-64.

(4) C. A. Hutchison et R. C. Pastor, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1959-1971.

(5) C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 749-770.

(6) E. Arnold et A. Patterson, dans *Solutions Métal-Ammoniac*, édité par G. Lepoutre et M. J. Sienko, distribué par Benjamin Inc., New York, 1964.

(7) Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de l'Université de Leicester (professeur M. C. R. Symons).

(*Laboratoire des Métaux alcalins dans* NH_3 *liquide,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté libre des Sciences et Hautes Études Industrielles,
13, *rue de Toul,* 59-*Lille, Nord.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Changement de régime réactionnel dans l'oxydation du nickel pulvérulent sous très faible pression d'oxygène.* Note (*) de MM. **Philippe Dufour, Bernard de Rosa** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Georges Champetier.

Lorsque le rapport surface/masse du métal est suffisamment élevé, le régime parabolique d'oxydation du nickel se transforme, par abaissement de la pression d'oxygène, en un régime sigmoïde caractéristique d'une germination lente de l'oxyde.

Nous avons montré précédemment que, si l'on abaisse suffisamment la pression d'oxygène, le régime d'oxydation de grains de tungstène de grande finesse devient sigmoïde [(1), (2)]; on en déduit que la germination tridimensionnelle des cristallites d'oxyde, probablement à partir d'un film primaire amorphe, se trouve ralentie et que leur croissance peut même s'arrêter, par défaut de métal avant que ne se constitue une couche continue et protectrice (3); l'évolution des caractéristiques cinétiques dans cette transformation de deuxième espèce selon P. Barret (4) nous avait suggéré que les phénomènes constituant la fixation de l'oxygène et la diffusion superficielle des partenaires aux limites des phases étaient régulateurs sans que soit exclue la possibilité d'une intervention partielle de phénomènes d'évaporation-condensation aux températures les plus hautes.

La présente Note a pour but de rapporter les premiers résultats obtenus en oxydant sous faible pression d'oxygène ($10\text{-}1.10^{-3}$ torr) des échantillons de nickel pulvérulent.

Le problème de l'oxydation de ce métal en protoxyde à haute température et sous très faible pression est particulièrement complexe lorsque la masse métallique est limitée par une grande surface; en effet, nous avons constaté qu'au-dessus de 700°C un échantillon d'oxyde NiO (pureté : 99,99 %; surface B. E. T. : $0{,}27\,m^2.g^{-1}$; taille des grains : $\sim 5\,\mu$) peut donner naissance à du nickel si la pression est inférieure à 1.10^{-4} torr; au cours de cette réaction imprévisible (pression d'équilibre P_{O_2} de l'ordre de 1.10^{-12} torr à 720°C) on décèle le métal par analyse radiocristallographique.

Bien que ces résultats signalés aussi par d'autres auteurs dépendent pour beaucoup de l'état de surface de l'oxyde et de sa composition [(5), (6), (7)], il paraît difficile que l'oxyde NiO puisse croître à une température supérieure à 700°C lorsqu'on fait régner dans la thermobalance une pression d'oxygène inférieure à 1.10^{-4} torr; c'est effectivement ce que nous observons dans l'expérience suivante :

a. On réduit l'oxyde NiO par l'hydrogène ($P_{H_2} = 20$ torr) à $t = 280$°C; la réduction est parachevée par élévation de la température jusqu'à 700°C,

puis l'hydrogène est évacué; cette dernière opération peut provoquer l'agglomération partielle des particules métalliques dont la taille est de l'ordre de quelques microns; néanmoins, dans nos conditions opératoires (échantillon de 2 mg très dispersé sur un plateau de superficie voisine de 4 cm^2), le collage de grains de nickel formés à partir de grains d'oxyde différents est peu probable.

b. Le nickel ainsi réduit est partiellement oxydé sous $P_{O_2} = 1.10^{-3}$ torr, puis on ferme la microfuite d'entrée de l'oxygène pour abaisser la pression à une valeur de 1.10^{-5} torr; on constate alors un départ d'oxygène de

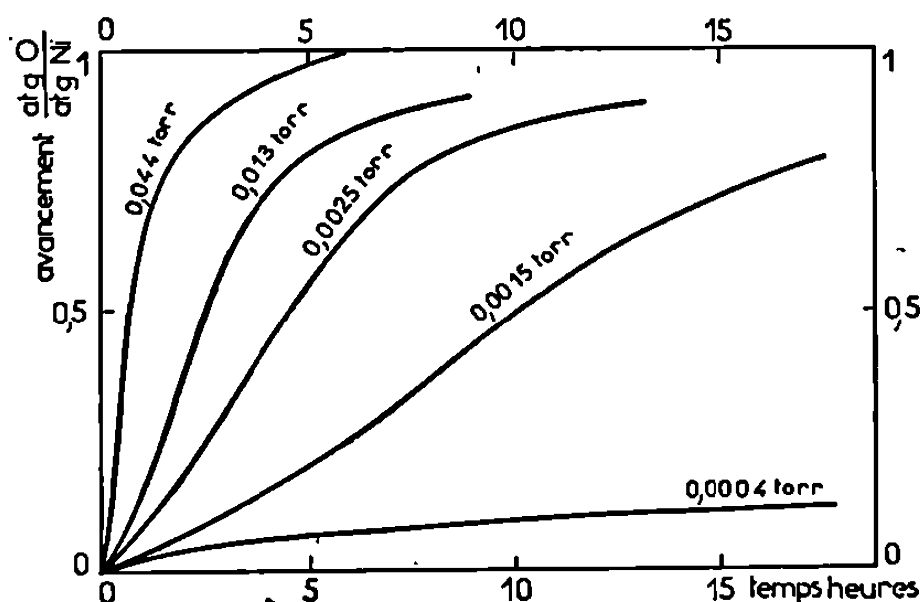


Fig. 1. — $t = 720°C$.

l'échantillon à faible vitesse (0,2 at-g d'oxygène par atome-gramme de nickel en 12 h); si la pression d'oxygène initiale est rétablie, l'oxydation reprend.

Le problème se pose néanmoins de savoir si l'apparition de métal sous très faible pression n'est pas due à l'action réductrice de vapeurs organiques présentes sous basse pression dans l'enceinte réactionnelle; l'importance de ce facteur mise en évidence dans diverses réactions (par exemple [(8), (9)]) serait d'autant plus grande que la valeur de la pression et le poids de l'échantillon seraient plus faibles; pourtant quelques expériences réalisées en isolant l'enceinte réactionnelle du reste de l'appareillage par une gaine refroidie à la température de l'azote liquide semblent indiquer qu'il s'agit bien dans notre cas expérimental d'une véritable décomposition.

Étude de l'oxydation proprement dite. — Elle est effectuée à partir d'échantillons de 2 mg préparés *in situ* par réduction du protoxyde ($t = 280°C$; $P_{H_2} = 20$ torr); on élève alors la température jusqu'à la valeur choisie pour l'oxydation (de 350 à 750°C), puis l'hydrogène est évacué et l'oxygène introduit; l'ensemble de ces opérations s'effectue selon un protocole expérimental soigneusement reproduit d'une expérience à l'autre; notons pourtant que la possibilité de frittage donc le rapport surface/masse de particules de métal issues d'un même microcristallite d'oxyde sera fortement influencée par la valeur de la température choisie pour l'oxydation.

Les premiers résultats de cette étude sont les suivants :

1° Quelle que soit la valeur de la pression, le seul oxyde décelé est NiO; il cristallise dès le début de la réaction (exemple : 0,05 at-g d'oxygène fixé par atome-gramme de nickel à 720°C sous $P_{O_2} = 1 . 10^{-3}$ torr).

2° Bien que leur reproductibilité soit assez mauvaise, ces expériences montrent facilement la modification du régime réactionnel; sous $P_{O_2} = 10$ torr, la marche de la réaction est parabolique mais elle peut être perturbée initialement, aux températures les plus hautes, probablement par l'existence de surtempératures; au contraire, sous les pressions les

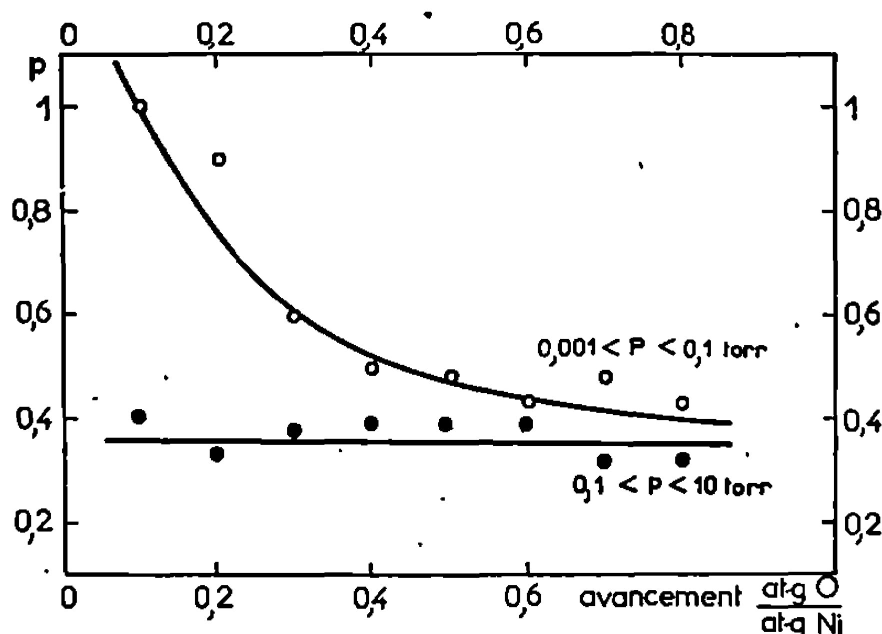


Fig. 2.

plus faibles apparaît le régime sigmoïde caractéristique de la germination lente de l'oxyde (*fig.* 1).

3° Par suite de la difficulté d'obtenir un échantillon de nickel présentant un rapport surface/masse élevé, nous n'avons pas réussi à déterminer les constantes cinétiques propres à ce régime sigmoïde; toutefois, nous avons remarqué que l'influence de la pression se différenciait très nettement, à 720°C par exemple, pour les courbes à allure parabolique ($P > 1 . 10^{-1}$ torr) et pour celles d'allure sigmoïde ($P < 1 . 10^{-1}$ torr); dans une représentation $V_\xi = K_{(T,\xi)} P^p_{O_2}$, l'exposant p est indépendant du degré d'avancement ξ dans le premier cas; il en est tout autrement dans le second (*fig.* 2); notons que la valeur obtenue en régime parabolique ($p \sim 0,4$) est à rapprocher de celle donnée récemment par L. Berry et J. Païdassi dans le cas du métal compact oxydé à plus haute température, il est vrai ([10]).

4° L'observation à l'aide du microscope électronique à balayage montre qu'aux très faibles pressions, l'oxyde apparaît sur la surface d'un grain sous la forme de petits cristaux distincts peu nombreux initialement (*fig.* 3) s'agglomérant en une couche compacte à l'aspect granuleux en fin de réaction (*fig.* 4).

L'ensemble de ces données expérimentales met en évidence la germination-croissance des cristallites d'oxyde conduisant lentement à la création d'un interface continu et d'une couche protectrice à travers laquelle les



Fig. 3.

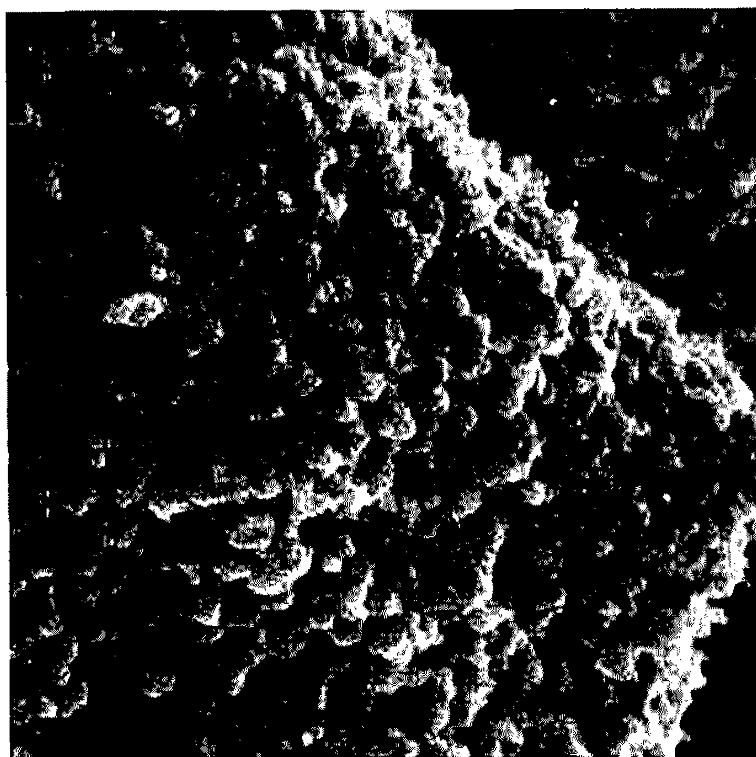


Fig. 4.

Fig. 3. — $P_{O_2} = 1,5.10^{-3}$ torr; $t = 720°C$. 20 mn de réaction; G ∼ 11000.

Fig. 4. — $P_{O_2} = 1,3.10^{-3}$ torr; $t = 720°C$; 20 h de réaction; G ∼ 4 500.

partenaires doivent nécessairement diffuser pour faire progresser la réaction; il s'agirait donc d'un régime intermédiaire entre les régimes parabolique et sigmoïde purs (³); à partir de métal présentant un rapport surface/masse beaucoup plus élevé, nous pensons pouvoir caractériser le régime sigmoïde pur traduisant la seule germination-croissance, le métal étant consommé avant qu'un interface continu ne se soit constitué.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(¹) L. C. Dufour et P. Dufour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 409.
(²) P. Dufour et L. C. Dufour, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 384.
(³) L. C. Dufour et P. Dufour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3161.
(⁴) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.
(⁵) S. Teichner et J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1954, p. 961.
(⁶) T. Imoto, Y. Harano et Y. Nischi, *J. Chem. Soc. Japan*, 86, 1965, p. 694.
(⁷) F. P. Larkins et P. J. Fensham, *Nature*, 215, 1967, p. 1268.
(⁸) R. Frety, J. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1451.
(⁹) B. de Rosa et L. C. Dufour, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 431.
(¹⁰) L. Berry et J. Païdassi, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 129.

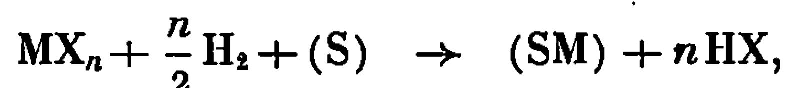
(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides
associé au C.N.R.S., 6, *boulevard Gabriel*,
21-*Dijon, Côte-d'Or.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Élaboration par dépôt en phase gazeuse d'un catalyseur pour électrode à hydrogène.* Note (*) de MM. **Ghislain Begin** et **Georges Feuillade**, présentée par M. Georges Champetier.

La technique de dépôt en phase gazeuse (chemical vapor deposition) permet d'obtenir une grande dispersion du catalyseur sur des poudres conductrices maintenues mécaniquement en lit fluidisé. Le procédé est décrit et appliqué au cas des oxydes de tungstène. On indique les performances du catalyseur oxyde en électrode à hydrogène acide en fonction de la quantité de tungstène déposée et l'on suggère une extension de la méthode dans tous les cas où les conditions de poids, de conductivité ou de prix s'imposent.

1. Introduction. — On a montré précédemment (1) que l'oxyde WO_2 constituait un excellent catalyseur d'oxydation de l'hydrogène en milieu acide. Cependant, pour l'utiliser efficacement dans une électrode de pile à combustible, on doit pouvoir le disperser sur un support pulvérulent conducteur, stable en milieu acide, généralement constitué par un charbon. La technique principalement utilisée consiste à imprégner le support à l'aide d'une solution de tungstate et à décomposer thermiquement ce dernier. Dans ce cas, la dispersion du catalyseur dépend de la morphologie du sel précipité sur le support pendant l'évaporation du solvant. On obtient ainsi des agglomérats de sels plus ou moins bien dispersés. Pour accroître cette dispersion du catalyseur sur le support conducteur, nous avons donc utilisé une technique de déposition en phase vapeur (« vapor plating ») qui paraît être, *a priori*, une solution économique et efficace au problème de l'activation des poudres.

2. Principes. — La principale réaction qui apparaît dans le procédé de « vapor plating » par réduction d'une vapeur d'halogénure métallique sur un support chauffé, en présence d'hydrogène, est de la forme



$$MX_n + \frac{n}{2} H_2 + (S) \rightarrow (SM) + n HX,$$

où X est l'halogène, M le métal et (S) le support.

La cinétique d'une telle réaction est conditionnée, en première analyse, par les pressions partielles, p_{H_2}, p_{MX_n} et p_{HX}. Cependant, la nature et la température locale du support (S) influencent aussi la cinétique. En effet, le phénomène global de « vapor plating » est assimilable à la croissance d'une phase solide au cours d'une réaction chimique à l'interface vapeur/substrat (2). La configuration dynamique d'un tel système est mal définie et la cinétique globale dépend finalement, en plus des paramètres thermodynamiques (pressions partielles et températures), d'un certain nombre de facteurs pratiques imposés par un contexte technologique particulier (géométrie de l'installation, débit de gaz vecteur et d'halogénure, pression totale).

3. Conditions pratiques de réalisation et description du système. — L'activation d'un substrat conducteur généralement pulvérulent, nécessite le renouvellement continu de la surface du support à l'intérieur de la chambre de réaction. Cette condition ne peut être remplie efficacement qu'en créant un lit fluidisé, ce qui nous impose d'opérer à des pressions voisines de la pression atmosphérique, en présence d'un gaz vecteur neutre, dense et de grande viscosité. Nous avons donc été conduits à adopter le système illustré par la figure 1 et décrit ci-après. Un mélange d'argon hydrogéné est obtenu à l'aide des vannes (V) et mesuré par les

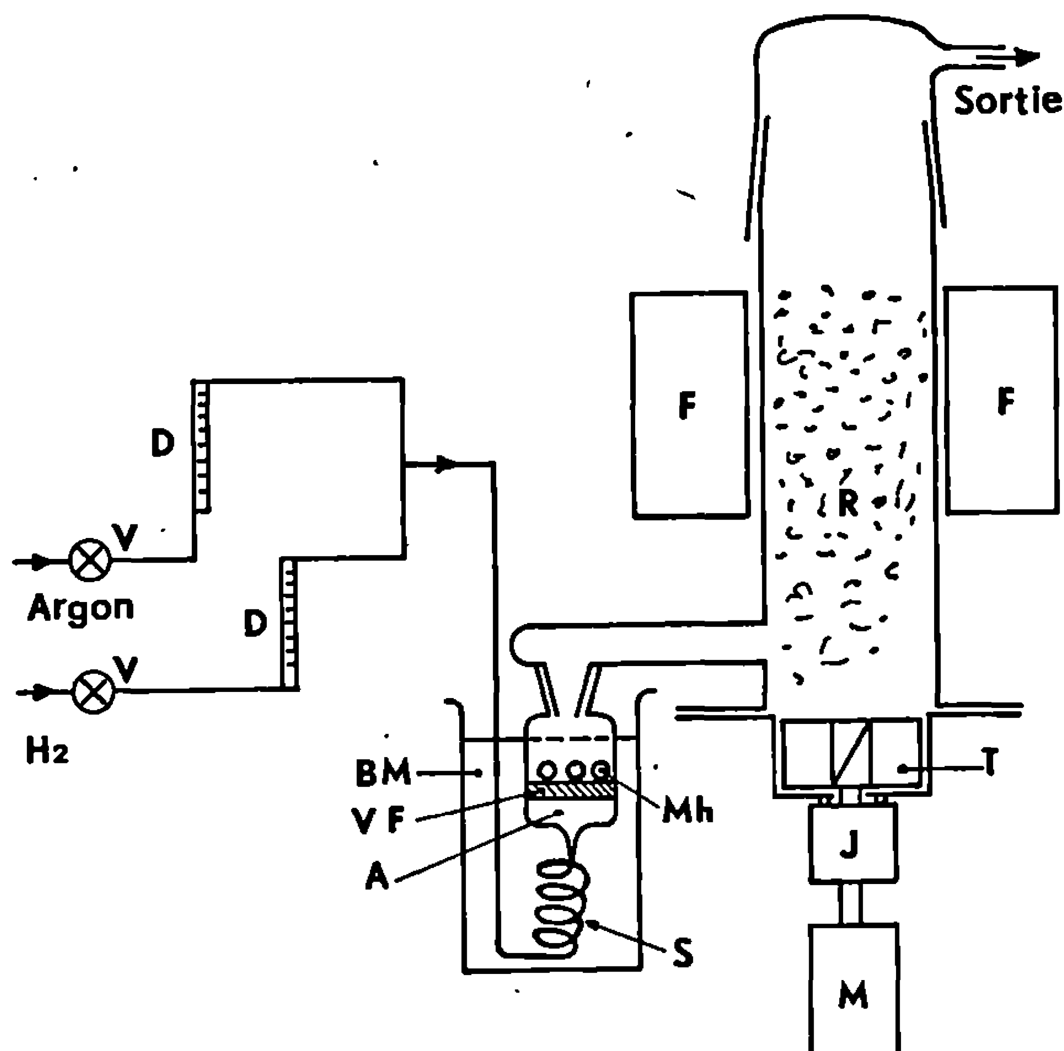


Fig. 1.

débitmètres (D). Il est introduit dans le générateur de vapeurs d'halogénure en passant par un serpentin de préchauffage (S) plongé dans un bain-marie (BM). Le générateur est constitué par une ampoule de filtration (A) dont la plaque de verre fritté (VF) sert de support à l'halogénure. Le mélange d'argon hydrogéné, dont la composition et le débit dépendent de la nature de la réaction, entraîne les vapeurs d'halogénure vers la chambre de réaction (R). Le passage du générateur à la chambre (R) est maintenu à la température du générateur par un ruban chauffant. La chambre (R), en quartz, repose sur une platine d'inox qui supporte une turbine (T) mue par le moteur (M) par l'intermédiaire du joint rotatif étanche (J). La rotation rapide de la turbine maintient la poudre en lit fluidisé au niveau du four (F) pendant la durée du dépôt. Le four (F) et le générateur sont thermostatés.

4. Application au tungstène et résultats. — En raison de l'intérêt des oxydes de tungstène [1] comme catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène

en milieu acide, nos premiers essais ont porté sur le dépôt de tungstène obtenu par décomposition de WCl_6 sur une variété de charbon d'acétylène (Lannemezan).

Dans ce cas, avec l'installation décrite précédemment, nous avons constaté, conformément aux résultats de Mechalchick et coll. (3), qu'à des températures de réaction comprises entre 550 et 600°C, les quantités de tungstène déposées sont maximales et varient peu avec la température

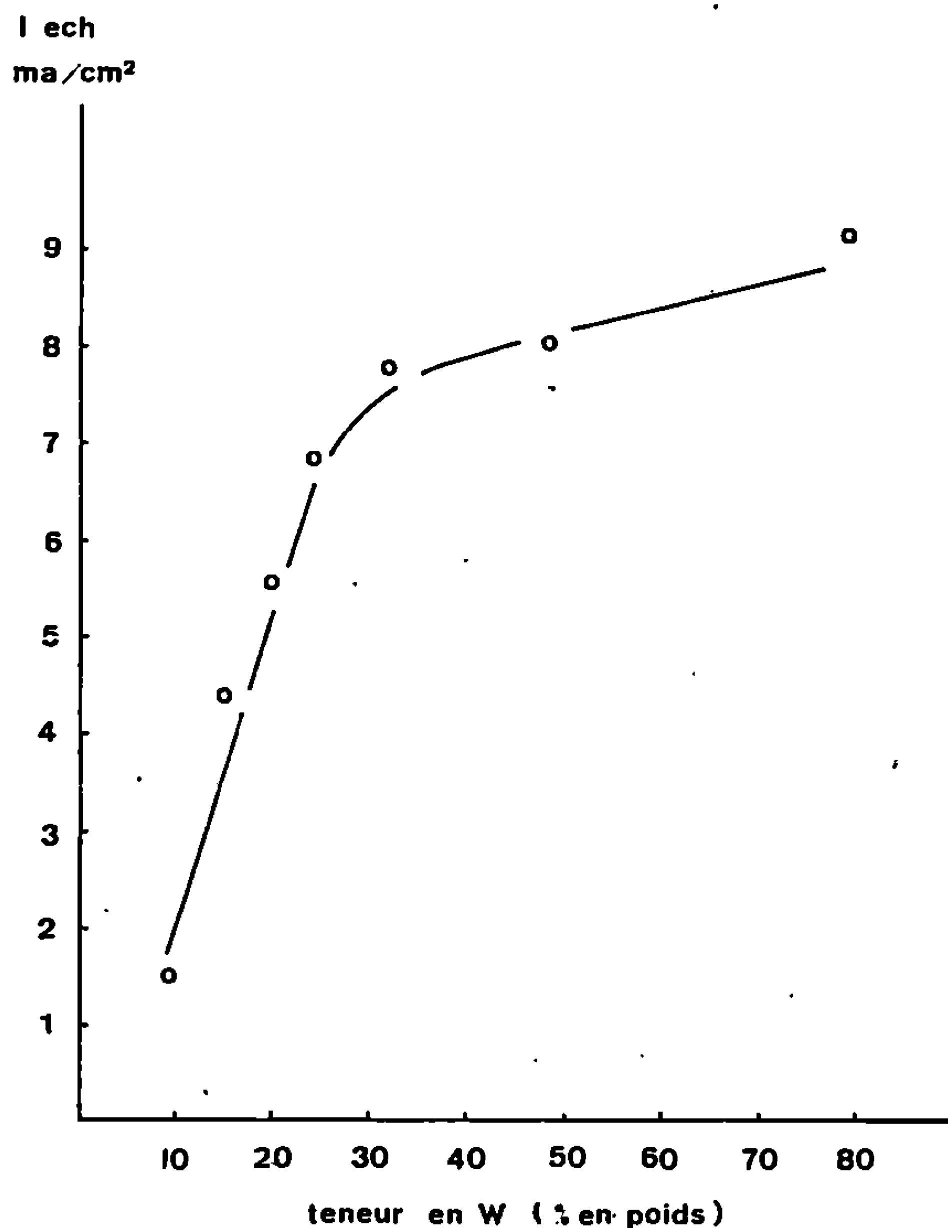


Fig. 2.

de réaction. Cette zone de température nous a donc paru favorable pour préparer systématiquement les poudres actives. Des contraintes pratiques (température d'ébullition et tension de vapeur du liquide du bain-marie) nous ont conduits à maintenir la température du générateur à 200°C. Un mélange d'argon hydrogéné à 50 % est utilisé sous un débit de 6 l/mn. Des mélanges à teneur variable s'obtiennent par variation du rapport des masses initiales WCl_6/C. A titre d'exemple, un rapport WCl_6/C égal à 5/7, produit une poudre contenant 30 % de tungstène.

Les poudres, dont la teneur en tungstène varie entre 10 et 80 %, sont ensuite soumises au cycle thermique suivant : elles subissent un premier chauffage à 400°C, dans l'air, pendant 1 h, ce qui permet d'obtenir des mélanges $C + WO_3$. Une réduction à 600°C dans l'hydrogène, pendant 1 h, produit ensuite le mélange actif $C + WO_2$. Cette opération peut aussi être effectuée en un seul stade, en oxydant directement le tungstène,

à 700°, dans une atmosphère constituée, à parties égales, d'hydrogène et de vapeur d'eau.

Nous avons mesuré l'activité de ces poudres, en tant que catalyseur de l'oxydation électrochimique de l'hydrogène, par des essais potentiodynamiques dont le principe a déjà été décrit ([1]). Nous avons porté sur la figure 2 le courant d'échange $\mathcal{J}_{\text{éch}}$ de la réaction $H \rightarrow H^{+} + e^{-}$ (déduit des pentes à l'origine des cycles potentiodynamiques), en fonction de la teneur en tungstène des poudres. On constate d'abord une augmentation linéaire de $\mathcal{J}_{\text{éch}}$ avec la teneur pondérale en tungstène jusqu'à 25 % environ. Au-delà, le courant d'échange semble tendre rapidement vers une valeur limite de 9 mA/cm². L'allure de cette courbe peut s'expliquer par un recouvrement graduel de la surface du support, la saturation étant atteinte pour une teneur pondérale voisine de 50 %. A ce moment, l'épaisseur de la couche de tungstène serait d'environ 2,5 Å (en prenant 20 g/cm³ pour la densité du tungstène et 100 m²/g pour la surface spécifique du charbon). L'hypothèse d'un recouvrement par une couche monoatomique, bien que fort discutable sur le plan fondamental, semble cependant conforme aux résultats globaux d'activité. Par ailleurs, indépendamment de toute hypothèse sur la structure du dépôt, ces résultats démontrent clairement qu'une très faible proportion de catalyseur (de l'ordre de 1 % en volume) suffit à activer convenablement une électrode à hydrogène.

5. Conclusions. — De cette étude exploratoire, nous avons pu tirer un certain nombre de conclusions pratiques intéressantes :

1° Les techniques de dépôt en phase vapeur peuvent être avantageusement employées comme moyen de dispersion d'un catalyseur sur un support conducteur pulvérulent. Le dépôt direct d'oxyde ne paraît pas impossible, mais est inutile dans le cas présent.

2° En opérant à la pression atmosphérique, on peut utiliser efficacement un moyen mécanique (turbine) pour former le lit fluidisé, surtout si l'on dispose d'un gaz vecteur dense et de grande viscosité (argon).

3° La technique de dépôt de couches minces par « vapor plating » semble intéressante dans tous les cas où le catalyseur est peu conducteur, lourd ou onéreux.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

([1]) G. Feuillade, J. Bouet, B. Chenaux et G. Begin, *Entropie*, n° 23, septembre-octobre 1968, p. 25.

([2]) J. M. Blocher Jr, *Proceedings of the Conferenee C. V. D. of Refractory Metals Alloys and Compounds*, Gatlinburg, Tennessee, 12-14 septembre 1967, edited by A. C. Schaffhauser.

([3]) E. J. Mechalchick et M. B. Mac Dennis, *Electrochemical technology*, janvier-février 1968, p. 66.

(*Laboratoire de Marcoussis,*
Centre de Recherches de la C. G. E.,
Division des générateurs électrochimiques,
route de Nozay,
91-*Marcoussis, Essonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du silicium sur la résistance à la corrosion intergranulaire, dans des milieux très oxydants, d'aciers inoxydables austénitiques chrome-nickel.* Note (*) de MM. **André Desestret**, **Michel Froment** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Jean Wyart.

Le relevé potentiostatique des courbes courant-tension et les mesures de pertes en poids montrent que le silicium n'a pas d'influence sur la réaction cathodique mais accélère la vitesse de dissolution anodique des aciers. La corrosion intergranulaire des aciers contenant moins de 2 % de silicium serait due à une différence de concentration du silicium entre les joints et le centre des grains.

Les aciers inoxydables austénitiques au chrome et au nickel peuvent subir une forte corrosion intergranulaire dans certaines solutions acides, même s'ils sont parfaitement exempts de toute précipitation intergranulaire ([1]). Les conditions physicochimiques causant ce type de corrosion ont été étudiées en détail par divers chercheurs. Ces conditions correspondent en général à un comportement transpassif de l'acier obtenu soit par son immersion dans des solutions très oxydantes soit par son maintien à des tensions anodiques élevées, dans des solutions acides.

La composition de l'acier et en particulier sa teneur en silicium joue également un rôle important [([1]), ([2])] : jusqu'à une teneur de 1 %, le silicium favorise la corrosion intergranulaire, pour l'inhiber ensuite, si bien qu'elle disparaît pour des teneurs supérieures à 2 %. Un tel comportement peut s'expliquer en supposant deux influences contraires du silicium sur les processus électrochimiques élémentaires de la corrosion : d'une part l'accélération du processus anodique de dissolution, d'autre part le freinage du processus de réduction de l'ion oxydant (chromate, vanadate, etc.). En effet, le premier phénomène était déjà connu ([3]) et le relevé des courbes potentiocinétiques, dans des solutions d'acide nitrique semble mettre en évidence un certain effet inhibiteur de teneurs élevées en silicium, sur le processus cathodique de réduction des ions NO_3^- et $Cr_2O_7^{2-}$ [([2]), ([4])]. Or, dans un travail récent, J. S. Armijo et B. E. Wilde ([5]) concluent à un effet limité du silicium sur la vitesse de dissolution anodique et à une inhibition notable de la réaction cathodique lorsque la teneur en silicium atteint 4 %. Nous avons cependant voulu préciser ce point au moyen d'essais potentiostatiques de très longue durée car la reproductibilité des courbes potentiocinétiques n'est pas bonne, celles-ci étant assez fortement modifiées par des polarisations préalables qui agissent vraisemblablement sur l'état physicochimique de la surface ([6]).

Les essais ont été effectués sur les aciers suivants :

	C.	Mn.	Si.	Cr.	Ni.
Acier 1.........	0,013	0,19	0,06	15,9	13,9
» 2.........	0,008	0,23	0,94	16,4	13,8
» 3.........	0,012	0,24	1,99	16,5	13,9
» 4.........	0,021	0,25	4,35	16,4	14,8

Les échantillons ont été étudiés après traitement de mise en solution à 1150°C pendant 20 mn et refroidissement rapide; la structure était ainsi entièrement austénitique. Les relevés potentiostatiques ont été effectués dans les milieux suivants, à l'ébullition : H_2SO_4 5 N; HNO_3 5 N; HNO_3 5 N + 2 g/l CrO_3.

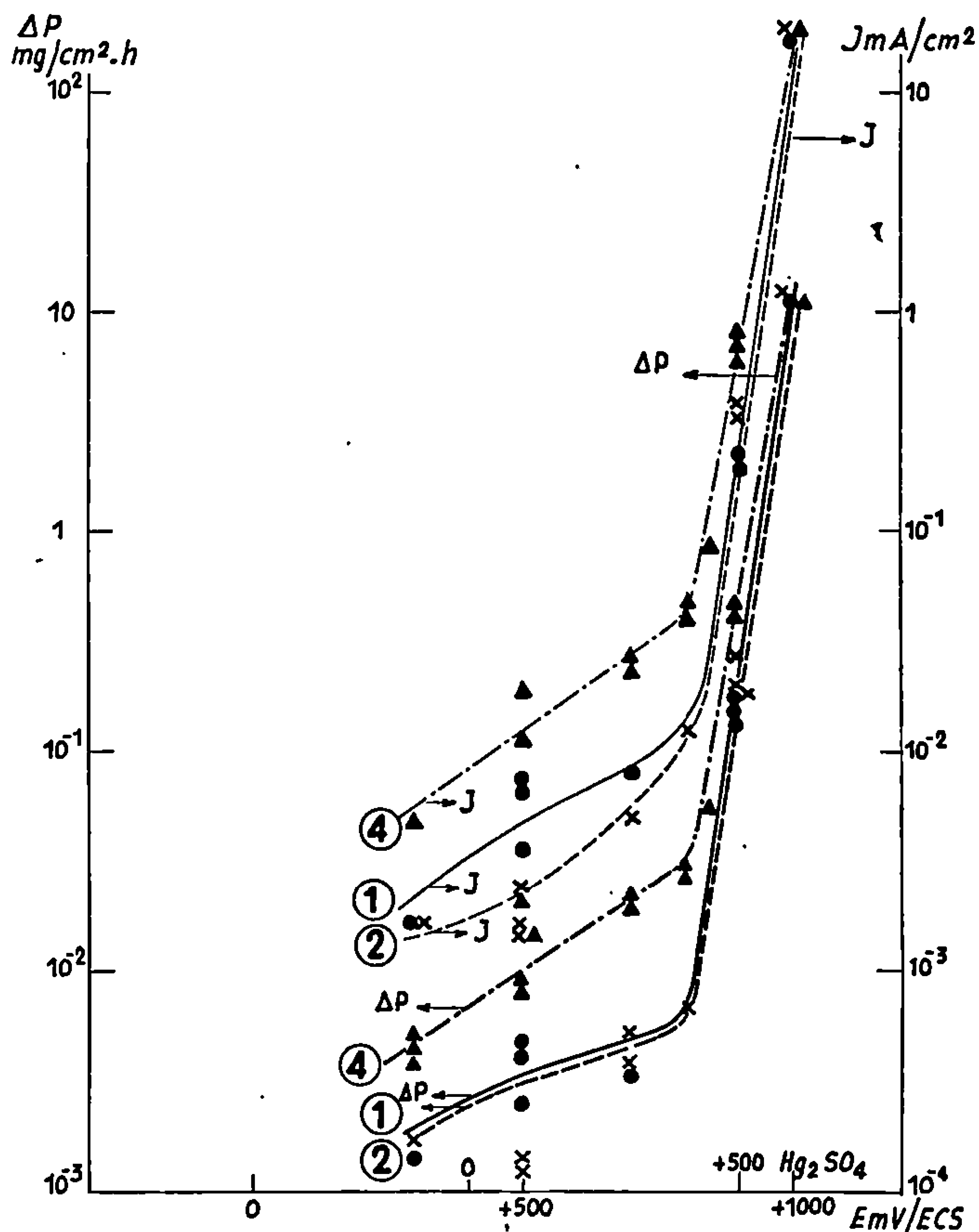


Fig. 1. — Évolution de la densité de courant totale anodique J et de la vitesse de dissolution anodique ΔP d'aciers à teneur variable en silicium en fonction de la tension E; électrolyte : H_2SO_4 5 N à l'ébullition. (●) Acier 1, Si 0,06 %; (×) Acier 2, Si 0,94 %; (▲) Acier 4, Si 4,35 %.

Ces essais ont duré plusieurs centaines d'heures dans le cas d'une vitesse de dissolution faible et de 1 à 10 h lorsque la dissolution était rapide. Nous avons enregistré les variations du courant de polarisation et mesuré la perte en poids de l'échantillon.

Dans le cas de la solution H_2SO_4 5 N, la figure 1 met bien en évidence une accélération de la vitesse de dissolution, dans les domaines passif et transpassif, lorsque la teneur en silicium augmente.

Dans la solution HNO_3 5 N, nous avons obtenu un résultat analogue et ceci concorde bien avec le résultat déjà connu de l'effet néfaste du sili-

cium sur la résistance des aciers inoxydables en milieu nitrique. Par contre, les valeurs du courant partiel cathodique sont très analogues; celui-ci est calculé à partir de la relation algébrique : $I_{total} = I_{an} + I_{cath}$, I_{total} étant le courant de polarisation mesuré et I_{an} le courant partiel anodique correspondant à la dissolution. Le calcul montre alors que les valeurs de I_{cath} sont très voisines quelle que soit la composition de l'acier [6].

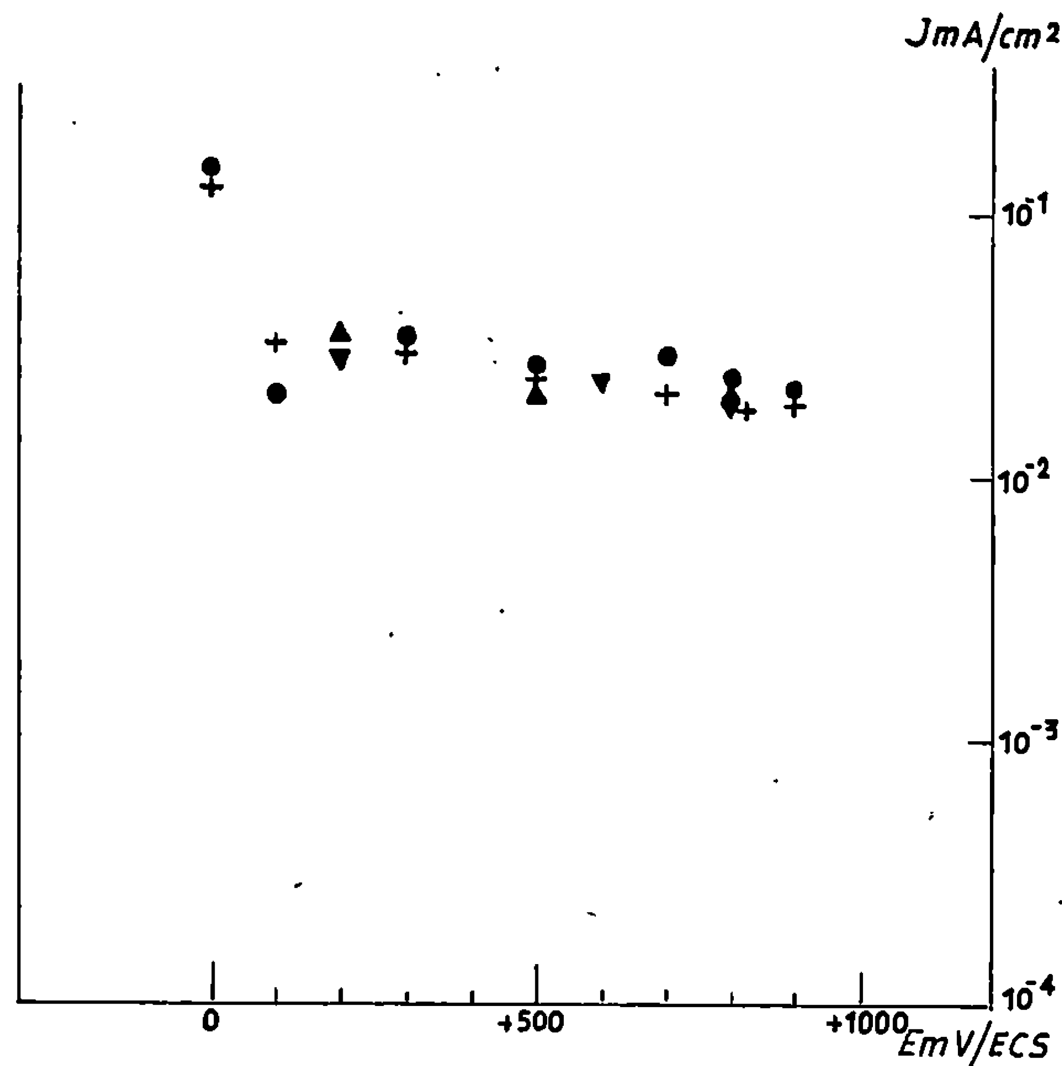


Fig. 2. — Évolution de la densité de courant totale cathodique J d'aciers à teneur variable en silicium en fonction de la tension E; milieu d'attaque : HNO_3 5 N + CrO_3 2 g/l à l'ébullition. (▼) Acier 1, Si 0,06 %; (●) Acier 2, Si 0,94 %; (▲) Acier 3, Si 1,99 %; (+) Acier 4, Si 4,35 %.

Dans le cas de la solution HNO_3 5 N + 2 g/lCrO_3, la vitesse de dissolution, et donc le courant anodique, sont très faibles pour tous les aciers jusqu'à + 800 mV/E. C. S. Ensuite, l'acier à 4 % de silicium est plus fortement attaqué que l'acier à 1 %. Ainsi à + 950 mV/E. C. S., la vitesse de dissolution anodique de l'acier 4 (4,35 % Si) est 10 fois plus forte que celle de l'acier 2 (0,94 % Si). Cependant, la figure 2 montre que le courant cathodique est du même ordre de grandeur, quelle que soit la teneur en silicium et les différences sont en tout cas trop faibles pour qu'un effet inhibiteur notable du silicium puisse rendre compte de la forte diminution de la corrosion de l'acier 4, en corrosion libre.

L'hypothèse rappelée au début, de l'action du silicium sur le freinage de la réaction cathodique ne semble pas devoir être retenue et l'on doit alors admettre que l'effet accélérateur du silicium sur la réaction anodique est largement prépondérant. Par ailleurs, le parallèle étroit que nous avons pu mettre en évidence, entre l'attaque thermique et l'attaque

électrolytique, en ce qui concerne les variations de l'angle d'attaque intergranulaire en fonction de la teneur en silicium ([7]), peut alors nous conduire aux deux hypothèses suivantes. En premier lieu, il paraît logique d'admettre une ségrégation du silicium au voisinage des joints de grains, région très fortement affectée de façon préférentielle, par de légères variations de teneur de cet élément. D'autre part, le silicium semble capable de modifier l'état énergique du réseau cristallin, ainsi que l'énergie nécessaire à la dissolution; à chaque teneur en silicium correspond un profil d'équilibre des joints de grains, le profil étant atteint par l'équilibre des tensions interfaciales entre la surface et les joints, dans le cas de l'attaque thermique et par dissolution préférentielle, dans le cas de la corrosion.

Le maximum de l'attaque intergranulaire constaté pour 1 % de silicium ([7]), serait donc lié à une variation du gradient de concentration chimique du silicium entre les joints et le centre des grains. Pour des teneurs supérieures à 1 %, le gradient de concentration chimique du silicium diminuerait, si bien que les vitesses d'attaque anodique tendraient à s'égaliser.

(*) Séance du 3 février 1969.

([1]) H. Coriou, A. Desestret, L. Grall et J. Hochmann, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4467 et *Mém. scient. Rev. Métall.*, 61, 1964, p. 177.

([2]) A. Desestret, *Thèse*, Paris, 1964 (*Bulletin du Cercle d'Études des métaux de Saint-Étienne*).

([3]) L. Colombier et J. Hochmann, *Aciers inoxydables, Aciers réfractaires*, Dunod, Paris, 1965, p. 294.

([4]) H. Coriou, J. Demestre, A. Desestret et L. Grall, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 62, 1965, p. 1193.

([5]) J. S. Armijo et B. E. Wilde, *Corrosion Science*, 8, 1968, p. 649.

([6]) A. Desestret, Communication aux *Journées de Corrosion du Congrès international de Chimie industrielle*, Paris, 1968.

([7]) A. Camus, A. Desestret, M. Froment, et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 425.

(*Centre de Recherches de la C. A. F. L.,*
42-Unieux, Loire;
Physique des Liquides et Électrochimie,
Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S.
associé à la Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e
et *École Centrale Lyonnaise,*
B. P. n° 17, 69-*Ecully, Rhône.*)

MÉTALLURGIE. — *Méthode de préparation d'un fer de haute pureté.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Duranseaud**, **François Gayte**, **Georges Odin** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par une méthode de raffinage basée essentiellement sur un procédé d'extraction à l'acétate de butyle, il est possible de préparer un fer de haute pureté. Le procédé présente l'avantage de pouvoir s'appliquer sans difficulté au traitement de grandes quantités de métal.

D'importantes études ont démontré, principalement à une époque récente, l'intérêt des métaux de haute pureté. Dans la poursuite des travaux de recherche, en particulier, la nécessité d'utiliser des métaux de composition bien définie s'est affirmée de plus en plus nettement [(1), (2), (3)]; au cours d'une étude antérieure portant sur les propriétés mécaniques de ferrites au silicium l'influence considérable de faibles quantités de carbone nous avait fait apparaître comme souhaitable l'étude d'alliages fer-silicium aussi purs que possible (4). A cet effet, nous avons cherché à mettre au point une méthode de raffinage du fer susceptible de nous donner aisément les quantités de fer relativement importantes que nécessitent les essais de résilience à diverses températures, très utiles pour juger les propriétés mécaniques d'un alliage.

Nous avons employé comme méthode de base le procédé de purification utilisant une extraction à l'éther, qui avait été mis au point au Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry (5). Nous l'avons adapté à la production aisée de plus grandes quantités de fer.

A l'heure actuelle, notre matériau de départ est un fer électrolytique industriel dont les tableaux I et II donnent, sur un exemple, les teneurs des impuretés jugées les plus importantes. Les dosages ont été effectués, avec le maximum de recoupements, soit par des méthodes classiques de chimie analytique adaptées au dosage des traces, soit par radioactivation.

Étant donné que ce fer électrolytique ne peut guère être utilisé qu'après refusion, les teneurs en hydrogène et en oxygène, qui sont d'ailleurs assez élevées, ont peu d'importance et n'ont pas été indiquées. D'autre part, d'un lot à l'autre de métal, les teneurs en impuretés sont irrégulières : dans l'ensemble, en tenant compte des analyses figurant dans les tableaux précédents (en exceptant l'hydrogène et l'oxygène), la teneur globale en impuretés semble osciller entre 250.10^{-4} % et 1000.10^{-4} %.

La première étape du traitement consiste en une attaque du fer par le chlore, soit pur, soit mélangé à de l'argon, à une température voisine de 320°C (l'addition d'argon facilite le contrôle de la réaction). Le chlorure Cl_3Fe qui se produit est gazeux dans ces conditions; il est condensé sous forme de fines paillettes. Cette opération permet déjà une certaine purification, très sensible, par exemple, dans le cas du manganèse (de

TABLEAU I.

Impuretés métalloïdiques.

Éléments.	B.	C.	P.	S.	As.	H*.	N	O.
Fer électrolytique industriel (teneurs en 10^{-4} %).....	<3	60	2,5	35	1,3	–	–	–
Fer purifié (avant fusion) (teneurs en 10^{-4} %).....	<3	25	0,5	2	0,6	0,5	<5	<100

H* : teneur après coulée.

TABLEAU II.

Impuretés métalliques.

	Al.	Ti.	V.	Cr.	Mn.	Co.	Ni
Fer électrolytique industriel (teneurs en 10^{-4} %).....	<3	~50	<0,1	0,5	12	90	50
Fer purifié (avant fusion) (teneurs en 10^{-4} %).....	1	< 0,5	<0,02	<0,5	<1	<1	0,5

	Cu.	Zr.	Mo.	Sn.	Sb.	W.
Fer électrolytique industriel (teneurs en 10^{-4} %).....	3	< 1	1,9	<1	0,1	0,2
Fer purifié (avant fusion) (teneurs en 10^{-4} %).....	<1	< 1	0,1	<1	0,05	0,01

manière habituelle, on élimine ainsi la moitié du manganèse mais il est possible d'obtenir un meilleur résultat si l'on consent à ralentir la réaction).

Pour effectuer la purification du chlorure de fer et à la suite de nombreux essais, nous avons choisi une méthode d'extraction par l'acétate de butyle. L'opération comporte les cinq phases suivantes :

1° Mise en solution du chlorure de fer dans l'acide chlorhydrique pur;

2° Addition d'acétate de butyle et agitation. Dans ces conditions :

— le chlorure de fer passe dans l'acétate de butyle;

— les impuretés restent dans l'acide chlorhydrique.

3° Décantation et soutirage de l'acide chlorhydrique, plus dense que l'acétate de butyle;

4° Addition d'eau bidistillée et agitation : le chlorure de fer passe en solution dans l'eau;

5° Décantation et soutirage de la phase aqueuse contenant le chlorure de fer purifié.

Par addition d'ammoniaque dans la solution de chlorure ferrique le fer est précipité à l'état d'hydroxyde ferrique et le chlorure d'ammonium résultant de la réaction est éliminé par lavage à l'eau bidistillée (il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'enlever tout le chlorure d'ammonium qui ne gêne pas beaucoup les traitements ultérieurs). Après filtration, le précipité est séché dans une étuve à une température voisine de 350°C.

La réduction de l'oxyde est effectuée par de l'hydrogène pur industriel dont nous limitons la consommation en opérant sans balayage : l'eau produite est condensée sur un système de parois froides et l'hydrogène consommé est remplacé grâce à un dispositif d'alimentation à pression constante. Pour éviter la pollution de l'oxyde, celui-ci est placé dans une nacelle en fer pur, préparée à partir du métal raffiné au cours d'une opération antérieure.

La réduction, qui donne environ 5 kg de fer par opération, dure une dizaine de jours et pendant cette période, la température est lentement augmentée de 400 à 650°C : un maintien final de quelques heures à 800°C permet d'obtenir une éponge de fer partiellement frittée, non pyrophorique et facile à manipuler ultérieurement.

Les tableaux I et II donnent une analyse type du fer obtenu. Les teneurs indiquées sont celles du métal brut de réduction. Au cours de la refusion nous avons obtenu couramment un abaissement de la teneur en carbone jusqu'à 10.10^{-4} % ou même moins; par contre, il ne nous a pas encore été possible d'éviter une pollution, parfois très sensible, en oxygène.

Dans son état actuel, cette méthode permet d'obtenir, en moyenne, plus de 500 g de fer par jour. Aucune difficulté de principe ne s'oppose à ce que cette quantité soit augmentée pratiquement à volonté : les capacités de tous les appareillages utilisés pourraient être apparemment multipliées par un facteur élevé moyennant une adaptation qui ne soulèverait pas de problème technologique sérieux. Du reste, il est à noter que, de cette manière, les risques de pollution du métal produit seraient certainement diminués.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) G. Chaudron, *Metallurgia Italiana*, 58, 1966, p. 1.

(2) *Mém. Se. Rev. Met.*, N° spécial, 15 juin 1968; *Colloque International* 1966 *du C. N. R. S. : Le fer de très haute pureté.*

(3) G. Chaudron, Ph. Albert, G. Revel, O. Dimitrov et J. Montuelle, *Ann. Mines*, avril 1968 (Ensemble de six Mémoires consacrés aux métaux de haute pureté).

(4) G. Odin et C. Goux, *Mém. Se. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 623.

(5) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955; Publ. I.R.S.I.D., série A, n° 137, avril 1956.

(6) Ph. Albert, p. 11, *in Colloque International* 1959 *du C. N. R. S. : Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté.*

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne, Loire.)*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Conductivité et structure cristalline : cas de l'ovalbumine, de la polyvinyl-4 pyridine et de ses complexes.* Note (*) de MM. **Guy Albiser**, **Michel Petit**, **Hubert Haas**, **Paul Horn** et **Marcel Jozefowicz**, présentée par M. Georges Champetier.

Des études récentes, effectuées sur des complexes ternaires de transfert de charge entre la polyvinyl-4 pyridine et le tétracyanoquinodiméthane, ont permis de formuler l'hypothèse de l'existence de corrélations entre le taux de cristallinité de ce complexe polymère et sa conductivité.

Des études radiocristallographiques effectuées d'une part, sur la polyvinyl-4 pyridine et des perchlorates de polyvinyl-4 pyridinium à taux d'acidité variables, et, d'autre part, sur différentes ovalbumines, montrent qu'il n'est pas possible d'établir des corrélations analogues entre la variation du taux de cristallinité de ces polymères et celle de leur conductivité, bien que cette dernière soit susceptible de varier de plusieurs ordres de grandeur pour chaque série de produits étudiés.

1. Introduction. — Les études de la conductivité des complexes ternaires de transfert de charge de la polyvinyl-4 pyridine et du tétracyanoquinodiméthane, effectuées par Lupinski, Kopple et Hertz ([1]) ont montré un accroissement considérable de la conductivité de ces complexes polymères avec la concentration du tétracyanoquinodiméthane, agissant comme accepteur. L'augmentation de la conductivité étant accompagnée d'un accroissement du taux de cristallinité des échantillons, les auteurs ont formulé l'hypothèse de l'existence d'une corrélation, non fortuite, entre la variation de la conductivité et celle de l'état cristallin.

Nous avons établi précédemment [([2]), ([3])] que des variations de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité pouvaient être observées dans le cas de la polyvinyl-4 pyridine, de ses complexes acides à taux d'acidité variables et de l'ovalbumine lorsque celle-ci comporte un faible taux d'impuretés, constituées principalement par des sels tels que le chlorure de sodium et l'acétate de sodium.

Nous avons donc entrepris, en effectuant une étude radiocristallographique, d'établir si, dans ces cas, la conductivité était également une fonction croissante du taux de cristallinité des échantillons de polymères.

2. Données expérimentales. — 2.1. *Obtention des échantillons.* — L'obtention et la caractérisation des échantillons de polyvinyl-4 pyridine, de perchlorates de polyvinyl-4 pyridinium à taux d'acidité variables ont été décrites antérieurement [([2]), ([3])]. Les caractéristiques des produits étudiés sont résumées dans les tableaux I et II.

2.2. *Méthodes de mesure.* — Les études radiocristallographiques ont été effectuées en utilisant la méthode classique des clichés de Debye et Scherrer.

3. Résultats. — 3.1. *Cas de la polyvinyl-4 pyridine et de ses complexes.* — Dans le cas de la polyvinyl-4 pyridine pure, le spectre de rayons X met en évidence la présence de deux anneaux, le premier, moins intense, correspond à un espacement de 14,7 Å, le second à un espacement de 8,6 Å. Les spectres des perchlorates pour lesquels les taux des motifs acides sont de 9 et 23 % font apparaître une évolution continue; les intensités du

Tableau I.

Taux de motif pyridine quaternisé (%).	pH d'isolement.	Solvant de préparation.	Conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) à 25°C $p_{H_2O} = 3,8$ mm Hg.
0	–	–	10^{-13}
9	6	Eau	5.10^{-13}
23	5	»	2.10^{-11}
45	4	»	3.10^{-10}
100	–	»	7.10^{-6}

Tableau II.

Échantillons d'ovalbumine.	Provenance.	Qualité.	Conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) à 25°C $p_{H_2O} = 7,6$ mm Hg.
I	Prolabo	Technique	10^{-9}
II	Fluka	Recristallisé 2 à 5 fois	3.10^{-14}
III	Prolabo	Purifié	10^{-13}

premier anneau augmentent, celles du second diminuent, leurs positions restant inchangées. Dans le cas des échantillons plus acides, à 45 ou 100 % d'acide perchlorique par motif monomère dans le polymère, le second anneau a complètement disparu ou s'est confondu avec le premier. La figure 1, où l'on a porté le rapport des intensités des deux anneaux en fonction de la concentration en acide perchlorique illustre cette évolution des spectres de rayons X. Il apparaît ainsi que la cristallinité du produit diminue lorsque le degré d'avancement de la réaction de formation des sels de polyvinyl-4 pyridinium croît.

3.2. *Cas de l'ovalbumine.* — L'étude radiocristallographique des trois échantillons d'ovalbumine fait apparaître que les structures cristallines des échantillons I et II sont très voisines, les clichés obtenus, dans ces deux cas, étant pratiquement identiques : ils révèlent deux anneaux correspondant à des espacements de 10 et 31 Å respectivement (*fig.* 2). En revanche, dans le spectre de l'ovalbumine III, l'anneau correspondant à un espacement de 31 Å a disparu, alors qu'apparaît un nouvel anneau pour un espacement de 4,5 Å (*fig.* 2). Il semble donc que les ovalbumines I et II aient des structures cristallines très voisines, différant profondément de la structure de l'ovalbumine III purifiée par extraction dans le méthanol.

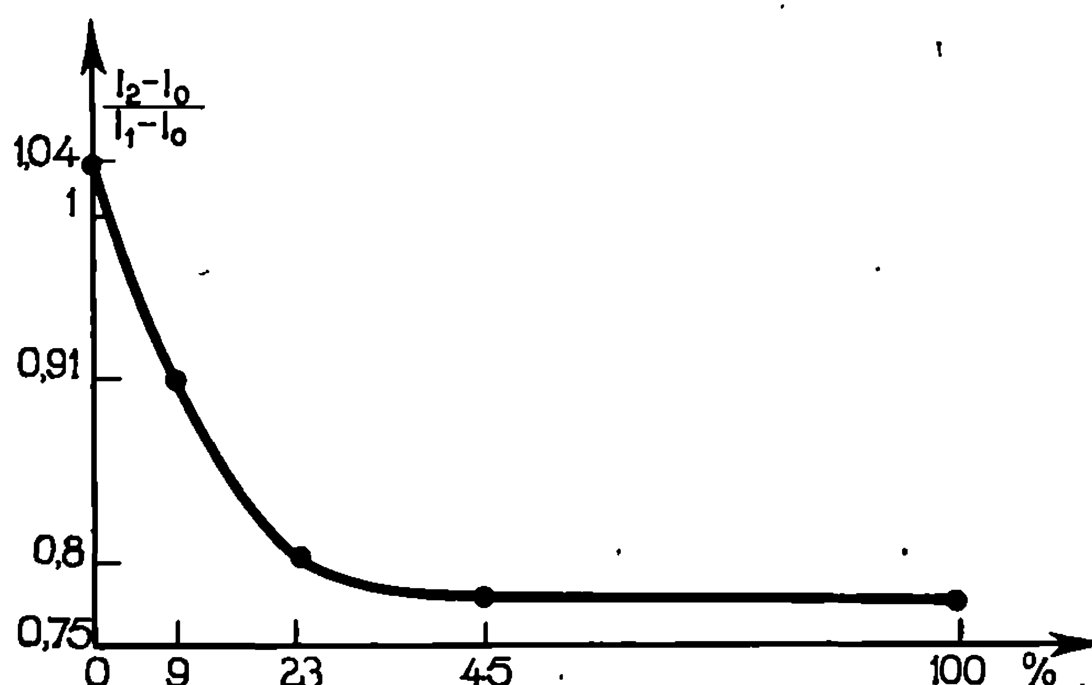


Fig. 1. — Perchlorate de polyvinyl-4 pyridinium : variation de l'intensité relative $(I_2 - I_0)/(I_1 - I_0)$ des anneaux correspondant à des espacements de 14,7 Å (I_1) et 8,6 Å (I_2) en fonction de la proportion de motifs protonés dans le polymère.

Les valeurs des intensités sont relevées par densitométrie; I_0 représente l'intensité due au fond continu.

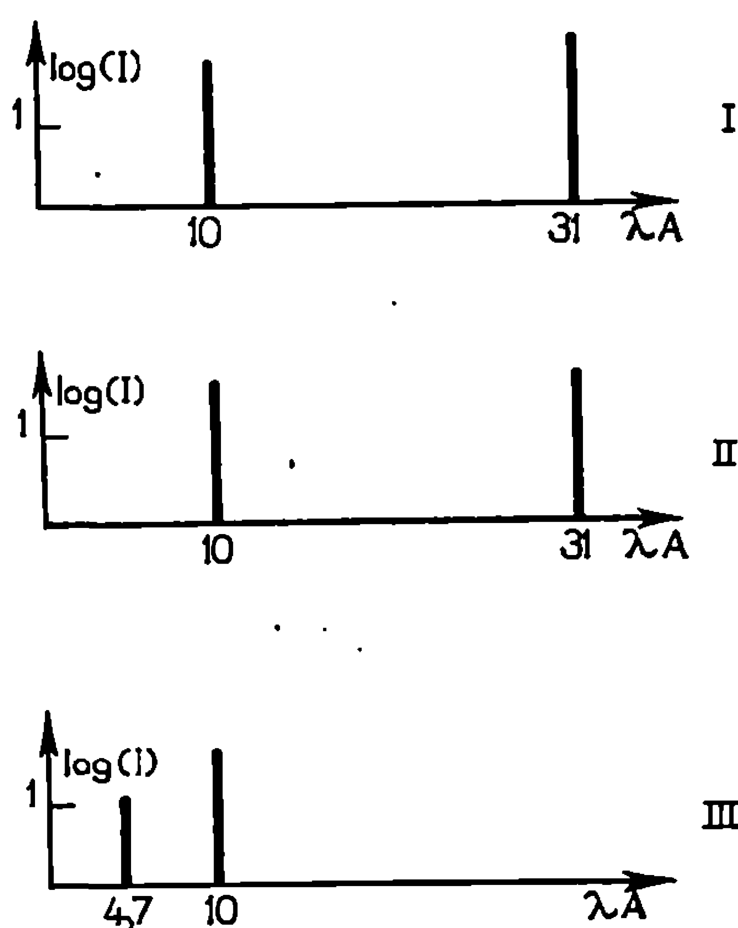


Fig. 2. — Ovalbumine I, II et III : positions et intensités relatives des anneaux de diffraction de rayons X.

4. Discussion et conclusion. — La comparaison des variations de l'état cristallin et de la conductivité des différents échantillons montre qu'il n'est pas possible, dans ce cas, d'établir de corrélations. En effet, alors que la conductivité des perchlorates de polyvinyl-4 pyridinium croît constamment lorsque la concentration de l'acide perchlorique augmente, le taux de cristallinité subit une décroissance rapide pour des taux

d'acidité variant de 0 à 20 % et reste sensiblement constant pour des taux d'acidité plus élevés. En outre, dans le cas de l'ovalbumine, les échantillons I et II qui ont des spectres de rayons X identiques présentent des conductivités qui diffèrent de trois à quatre ordres de grandeur. En revanche, les échantillons II et III correspondant tous deux à des produits purs, sont dotés de conductivités voisines, alors que leurs états cristallins sont très différents.

Il n'apparaît donc pas possible de généraliser l'hypothèse de Lupinski, Kopple et Hertz, et d'attribuer dans tous les cas, à la variation des caractères de cristallinité des échantillons de polymères « dopés par formation de complexes » la très importante variation de conductivité qui peut être observée.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) J. H. LUPINSKI, K. D. KOPPLE et J. J. HERTZ, *J. Polym. Sc.*, Part C (*Polym. Symposium*, n° 16, 1967, p. 1561 et 1578).

(2) M. PETIT et M. JOZEFOWICZ, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 47.

(3) M. PETIT, H. HAAS et M. JOZEFOWICZ, *Conductivité des polymères : Influence de l'état hygrométrique et de l'état acide-base sur la conductivité de l'ovalbumine et de la polyvinyl-4 pyridine* (*Communic. Sympos. Intern. Chim. Macromol.*, I.U.P.A.C., Toronto, 1968) (à paraître au *J. Polym. Sc.*).

(*Centre de 1er cycle, Faculté des Sciences, boulevard des Aiguillettes, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des phénomènes cocatalytiques dans la polymérisation de l'indène par le tétrachlorure de titane en solution dans le chlorure de méthylène.* Note (*) de MM. **Hervé Cheradame**, **Nguyen Anh Hung** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

En utilisant comme solvant un chlorure de méthylène de pureté convenable, il a été possible de mettre en évidence un effet cocatalytique de l'eau et de l'acide chlorhydrique dans la polymérisation cationique de l'indène à —70°C, amorcée par le tétrachlorure de titane. Des impuretés non donneuses de protons, présentes dans le solvant, peuvent avoir, elles aussi, un rôle cocatalytique.

L'étude de la polymérisation cationique de l'indène ([1]) amorcée par le tétrachlorure de titane en solution dans le chlorure de méthylène, que nous avons entreprise, nécessite au préalable une connaissance précise des mécanismes cocatalytiques éventuels. Dans le cas de la polymérisation de l'isobutène amorcée par le même catalyseur et dans le même solvant, le rôle cocatalytique de l'eau a été montré par Plesch et coll. ([2]) en faisant redémarrer par addition d'eau une polymérisation arrêtée à une conversion partielle. Nous avons confirmé ce phénomène qui n'exclut pas d'autres modes possibles d'amorçage ([3]). Dans le cas de l'indène, nos expériences préliminaires ([4]) avaient toujours conduit à des conversions totales et nous n'avions observé aucun effet notable de la concentration en eau du système (variant de 3.10^{-6} à 10^{-3} mole/l) sur la vitesse de polymérisation et sur les masses moléculaires. Ceci montrait que le rôle de l'eau dans ce système était négligeable, sans que l'on puisse exclure un effet cocatalytique éventuel du solvant ([4]). Les résultats décrits dans la présente Note montrent que l'eau, et aussi l'acide chlorhydrique, peuvent cependant jouer un rôle cocatalytique, qui n'est observé que si la pureté du solvant utilisé est convenable. Des résultats analogues ont été observés dans le cas de la polymérisation de l'indène par le tétrachlorure d'étain ([5]).

Méthode expérimentale. — Elle a été décrite en détail dans les publications précédentes [([4]), ([6]), ([7])]. Rappelons que le solvant, le catalyseur et le monomère sont purifiés très soigneusement, sous vide, au contact de films de sodium qui réagissent avec toutes les impuretés donneuses de protons. Ces mêmes techniques, utilisées par ailleurs dans notre laboratoire, permettent de conserver ou de manipuler sans altération des solutions de carbanions stables (polymères vivants) à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mole/l ou même moins. Les polymérisations sont réalisées sous vide (10^{-6} torr) dans un appareil entièrement scellé, sans rodage ni graisse, et dégazé avec soin. Les polymérisations sont rapides et sont terminées en quelques secondes, quel que soit le rendement. Au bout

TABLEAU.

Phénomène de cocatalyse dans la polymérisation de l'indène à — 70°C.

N°	Concentration en indène (mole/l).	Concentration en $TiCl_4$ (mole/l).	Nature et conc. (mole/l) du second réactif introduit après la 1re polymérisation.	Rendement après la 1re polyméris. %	Rendement total. %
IN 1	0,23	$1,3.10^{-3}$	–	25	–
IN 2	0,22	$6,7.10^{-3}$	–	86	–
IN 3	0,23	$0,9.10^{-3}$	H_2O : $2,3.10^{-3}$	6	100
IN 4	0,21	$0,9.10^{-3}$	HCl : $1,3.10^{-4}$	17	93
IN 5	0,23	$1,2.10^{-3}$	$TiCl_4$: $1,1.10^{-3}$	13	100

de 3 à 5 mn après la fin de la réaction, on introduit du méthanol pour détruire le catalyseur et l'on isole le polymère par précipitation, filtration et séchage.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Dans les travaux relatifs au système indène-tétrachlorure de titane, publiés antérieurement [(4), (6), (7)], nous avions toujours utilisé un solvant de qualité « technique » (Prolabo), auquel nous faisions subir, après rectification, un traitement de purification poussée (6). La présente étude a montré que, si l'on utilise un chlorure de méthylène d'origine « pour spectrophotométrie » (Prolabo ou M. C. B.), il était possible de mettre en évidence un phénomène de cocatalyse analogue à celui observé pour l'isobutène [(2), (3)]. Ceci ressort des résultats de quelques expériences caractéristiques données dans le tableau.

Toutes les expériences rapportées dans ce tableau ont été répétées et ont donné des résultats analogues. Cependant, le rendement de la première polymérisation, et la vitesse initiale, peuvent varier sensiblement. Il a été constaté que l'acide chlorhydrique provoquait des polymérisations avec une vitesse initiale beaucoup plus grande que dans le cas de l'eau.

Les expériences IN 1 et IN 2, réalisées avec des réactifs purifiés avec soin, ont donné des rendements partiels. Dans l'expérience IN 3, un rendement partiel a aussi été obtenu, et l'addition ultérieure d'une quantité d'eau assez importante (en solution dans du chlorure de méthylène) a conduit à une conversion totale. Cette opération a été réalisée en cassant, au sein du milieu réactionnel, une ampoule d'une solution d'eau dans le chlorure de méthylène, préalablement dosée par R. M. N. Bien que la concentration en catalyseur soit plus faible dans l'expérience IN 3 que dans les deux expériences précédentes, le rendement total est de 100 %, ce qui montre nettement l'effet cocatalytique de l'eau.

Pour que cet effet n'ait pas été observé dans les travaux précédents, il faut admettre qu'il était masqué par la présence dans le chlorure de

méthylène utilisé d'une substance ne réagissant pas avec le sodium et, néanmoins, susceptible de jouer le rôle de cocatalyseur. Un travail d'identification de cette substance est en cours, mais les difficultés sont grandes car les analyses réalisées montrent que les impuretés sont en faibles concentrations.

Nous avons pu également mettre en évidence un fort pouvoir cocatalytique de l'acide chlorhydrique. Ainsi, dans l'expérience IN 4, une très faible quantité d'acide chlorhydrique gazeux et sec a provoqué une polymérisation presque totale. Enfin, nous avons montré le rôle particulier joué par le catalyseur lui-même dans ce système. Lorsqu'une faible quantité de catalyseur est introduite, elle provoque une polymérisation à rendement partiel. Si l'on introduit alors dans le système une nouvelle quantité de catalyseur, la polymérisation reprend fortement et conduit à un rendement total comme le montre l'expérience IN 5. Cette expérience pourrait suggérer que le solvant, dans lequel nous avons mis en évidence le phénomène de cocatalyse, contient un inhibiteur de polymérisation qui pourrait être consommé dans la première réaction de polymérisation à rendement partiel. L'addition d'une nouvelle quantité de catalyseur permettrait à la réaction d'être totale. Mais nous ne pensons pas que cette explication soit satisfaisante, car si l'on compare le résultat de cette expérience IN 5 avec celui de l'expérience IN 2, on voit que dans cette dernière une quantité de tétrachlorure de titane, très supérieure à la somme des deux quantités introduites dans le cas de IN 5, conduit seulement à un rendement partiel. Il semble donc que le catalyseur lui-même puisse jouer dans ce cas un rôle « cocatalytique ». Nous continuons l'étude de ce phénomène. Nous avons, par ailleurs, observé des résultats analogues dans le cas de la polymérisation de l'α-méthylstyrolène.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) P. Sigwalt, *J. Pol. Sci.*, 52, 1961, p. 15.
(2) R. H. Biddulph, P. H. Plesch et P. P. Rutherford, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 275.
(3) P. Sigwalt, H. Cheradame, *Int. Symposium on Macromol. Chem.*, 2-1-06, Tokyo, 1966.
(4) H. Cheradame et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 159.
(5) A. Polton et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1303.
(6) H. Cheradame, *Thèse d'État*, Paris, 23 juin 1966.
(7) H. Cheradame, J. P. Vairon et P. Sigwalt, *European Pol. J.*, 4, 1968, p. 13.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Préparations et propriétés générales de deux isopolytungstates acides.* Note (*) de Mlle **Françoise Chauveau**, MM. **Michel Boyer** et **Bernard Le Meur**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la littérature, il est signalé jusqu'à présent trois variétés d'ions susceptibles d'exister en solution à $pH \leq 4$: les métatungstates, les ψ-métatungstates et les polytungstates *y* [(1), (2)].

Les propriétés des premiers sont très connues actuellement et les rapprochent des hétéropolyanions [(2), (3)]. En ce qui concerne les seconds, des modes de préparations avaient été donnés [(1), (2), (4)]. L'existence des troisièmes a été entrevue récemment par O. Glemser et ses collaborateurs (2). L'acidification de l'ion WO_4^{--}, sans précaution, à $pH \sim 4$ conduisant à un mélange des trois espèces, nous décrivons la préparation des deux dernières sous forme pure, en précisant les détails.

Préparation des sels. — 1° *ψ-métatungstate de potassium.* — 165 g de $Na_2WO_4, 2H_2O$ sont mélangés à 400 ml d'eau distillée, et chauffés à 80°C. On ajoute alors en agitant 400 ml d'acide chlorhydrique 2 M préalablement portés à la même température. Le pH final est d'environ 1. On précipite immédiatement et à 80°C par 100 g de KCl cristallisé. Le sel de potassium du ψ se rassemble très rapidement au fond du bécher. Le précipité est décanté, filtré à chaud et lavé à l'eau distillée, séché à l'alcool et à l'éther, puis dans un dessiccateur jusqu'à poids constant.

2° *Tungstate y de potassium.* — 33 g de $Na_2WO_4, 2H_2O$ sont dissous dans 200 ml d'eau distillée. La solution obtenue est portée à ébullition. On ajoute alors en agitant 200 ml d'acide chlorhydrique 1 M, préalablement porté à ébullition (soit 2 H^+/WO_4^{--}). On poursuit l'ébullition quelques secondes, la solution obtenue a une teinte jaune pâle. Elle est alors refroidie très rapidement aux environs de 0°C à l'aide d'un bain réfrigérant. On précipite par une solution de KCl saturée. Le tungstate *y* apparaît très rapidement sous forme d'un sel blanc jaunâtre pulvérulent. Il est filtré sur verre fritté, lavé avec un peu d'eau distillée froide, séché à l'alcool éthylique et à l'éther, puis dans un dessiccateur jusqu'à poids constant.

Analyse des sels. — Le tungstène est dosé spectrophotométriquement à l'état de phosphovanadotungstates (5) ou par la méthode gravimétrique à la cinchonine (6). Le potassium est dosé par gravimétrie du tétraphénylborate de potassium (7) et le sodium par spectrophotométrie de flamme. L'acidité des sels est dosée par destruction en solution par un excès de soude à l'ébullition sous atmosphère exempte de CO_2, avec dosage potentiométrique en retour de l'excès de soude jusqu'au stade tungstate neutre, puis paratungstate, ce qui donne le rapport H^+/W

de formation des isopolyanions à partir de l'ion WO_4^{--}. Les degrés d'hydratations ont été déterminés par calcination d'échantillons séchés au dessiccateur.

Dans le cas du tungstate *y* nous avons trouvé 5 K pour 12 W, 2,8 % d'eau et un rapport $H^+/W = 1{,}58$. Comme nous avons des raisons de penser que la molécule est 12 fois condensée, sans faire d'hypothèse sur les molécules d'eau de constitution, la formule la plus simple serait $(HW_{12}O_{39})\,K_5, 4H_2O$. Des essais de préparations réalisés avec addition de 2,2 et 2,4 H^+/W ont donné la même composition de 5 K pour 12 W. Il n'est donc pas possible de préparer des sels plus acides que celui-ci.

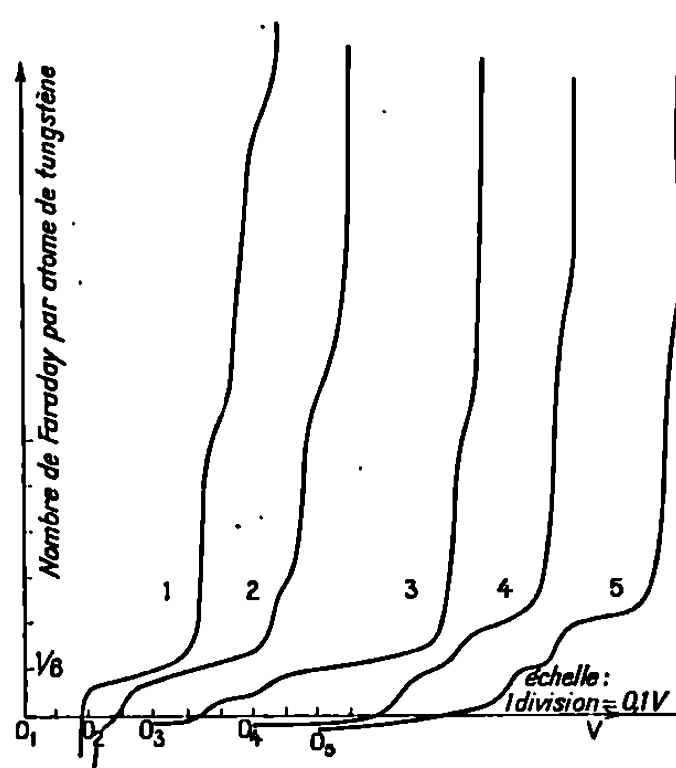


Fig. 1.

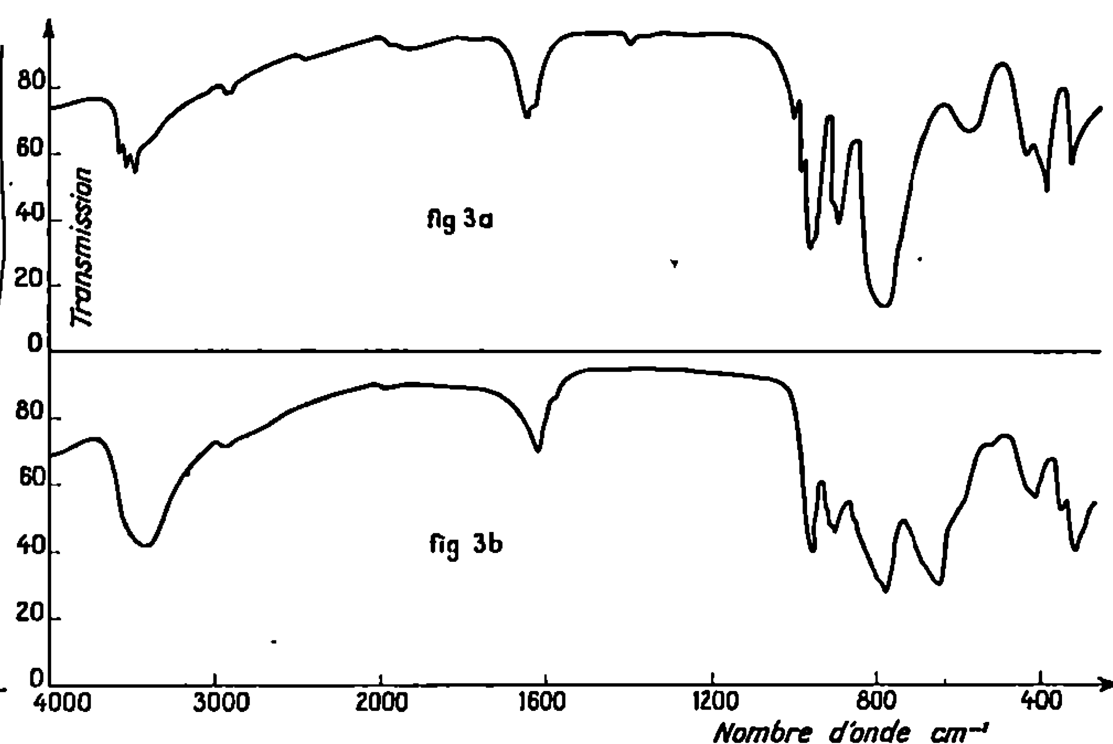


Fig. 3.

Fig. 1.

1. Polarogramme du tungstate *y*, milieu $H^+ = 8$ N, origine O_1.
2. » » , » $H^+ = 2$ N, » O_2.
3. » » , » pH 2,5, » O_3.
4. » du ψ , » pH 2,5, » O_4.
5. » » , » pH 4, » O_5.

L'origine de chaque polarogramme est 0 V.

Fig. 3. — Spectre infrarouge.
(*a*) Tungstate *y*; (*b*) ψ-métatungstate.

Les résultats de l'analyse du ψ sont les suivants : rapporté à 12 W, on trouve 4,65 K + 0,51 Na, un rapport $H^+/W = 1{,}58$ et une teneur en eau de 9,7 %. L'ion ψ-métatungstique se formant pour un rapport $H^+/W = 1{,}5$ [1] et la précipitation de son sel de potassium nécessitant une acidification plus poussée (*cf.* préparation); le sel obtenu est un sel acide de cet ion dont la formule pourrait être $[(W_{12}O_{39})\,HM_5, 17HO_2]_x$ où M représente un cation monovalent.

Propriétés des ions correspondants en solution aqueuse. — 1° *Comportement polarographique* (*fig.* 1). — Entre pH 2 et pH 3, les deux ions présentent deux vagues de réduction de 1/12 de faraday par atome de tungstène chacune pour le tungstate *y* et de 1/6 de faraday par

atome de tungstène pour le ψ, suivies d'une grande vague environ 10 fois plus haute que la première, les potentiels de demi-vague étant plus négatifs dans le cas du ψ.

Le polarogramme peut être effectué en milieu moins acide, jusqu'à pH 6, à 0°C, pour le ψ avec conservation du caractère des vagues et déplacement des $E_{1/2}$ vers les potentiels plus négatifs. Le tungstate *y* peut être polarographié en milieu plus acide, jusqu'en milieu 8 N en H^+. On observe alors une vague de 2/12 de faraday par atome de tungstène suivies d'une vague

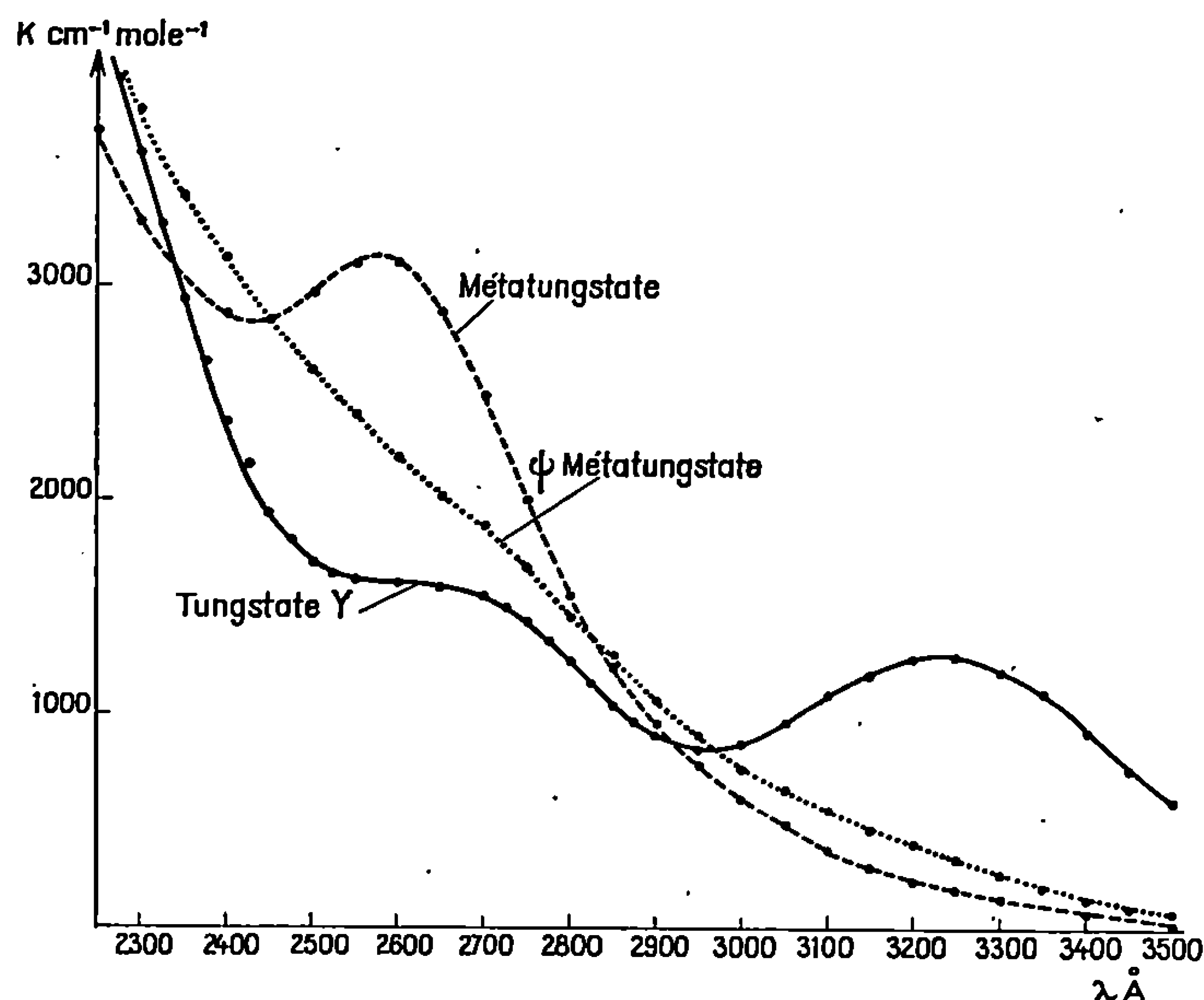


Fig. 2. — Spectre ultraviolet.

de 10/12 de faraday par atome de tungstène, puis d'une vague de 1 F par atome de tungstène avant la décharge de l'hydrogène.

2° *Comportement électrophorétique.* — Les expériences ont été réalisées dans un tampon chloracétique 0,1 M à pH 3. La révélation au $TiCl_3$ donne des taches très nettes et bien séparées. Les déplacements mesurés sont les suivants : $7{,}44.10^{-5}$ $cm.s^{-1}/V.cm^{-1}$ pour le tungstate *y* et $28{,}3.10^{-5}$ pour le ψ.

3° *Spectres ultraviolets.* — La figure 2 montre les spectres ultraviolets du tungstate *y*, du ψ et du métatungstate à titre de comparaison.

Le tungstate *y* se caractérise par une bande d'absorption nette à 3 200 Å. Le spectre obtenu par O. Glemser [2] ne présentait qu'un épaulement, les conditions de formation optimales de l'ion, en particulier la température, n'étant pas alors réalisées (*voir* préparation). Dans les mêmes conditions de concentration en W, le spectre de la solution obtenue par acidification à chaud à 2 H^+/W coïncide exactement avec celui d'une solution obtenue par dissolution du sel de potassium préparé.

4° *Spectres infrarouges.* — Les spectres infrarouges (*fig.* 3) ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer type 225, la technique utiliséeest celle de la pastille de KBr. La région étudiée s'étend de 4 000 à 300 cm^{-1}.

Les deux spectres, mieux résolus que ceux déjà connus (²) par suite de la pureté des produits, ne diffèrent essentiellement que par le déplacement important d'une seule bande (580 cm^{-1} pour le tungstate *y* et 650 cm^{-1} pour le ψ). L'influence de la structure sur le spectre infrarouge fera l'objet d'une étude ultérieure.

5° *Stabilité des ions en fonction du pH et de la température.* — La dégradation du ψ-métatungstate commence vers pH 5 et est accélérée par une élévation de température. Le tungstate *y* est stable en milieu acide (pH 2,5). Une augmentation du pH provoque la transformation du tungstate *y* en ψ. Par exemple, à pH 3,5 le temps de demi-réaction de transformation du tungstate *y* en ψ est égal à 30 mn. La vitesse est du premier ordre par rapport à la concentration en tungstate *y* et par rapport à OH^-. Les relations entre les deux ions en solution font l'objet d'une étude en cours actuellement.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(¹) P. SOUCHAY, *Ann. Chim.*, 18, 1943, p. 61.
(²) O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL, W. HOPTSE et E. SCHWARZMANN, *Z. Naturforsch.*, 206, 1965, p. 725-746.
(³) C. TOURNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3196.
(⁴) BIEHLER, *Ann. Chim.*, 2, 1947, p. 520.
(⁵) B. CHARRETON, F. CHAUVEAU, G. BERTHO et P. COURTIN, *Chimie analytique*, 47, n° 1, janvier 1965.
(⁶) G. CHARLOT, *Analyse quantitative minérale*, 5e éd., Paris, Masson et Cie, p. 957.
(⁷) *Ibid.*, p. 878.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cristallochimique de l'oxalate* BaC_2O_4, $2H_2O$ *et cinétique de sa déshydratation.* Note (*) de M. **Jean-Claude Mutin**, Mmes **Aline Thrierr-Sorel** et **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Des monocristaux d'oxalate de baryum dihydraté sont préparés par lavage du sel acide BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$. Une comparaison est établie entre les paramètres trouvés ($a = 7{,}39$, $b = 11{,}01$ et $c = 7{,}07$ Å et $\beta = 102^\circ 50'$) et ceux du sel de départ.

La courbe de vitesse de la déshydratation de l'oxalate BaC_2O_4, $2H_2O$ en fonction de la pression montre des accidents analogues à ceux observés pour la première fois par Topley. Ces accidents coïncident ici avec les changements de mécanismes de déshydratation qui ont été trouvés dans différents domaines de pression.

Alors que la précipitation directe de l'oxalate BaC_2O_4, $2H_2O$ obtenue par addition de solutions d'acide oxalique et de chlorure de baryum ne fournit que des cristallites ne dépassant pas 50 μ, nous avons réussi à obtenir des monocristaux d'une taille suffisante pour permettre la détermination d'éléments structuraux, en laissant séjourner dans l'eau distillée de l'oxalate acide BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$, soit pulvérulent (40 μ environ), soit monocristallin et en maintenant une agitation mécanique permanente.

La formation du dihydrate à partir d'un monocristal de sel acide se manifeste par l'apparition de germes le long des défauts cristallins de la phase support, puis sur la totalité de la surface. Au bout d'un mois environ, le cristal de sel acide est transformé en un amas de monocristaux de dihydrate, enchevêtrés, mais de forme parfaitement définie et pouvant atteindre 2 mm dans leur plus grande dimension.

Les déterminations des paramètres absolus de la maille et du groupe de symétrie ont été faites à partir de clichés de Weissenberg et de cristal tournant. L'oxalate de baryum dihydraté cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres absolus de la maille sont les suivants : $a = 7{,}39$ Å, $b = 11{,}01$ Å, $c = 7{,}07$ Å et $\beta = 102^\circ 50'$. Les extinctions systématiques, limitées aux rangées et plans suivants :

$$[0k0] : \quad k = 2n+1;$$
$$(h0l) : \quad l = 2n+1$$

désignent le groupe spatial possible $P_{2_1/c}(C_{2h}^5)$. La maille période contient quatre unités chimiques ($d_{calc} = 3{,}075$, $d_{mes} = 3{,}072 \pm 0{,}005$).

L'indexation des différents plans réticulaires faite à l'aide d'un diagramme de poudre obtenu avec double monochromateur est donné dans le tableau ci-après.

TABLEAU.

I.	d_{obs}.	h k l.	d_{calc}.
M	7,21	1 0 0	7,21
f	5,81	0 1 1	5,84
F	5,52	0 2 0	5,505
TF	5,04	$\bar{1}$ 1 1	5,02
tf	4,39	1 2 0	4,38
F	4,11	1 1 1	4,17
f	3,62	2 0 0	3,61
Mf	3,47	1 2 1	3,48
M	3,45	0 0 2	3,45
tf	3,415	{ 2 1 0 ; $\bar{1}$ 0 2 }	3,42
tf	3,24	0 3 1	3,24
F	3,10	$\bar{1}$ 3 1	3,08
M	3,03	2 2 0	3,02
f	2,93	0 2 2	2,92
F	2,90	$\bar{1}$ 2 2	2,90
M	2,83	2 1 1	2,84
f	2,82	$\bar{2}$ 0 2	2,82
f	2,79	1 1 2	2,78
AF	2,76	0 4 0	2,75
AF	2,58	{ 2 2 1 ; 2 3 0 ; 1 4 0 }	2,59 ; 2,57

Il paraît intéressant de signaler quelques remarques suggérées par la comparaison des éléments structuraux de l'oxalate dihydraté et ceux de l'oxalate acide servant à sa préparation :

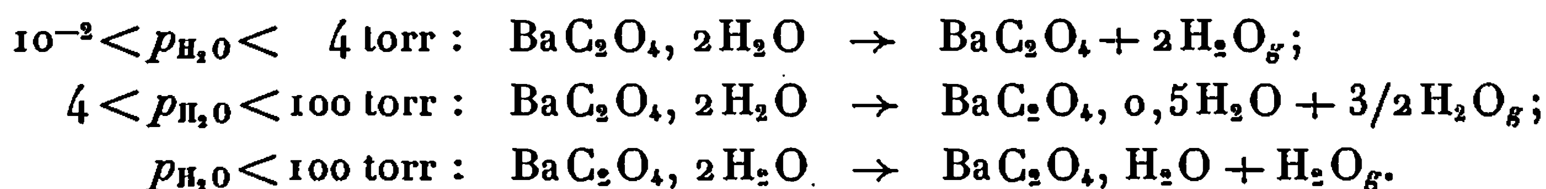
	a.	b.	c.		Z.	V.
BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$	14,45	5,40	12,45 Å	116°	4	873 Å³ (1)
BaC_2O_4, $2H_2O$	7,39	11,01	7,07 Å	102°50	4	561

Les paramètres suivant les axes [100] et [010] de l'oxalate BaC_2O_4, $2H_2O$ sont sensiblement moitié pour le premier et double pour le second de ceux de l'oxalate acide suivant ces mêmes axes. Les groupements formulaires sont égaux dans les deux cas et la différence des volumes des mailles périodes pour ces deux sels est égale au volume de la maille orthorhombique de l'acide oxalique anhydre α (312 Å) calculé d'après les paramètres suivants :

$$a = 6{,}546\ \text{Å},\quad b = 7{,}847\ \text{Å}\quad \text{et}\quad c = 6{,}086\ \text{Å}.$$

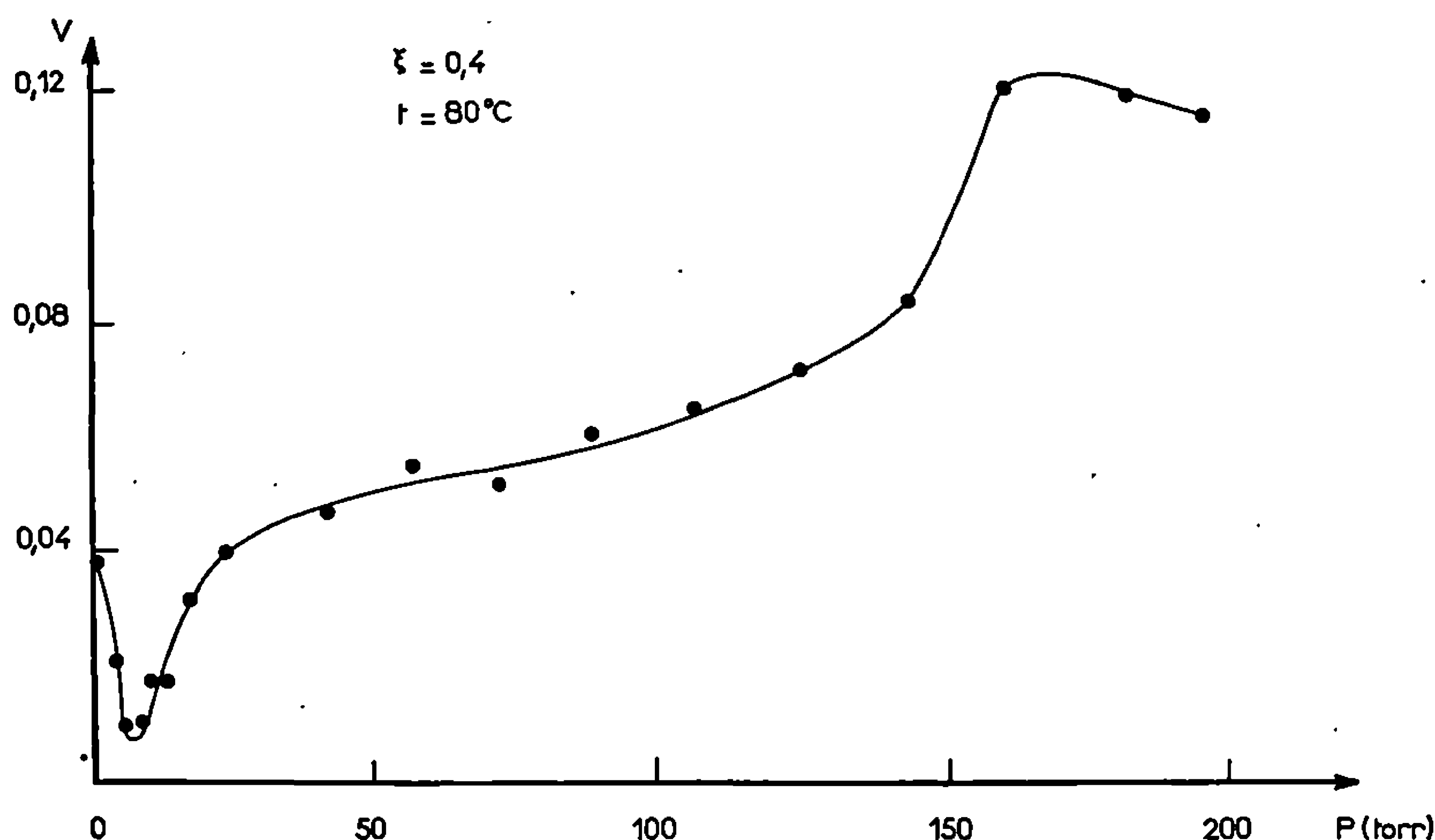
Toutefois, malgré ces quelques coïncidences cristallographiques, l'eau semble différemment liée dans ces deux sels. Alors qu'elle apparaît comme non stœchiométrique dans le sel acide (2), l'eau du dihydrate BaC_2O_4, $2H_2O$ s'élimine irréversiblement par traitement thermique de ce sel

en présentant toutefois la particularité suivante : le mécanisme de déshydratation varie avec la pression de vapeur d'eau exercée sur le sel [3] suivant le schéma :



$$10^{-2} < p_{H_2O} < 4 \text{ torr : } BaC_2O_4, 2H_2O \rightarrow BaC_2O_4 + 2H_2O_g;$$
$$4 < p_{H_2O} < 100 \text{ torr : } BaC_2O_4, 2H_2O \rightarrow BaC_2O_4, 0,5H_2O + 3/2H_2O_g;$$
$$p_{H_2O} < 100 \text{ torr : } BaC_2O_4, 2H_2O \rightarrow BaC_2O_4, H_2O + H_2O_g.$$

L'observation de ce phénomène nous a incités à étudier la vitesse de réaction de déshydratation en fonction de la pression. La principale difficulté qui apparaît au cours d'une telle étude, réalisée ici dans une thermo-



balance du type Mac Bain est la détermination de l'instant initial. Le temps de mise en température risque en effet d'introduire une incertitude plus ou moins importante mais toujours difficile à évaluer. Pour pallier cette difficulté, nous avons, soit opéré un préchauffage avant de soumettre l'échantillon aux conditions de déshydratation, soit provoqué la déshydratation jusqu'au degré d'avancement 0,2 avant de le soumettre à une pression donnée, tout en maintenant constante la température (80°C). Connaissant la perte de masse par mole du sel au cours de cette première étape de la déshydratation, nous avons pu tracer les courbes $\xi = f(t)$ pour différentes pressions. La vitesse instantanée a été déterminée à partir de ces courbes pour les degrés d'avancement $\xi_0 = 0,2$, 0,4, 0,6 et 0,8. Ces courbes présentent toutes les caractéristiques de celle reproduite sur la figure, à savoir, présence d'un minimum de la vitesse V pour une pression d'environ 5 torr et d'un point d'inflexion vers 100 torr.

Sans être actuellement en mesure d'interpréter cette courbe, il convient de remarquer que les changements de pente observés coïncident avec

les modifications de mécanisme en fonction de la pression et il semble intéressant de rechercher si une telle corrélation existe pour les hydrates présentant une courbe de vitesse de ce type et dont de nombreux exemples furent signalés depuis les travaux de Topley et Smith.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) A. THRIERR-SOREL et J.-C. MUTIN, *Bull. Min.*, 91, 1968, p. 210.

(2) J.-C. MUTIN et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 266, 1968, p. 315.

(3) N. GÉRARD, J.-C. MUTIN et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 1436.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Identification cristallographique des phases cristallisées hydratées et anhydres des séléniates d'aluminium et de gallium.* Note (*) de MM. **Bernard Rosso** et **René Perret**, présentée par M. Georges Champetier.

Des différentes phases mises en évidence au cours de l'étude thermopondérale de la déshydratation de $Al_2(SeO_4)_3.16H_2O$ et $Ga_2(SeO_4)_3.16H_2O$, seuls les hydrates en 16, 14 et $12H_2O$ ainsi que les sels anhydres apparaissent cristallisés. Pour des sels de même degré d'hydratation, il est possible d'étendre aux séléniates d'aluminium et de gallium les relations d'isotypie déjà observées sur les sulfates correspondants.

A la température ambiante, le séléniate d'aluminium [1] et le séléniate de gallium [2] cristallisent l'un et l'autre de leurs solutions aqueuses sous forme d'hydrates en $16H_2O$. La caractérisation et l'identification des différents états d'hydratation que ces deux composés peuvent éventuellement posséder, ne paraissent avoir fait l'objet d'aucun travail détaillé, en dehors de l'étude de Selivanova et coll. [1] sur la déshydratation du séléniate d'aluminium; ces auteurs n'observent que les seuls hydrates intermédiaires en $10H_2O$ et $6H_2O$ avant d'atteindre le sel anhydre; toutefois, la méthode expérimentale utilisée peut soulever quelques réserves car elle soumet à une montée de température très rapide (400 à 900°C/h) qui risque de dissimuler des étapes intermédiaires [3], une masse d'échantillon relativement importante (environ 1,5 g).

Dans notre étude de la déshydratation de $Al_2(SeO_4)_3.16H_2O$ et $Ga_2(SeO_4)_3.16\,H_2O$, nous avons utilisé les méthodes associées, antérieurement décrites, de microanalyse thermogravimétrique et de microanalyse thermique différentielle [[4], [5]], ainsi que la diffraction des rayons X.

Sous une pression de vapeur d'eau inférieure à 50 torr, la décomposition thermique de $Al_2(SeO_4)_3.16H_2O$, en montée linéaire de température de 5°C/h, s'effectue selon une suite d'étapes successives (*fig.* 1). On observe d'abord les passages du $16H_2O$ au $14H_2O$, puis du $14H_2O$ au $12H_2O$; ces transformations s'accompagnent d'effets endothermiques sur la courbe A. T. D. Les points d'inflexion et les amorces de paliers observés ensuite sur le thermogramme laissent prévoir l'existence d'hydrates de compositions globales en $10H_2O$, $8H_2O$, $6H_2O$ et $4{,}5H_2O$. Le séléniate anhydre, qui apparaît alors vers 350°C, subit une décomposition légère avant le départ des dernières traces d'eau.

Sous une pression de vapeur d'eau supérieure à 50 torr, la plupart des étapes intermédiaires disparaissent; on passe directement du $16H_2O$ au $12H_2O$ (le $14H_2O$ possède un domaine de stabilité très étroit et n'existe que pour les valeurs de la pression de vapeur d'eau inférieures à 40 torr), puis au $6H_2O$, avant d'atteindre le sel anhydre; la correspondance reste étroite entre les courbes A. T. G. et A. T. D. (*fig.* 2).

Enfin en montée rapide de température, supérieure à 150°C/h environ, on retrouve les deux étapes intermédiaires en $12 H_2O$ et $6 H_2O$ mais le sel anhydre apparaît alors dès 220-240°C sans avoir subi de décomposition.

Une étude semblable de la déshydratation thermique de $Ga_2(SeO_4)_3$, $16 H_2O$ conduit à des résultats très voisins et permet, en particulier, de mettre en évidence les hydrates intermédiaires en $14 H_2O$ (stable seulement dans le domaine des pressions de vapeur d'eau inférieures à 20 torr) et en $12 H_2O$.

Une analyse cristallographique d'échantillons de poudres par diffraction des rayons X (rayonnement CuK_α) est venu compléter les résultats fournis par thermogravimétrie. Les prélèvements de poudre sont effectués dans

TABLEAU I.

$Al_2(SeO_4)_3.16 H_2O$.		$Al_2(SeO_4)_3.14 H_2O$.		$Al_2(SeO_4)_3.12 H_2O$.	
d.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.
5,09	12	6,13	20	5,58	10
4,59	100	5,27	8	5,48	30
4,52	20	4,76	5	4,88	25
4,40	10	4,55	10	4,69	15
4,07	10	4,26	15	4,22	10
3,94	10	4,10	100	4,16	15
3,75	5	3,92	20	4,13	10
3,67	10	3,76	5	4,04	20
3,56	15	3,65	5	3,76	20
3,44	10	3,54	10	3,66	100
3,40	13	3,28	5	3,48	10
3,06	10	3,06	5	3,04	20
2,98	5	2,66	5	2,83	10
2,52	10			2,74	10

TABLEAU II.

$Ga_2(SeO_4)_3.16 H_2O$.		$Ga_2(SeO_4)_3.14 H_2O$.		$Ga_2(SeO_4)_3.12 H_2O$.	
d.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.
5,10	10	6,16	20	6,70	15
4,62	100	5,33	20	5,70	10
4,55	60	4,79	30	5,51	35
4,43	50	4,58	40	4,94	60
4,10	40	4,28	30	4,77	65
3,96	30	4,12	100	4,44	10
3,77	25	3,95	45	4,23	25
—	—	3,78	12	4,16	55
3,59	20	3,67	20	4,08	50
—	—	3,59	25	3,77	30
3,43	15	3,30	10	3,69	100
3,08	30	3,10	20	3,50	20
3,01	15	2,69	10	3,07	30
2,54	20			2,86	20
				2,81	15

la nacelle de la thermobalance aux stades successifs de la déshydratation; ils sont habituellement placés dans une enceinte étanche à atmosphère de vapeur d'eau contrôlée, bien que les diverses phases rencontrées aient en général une vitesse d'évolution très faible et qu'aucune modification ne soit décelée pendant le temps nécessaire à l'enregistrement d'un diffractogramme.

Les hydrates du séléniates d'aluminium en $16 H_2O$, $14 H_2O$ et $12 H_2O$ ainsi que ceux du séléniate de gallium de mêmes degrés d'hydratation

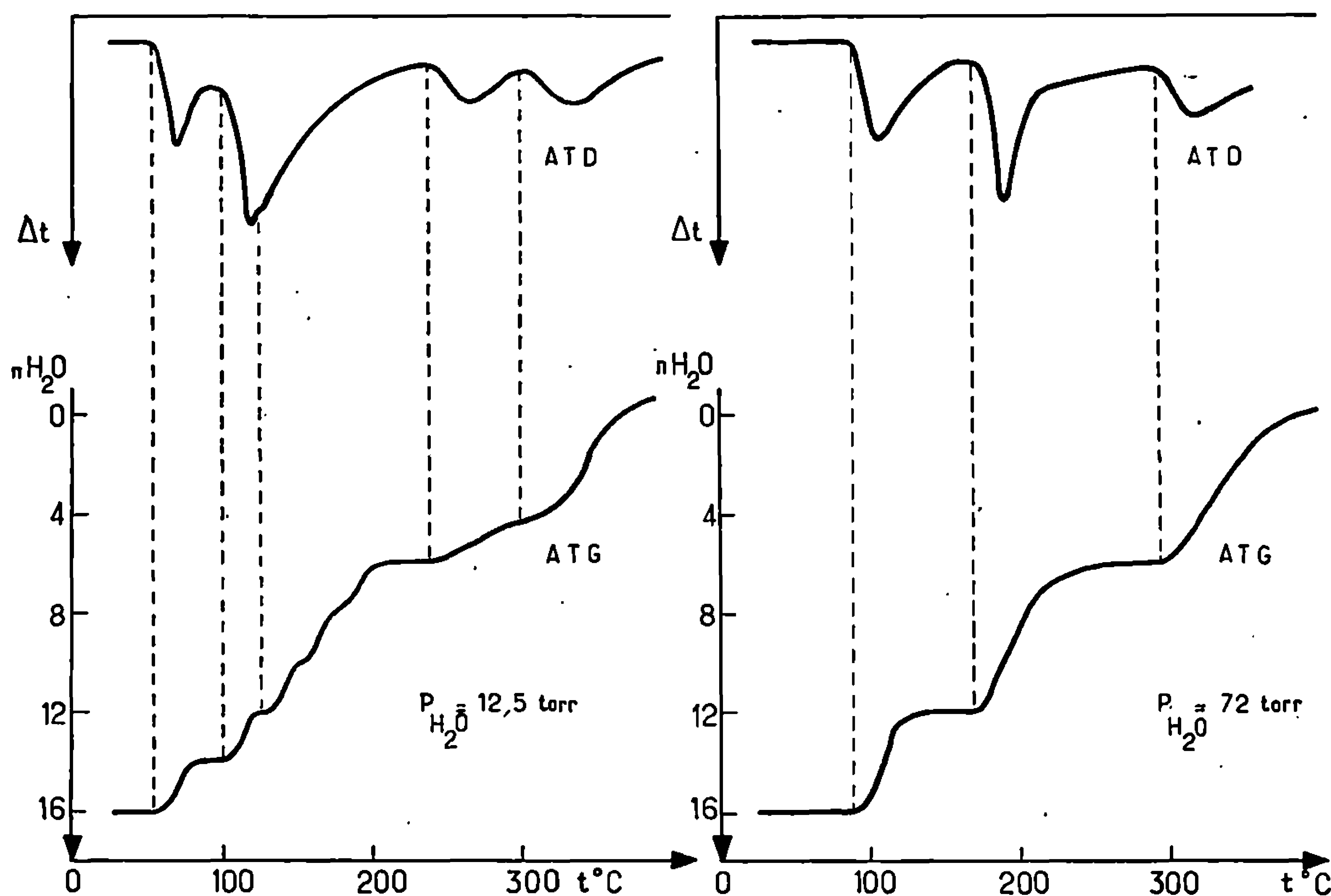


Fig. 1. Fig. 2.

possèdent chacun leur diffractogramme propre; les tableaux I et II rassemblent les valeurs des distances interréticulaires *d* et les intensités relatives de ces différentes phases cristallisées. La comparaison de ces valeurs et de celles relatives aux sulfates hydratés d'aluminium et de gallium montre une remarquable correspondance des raies observées tant en position qu'en intensité pour chacun de ces trois degrés d'hydratation : les relations d'isotypie, mises en évidence par G. Watelle-Marion et coll. [(6), (7)] entre des phases cristallisées de même degré d'hydratation, peuvent être étendues aux séléniates d'aluminium et de gallium :

(1) $Al_2(SO_4)_3.16H_2O$ $Ga_2(SO_4)_3.16H_2O$ $Al_2(SeO_4)_3.16H_2O$ $Ga_2(SeO_4)_3.16H_2O$,

(2) $Al_2(SO_4)_3.14H_2O$ $Ga_2(SO_4)_3.14H_2O$ $Al_2(SeO_4)_3.14H_2O$ $Ga_2(SeO_4)_3.14H_2O$,

(3) $Al_2(SO_4)_3.12H_2O$ $Ga_2(SO_4)_3.12H_2O$ $Al_2(SeO_4)_3.12H_2O$ $Ga_2(SeO_4)_3.12H_2O$,

Comme le montre une étude en cours, la possibilité de syncristallisation entre le sulfate et le séléniate d'aluminium apporte une confirmation de cette isotypie.

Lorsque la déshydratation est poussée au-delà du dodécahydrate, les intensités des raies caractéristiques de ce dernier décroissent très vite sans qu'apparaissent d'autres raies : les échantillons deviennent progressivement amorphes aux rayons X et l'identification cristallographique des phases intermédiaires mises en évidence par A. T. D. et A. T. G. n'est plus possible. Le réarrangement cristallin ne s'effectue qu'après l'élimination des dernières traces d'eau; les sels anhydres, rhomboédriques, ($C_{3i}^2 - R_{\bar{3}}$) appartiennent tous deux à la série des sulfates de métaux trivalents isotypes de $Al_2(SO_4)_3$ [(8), (9)].

Ces résultats montrent la grande analogie entre les hydrates des sulfates et des séléniates d'aluminium et de gallium; en particulier, la déshydratation des sels en $12 H_2O$ s'accompagne toujours d'une amorphisation qui semble liée à l'édifice cristallin [(6), (7)]. La répartition des molécules d'eau, déduite d'études infrarouges [(10), (11)], semble correspondre à une disposition tétraédrique autour des groupements anioniques et une distribution octaédrique autour des cations trivalents, conduisant à un édifice élémentaire stable contenant 12 molécules d'eau de constitution par groupement formulaire. Cet édifice est susceptible d'intégrer par deux fois deux molécules d'eau d'hydratation plus faiblement liées, dont il n'est pas encore possible de prévoir la position; il est détruit par déshydratation.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) N. M. Selivanova, K. K. Samilavskaya, I. S. Streltzov et V. I. Mazenova, *Z. Neorg. Khim.*, 8, 1963, p. 1645.

(2) L. M. Dennis et J. A. Bridgmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1918, p. 1531.

(3) B. Rosso et R. Perret, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 379.

(4) P. Barret et R. Thiard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2823; 261, 1965, p. 2367.

(5) A. Roux et P. Barret, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 769.

(6) A. Roux et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1466.

(7) G. Watelle-Marion et R. Thiard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4105.

(8) R. Perret et B. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2700.

(9) B. Rosso, *Thèse de 3e cycle*, Dijon, 1968.

(10) H. Tanabe, *J. Pharm. Soc. Japan*, 777, 1957, p. 54.

(11) P. A. Giguere et R. Savoie, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 2467.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude de l'étalement de zone migrante en milieu non homogène.* Note (*) de M. **Jean Nicolas**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étalement de zone en chromatographie liquide-liquide dépend du diamètre de la colonne. L'étalement provenant de la dispersion, avec ou sans gradient de concentration, est diminué dans le cas des colonnes de fort diamètre et de faible hauteur. Le phénomène de diffusion réduit l'étalement de la zone dispersée en colonne de fort diamètre. Lorsque dispersion, diffusion et transfert de matière sont simultanés, l'hypothèse d'additivité des variances n'est pas vérifiée contrairement à l'idée couramment admise.

Nous avons mis en évidence précédemment ([1]) au moyen de ^{137}Cs, la contribution de la largeur de zone initiale, de sa concentration, de la vitesse de migration et du tassage sur l'étalement de zone en sortie de colonne après collection des fractions. Nous étudions ici le comportement de zone dispersée, avec ou sans gradient de concentration, par comptage directement sur colonne à l'aide d'un cristal NaI (Tl) dans un château de plomb de 4 cm d'épaisseur à travers une fenêtre de 5 mm. Après discrimination des énergies et intégration sur un temps très court (3,5 s) les courbes d'élution sont enregistrées.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans ([1]) avec des grains de Kel-F tamisés (0,2-0,25 mm, une vitesse linéaire du centre de zone de 2.10^{-2} cm.s^{-1} et une surface libre de passage de la phase mobile de 0,5 cm^2 par centimètre carré de colonne. Afin de comparer l'efficacité des colonnes en fonction du diamètre (5, 12 et 24 mm), nous avons étudié la migration de zones de mêmes largeurs initiales se déplaçant à la même vitesse.

Influence du diamètre en dispersion dynamique. — La migration d'une zone en milieu isotonique dans la phase mobile de la colonne est soumise aux irrégularités locales de vitesse; il en résulte une dispersion dynamique de l'étalement (Δz) qui dépend du diamètre de colonne et de la distance parcourue (L) (domaine étudié : $5 \leq L < 30$ cm). L'étalement dans des colonnes de diamètres 5 et 12 mm est une fonction linéaire de la longueur migrée. (La régression linéaire des bornes α et ω des courbes isochrones ayant une probabilité supérieure à 99,9 %.) Par contre, l'étalement dépend de la racine carrée de L pour un diamètre 24 mm (*fig.* 1).

En désignant par z_π, z_α, z_ω les abscisses du pic et des bornes, le coefficient de dissymétrie des domaines amont et aval de la zone est calculé par l'expression

$$C = \frac{z_\pi - z_\omega}{z_\alpha - z_\pi}.$$

TABLEAU I.

Ø (mm).	L (cm). 5.	10.	15.	20.
5	1,11	1,15	1,16	1,16
12	1,18	1,19	1,16	1,21
24	0,84	1,03	1,17	1,25

Ce coefficient augmente avec la distance parcourue en colonne de diamètre 24 mm, alors qu'il varie peu pour les autres diamètres. Au-delà de 20 cm, la dissymétrie croît avec le diamètre (tableau I).

La migration des bornes α est identique dans les trois colonnes. Nous pouvons supposer que les écarts de vitesse $+\delta v$ dans la partie aval de la zone sont indépendants du diamètre et de la distance parcourue. Par

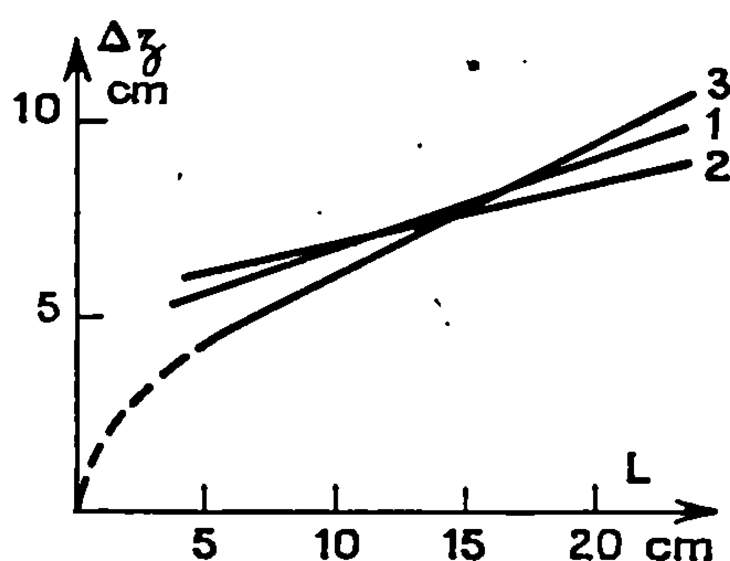


Fig. 1.

(1) Ø 5 mm, $\Delta_z = 0{,}22\,L + 4{,}6$;
(2) Ø 12 mm, $\Delta_z = 0{,}15\,L + 5{,}3$;
(3) Ø 24 mm, $\Delta_z = 1{,}96\,\sqrt{L}$.

contre, les écarts $-\delta v$ en amont du pic restent constants pour les diamètres 5 et 12 mm, mais augmentent avec la distance, en diamètre 24 mm.

INFLUENCE DU DIAMÈTRE EN DISPERSION-DIFFUSION. — L'existence d'un gradient de concentration (1 g/l) entraîne un déplacement par diffusion dans l'espace interstitiel. La simultanéité des phénomènes diminue l'étalement de zone des colonnes de petits diamètres et l'augmente légèrement en diamètres 24 mm (*fig.* 2).

De même qu'en dispersion, il est hautement probable d'avoir une fonction linéaire de la distance parcourue en diamètres 5 et 12 mm, alors qu'en colonne de diamètre 24 mm, l'étalement dépend de $\sqrt{L}$. La migration α_{24} est plus rapide en dispersion avec diffusion qu'en dispersion dynamique alors que les migrations α_{12} et α_5 sont plus lentes. Nous avons successivement :

$$\alpha_5^{DD} < \alpha_{12}^{DD} \leq \alpha_{24}^{D}\ (= \alpha_{12}^{D} = \alpha_5^{D}) < \alpha_{24}^{DD}.$$

(α^D, borne aval en dispersion; α^{DD}, borne aval en dispersion-diffusion).

TABLEAU II.

Ø (mm).	L (cm). 5.	10.	15.	20.
5	1,2	1,36	1,4	1,5
12	1,1	1,03	1,0	0,95
24	0,85	0,88	0,9	0,9

Il semble donc que la contribution de la diffusion latérale augmente quand le diamètre diminue, ce qui suppose l'absence d'échange entre des domaines éloignés. Quel que soit le diamètre de colonne, la diffusion réduit l'étalement de zone par le front ω.

Les variations du coefficient de dissymétrie en fonction du diamètre et de la distance parcourue sont notées dans le tableau II.

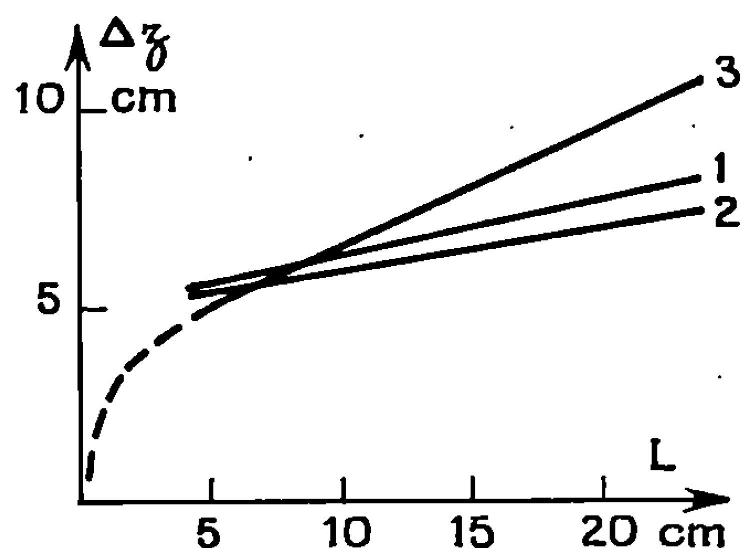


Fig. 2.

(1) Ø 5 mm, $\Delta_z = 0{,}15\,L + 4{,}8$;
(2) Ø 12 mm, $\Delta_z = 0{,}12\,L + 4{,}8$;
(3) Ø 24 mm, $\Delta_z = 2{,}05\,\sqrt{L}$.

La dissymétrie augmente avec la distance parcourue en diamètre 5 mm; elle reste indépendante de L pour 12 et 24 mm de diamètre. Quelle que soit la longueur migrée, la dissymétrie de l'étalement croît lorsque le diamètre diminue.

L'existence d'un gradient de concentration réduit la dissymétrie de la zone dispersée pour les diamètres de 12 et 24 mm. Si l'on assimile les courbes d'élutions à des courbes de Gauss, l'additivité des variances n'est possible que pour la colonne de diamètre 24 mm; dans ce cas, la diffusion augmente de 30 % l'étalement par rapport à la dispersion seule.

En accord avec nos résultats en dispersion avec ou sans gradient de concentration, les travaux de Walker [2] aboutissent à coupler une courte colonne de fort diamètre et une longue colonne de diamètre réduit afin d'accroître l'efficacité des séparations.

DISPERSION, DIFFUSION ET TRANSFERT SIMULTANÉS. — L'élution aqueuse d'une zone de nitrate d'uranyle (50 mg U) sur une colonne de 12 mm de diamètre avec une phase mobile migrante à $2{,}5.10^{-2}$ cm.s^{-1}, entraîne un

étalement de zone proportionnel à la racine carrée de la distance $\Delta z = 2{,}1\sqrt{L}$. La figure 3 montre l'influence séparée des termes contribuant à l'étalement de zone en fonction de la distance parcourue.

Il apparaît clairement que l'on ne peut additionner simplement les variances des termes contribuant à l'étalement de zone migrante. Si l'on

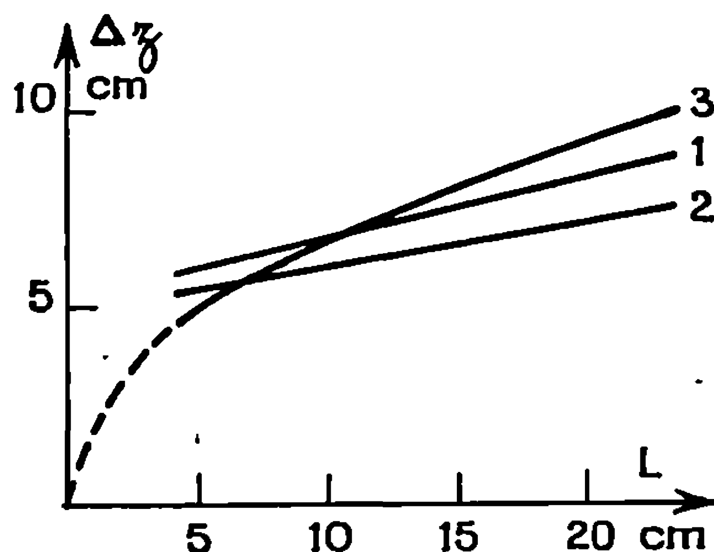


Fig. 3 (Ø 12 mm).
1. Dispersion dynamique;
2. » et diffusion;
3. » , diffusion et transfert.

veut conserver l'hypothèse de l'additivité des variances, il faut connaître le domaine de non-interdépendance de la dispersion dynamique, de la diffusion et du transfert de matière. Nous pensons mettre prochainement en évidence que les seules dispersion et diffusion influent sur la fraction de soluté réextraite en phase mobile et migrante jusqu'à rejoindre le pic, à partir duquel le terme de transfert devient prépondérant. Avec cette hypothèse, l'étalement de zone par dispersion diffusion dépend de l'histoire du soluté et varie le long de la colonne.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) J. Nicolas, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 67.
(2) J. Q. Walker, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 226.

*(Faculté des Sciences de Marseille,
Laboratoire de Chimie industrielle,
Saint-Jérôme
et C. E. N. Cadarache,
Service d'Analyse et de Chimie appliquée,
13-Marseille, Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la solubilité de la magnésie dans la zircone cubique métastable obtenue à basse température.* Note (*) de Mlle **Monique Thérasse** et M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilité de la magnésie dans la zircone cubique métastable est supérieure à sa solubilité dans la zircone cubique stable à haute température. En outre, la solubilité de la magnésie dans la zircone cubique métastable semble diminuer lorsque la température s'élève. On donne une interprétation de ce dernier phénomène dans le cadre de la théorie des changements de phase.

Dans une Note précédente, l'un de nous a montré que la température de cristallisation d'un oxyde amorphe précipité peut s'élever de façon très sensible si cet oxyde est coprécipité avec un oxyde étranger ([1]). En particulier lorsque la zircone est coprécipitée avec différents oxydes métalliques, elle forme dans de nombreux cas, après cristallisation, une solution solide cubique métastable ([2]). Nous nous proposons dans cette Note d'étudier plus particulièrement cette solution solide cubique quand l'oxyde d'addition est la magnésie.

Les solutions solides de magnésie dans la zircone ont été préparées par la technique de coprécipitation dans le méthanol décrite par Stocker et Collongues [([3]), ([4])] qui consiste à introduire dans une solution ammoniacale, des solutions d'oxychlorure de zirconium et de nitrate de magnésium de compositions différentes. Les produits obtenus ont été lavés puis séchés à l'étuve à 60°C pendant une nuit.

La composition des divers précipités a été déterminée par analyse chimique : cependant, leur très faible solubilité dans les différents milieux d'attaque rend pratiquement impossible un dosage direct; cela nous a conduits à doser les ions Zr^{4+} et Mg^{2+} qui restent en solution après lavage et à en déduire la composition des précipités par différence. L'ion Zr^{4+} a été dosé par colorimétrie en utilisant l'alizarine S ([5]); l'ion Mg^{2+} a été dosé par absorption atomique.

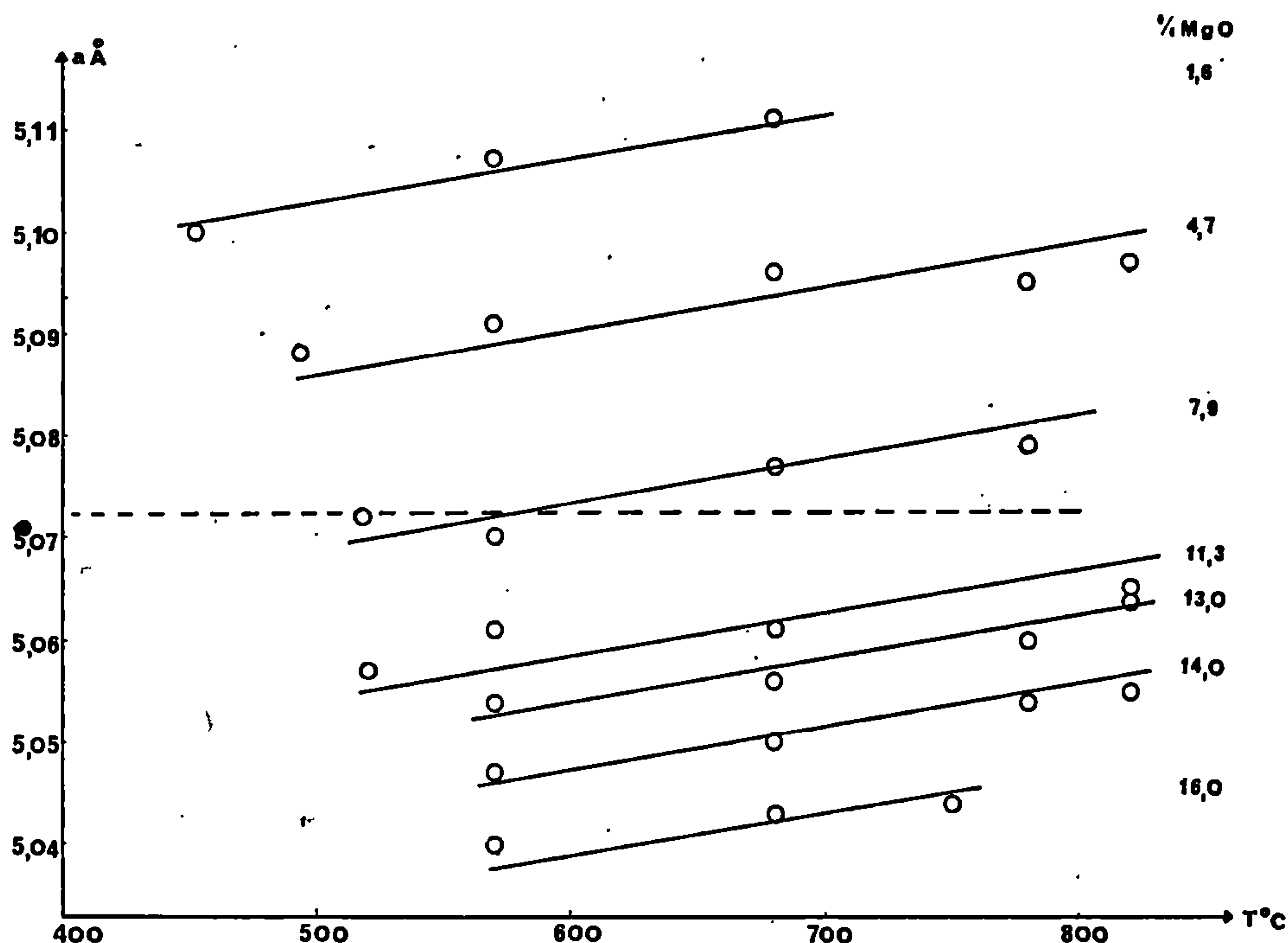
Nous avons déterminé les températures de cristallisation des coprécipités par analyse thermique différentielle (vitesse de chauffe : 575°C/h) ([6]) et nous avons vérifié qu'il se forme en général une solution solide cubique aussitôt après cristallisation.

Nous avons étudié les solutions cubiques métastables de différentes compositions obtenues après chauffage, à des températures supérieures à leur température de cristallisation. Dans ce but, nous avons formé ces solutions solides en chauffant les coprécipités amorphes pendant 17 h dans des fours préalablement portés aux températures convenables.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure : on peut tout d'abord constater que le paramètre *a* des solutions solides diminue très notablement quand la teneur initiale en magnésie augmente. Nous avons observé les valeurs les plus faibles de *a* lorsque le coprécipité contient 16 % de magnésie

(en moles). On peut remarquer que la valeur de ce paramètre est inférieure d'environ 0,03 Å au paramètre de la solution solide cubique saturée de magnésie dans la zircone cubique stable à 1500° : on voit donc que la solubilité de la magnésie dans la zircone cubique métastable est nettement supérieure à sa solubilité dans la zircone cubique stable, à 1500°.

On voit également sur la figure que le paramètre *a* de chacune des solutions solides cubiques métastables qui contiennent entre 1,6 et 16 %



Variation du paramètre *a* des solutions solides cubiques métastables de différentes compositions en fonction de la température (- - - paramètre *a* de la solution solide cubique stable à 1500°C).

de magnésie (en moles) croît de façon pratiquement linéaire lorsque la température s'élève. Cette augmentation de paramètre traduit une diminution de la concentration en magnésie dans la phase cubique.

Cette précipitation de la magnésie pourrait être due à l'élimination progressive, par suite de l'élévation de la température, des nombreux défauts hors d'équilibre que contiennent les phases cubiques métastables. Ce processus ne peut cependant intervenir que si la concentration en magnésie des solutions solides métastables est supérieure à sa solubilité dans la zircone cubique stable : la figure montre que des solutions solides cubiques métastables dont le paramètre *a* est supérieur à celui de la solution solide cubique saturée stable libèrent de la magnésie. On peut donc penser que, si l'élimination des défauts joue un rôle, ce n'est certainement pas le seul facteur à considérer.

Nous pensons qu'un deuxième facteur pourrait être lié à la formation progressive de la zircone quadratique au sein de la phase cubique lorsqu'on élève la température au-dessus de 500°.

Une telle conception pourrait être rapprochée de la théorie d'Ubbelhode [7] relative aux transformations allotropiques caractérisées par l'existence de relations structurales entre la phase formée et celle qui se transforme, et au cours desquelles se forment des « cristaux hybrides » où les deux phases coexistent.

Si on considère la très faible solubilité de la magnésie dans la zircone quadratique (< 2 % en moles), on conçoit en effet que la transformation progressive de la phase cubique en phase quadratique s'accompagne d'une diminution progressive de la solubilité de la magnésie : ce dernier phénomène permettrait de rendre compte de l'augmentation du paramètre *a* de la phase cubique quand la température s'élève.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) G. Montel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 716.
(2) H. J. Stocker, *Thèse*, Paris, 1960 (*Ann. Chim.*, 1960, p. 1459).
(3) H. J. Stocker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
(4) H. J. Stocker et R. Collongues, *XVIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, p. 647.
(5) G. Charlot, *Les méthodes de la Chimie analytique. Analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1966, 5e éd., p. 990.
(6) J. Livage et Ch. Mazières, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2993.
(7) A. R. Ubbelhode, *Proc. of the 4th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids*, Amsterdam, 1960, Elsevier Publishing Company, 1961, p. 249.

(*Département de Chimie inorganique,*
Laboratoire associé au C.N.R.S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un nouvel oxyde trirutile* Ta_2CrO_6. Note (*) de MM. **Jean-Claude Bernier** et **Pierre Massard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde mixte Ta_2CrO_6 a été préparé. La structure, de type trirutile, présente une déformation monoclinique. Les paramètres sont :

$$a = 4{,}74_0 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$b = 4{,}75_0 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$c = 9{,}30_6 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$\beta = 90^\circ 57'.$$

Cet oxyde est paramagnétique variable avec une constante de Curie, C = 2,80.

Les oxydes trirutiles de formule Ta_2MO_6 où M représente un ion bivalent de la série des métaux de transition ont été signalés par divers auteurs [(1), (2), (3)]. Récemment, nous avons mis au point la préparation de Ta_2VO_6 comportant le vanadium à l'état d'oxydation +2 (4) et étudié sa structure (5). Au cours d'une étude systématique des oxydes trirutiles, nous avons tenté et réussi la préparation de l'oxyde Ta_2CrO_6.

Les préparations ont été faites par réaction à l'état solide suivant le schéma



$$3\,Ta_2O_5 + Cr_2O_3 + Cr \rightarrow 3\,Ta_2CrO_6.$$

L'oxyde Cr_2O_3, très réactif, préparé par décomposition du chromate d'ammonium est mélangé très intimement au chrome pulvérulent (« Koch-Light » + 99,5 %), puis broyé soigneusement avec l'oxyde Ta_2O_5 (« Koch-Light » 99,9 %) préalablement calciné à 900°. Ces mélanges subissent, en ampoules de silice scellées sous vide, trois recuits successifs, répartis comme suit : le premier recuit d'homogénéisation effectué à 800°C environ, est suivi de deux autres, de 40 h de durée chacun, à des températures comprises entre 950 et 1000°C. Après le dernier recuit, les échantillons sont refroidis jusqu'à la température ordinaire, à la vitesse moyenne de 250°C/h.

Afin de compenser les traces d'oxydation qui existent toujours dans le chrome en poudre, plusieurs familles d'échantillons ont été préparées. Nous avons fait varier le rapport Cr/Cr_2O_3 autour de valeurs légèrement supérieures à 1 tout en gardant cependant le taux $Ta/Cr = 2$, ce qui revient à faire varier légèrement le taux d'oxydation du chrome en intervenant sur le bilan oxygène. Après réaction avec Ta_2O_5 dans les conditions précédemment définies, ces échantillons ne montrent à l'analyse radiocristallographique que les raies de diffraction correspondant à une seule phase nouvelle exempte de traces de Ta_2O_5, de Cr_2O_3 ou de chrome. D'autre part, il ne semble pas y avoir de différences fondamentales entre

les clichés de diffraction X des échantillons correspondant aux différentes préparations, ce qui semble indiquer que le composé Ta_2CrO_6 admet pour une même structure quelques écarts à la stœchiométrie.

Comme le montre la figure, les clichés de diffraction X de Ta_2CrO_6 présentent une grande analogie avec les clichés de diffraction des composés de structures trirutiles (Ta_2NiO_6). Les différences les plus notables sont l'apparition de triplets issus des raies d'indice *hol* du système trirutile quadratique, telle que la raie 103, et certains dédoublements de raies d'indice *hkl* avec $h = k$, telle la raie 112, caractéristiques d'une déformation monoclinique de la structure quadratique. En effet, toutes les

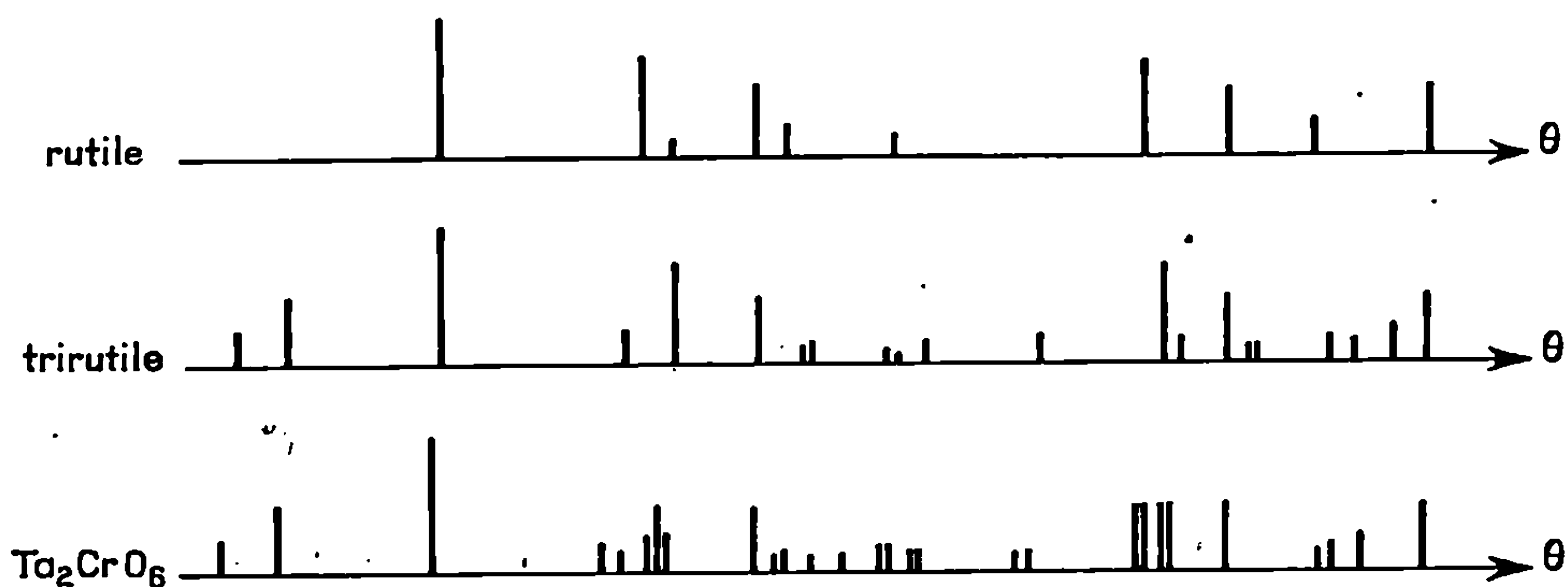


Diagramme X des structures rutiles, trirutiles et Ta_2CrO_6.

raies du spectre de diffraction X s'indexent sur la base d'une maille monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 4,74_0 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 4,75_0 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 9,30_6 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$\beta = 90°57'.$$

Densité : mesurée, $8,01 \pm 0,03$; calculée, 8,08.

A la précision de nos mesures, il est très difficile de différencier *a* et *b*, qui ont probablement des valeurs très voisines sinon égales, puisque les raies d'indice *h*00 de la structure quadratique ne se dédoublent pas nettement. La densité calculée à partir des paramètres obtenus est en accord avec la densité expérimentale faite sur poudre, et montre bien l'existence de deux motifs Ta_2CrO_6 par maille. Une étude cristallographique plus détaillée actuellement en cours devrait permettre de définir le groupe d'espace et de préciser les paramètres de position des divers ions présents dans la maille.

Un problème particulièrement intéressant se pose quant à l'état d'oxydation du chrome dans cet oxyde mixte. Trois solutions peuvent être retenues :

(1) $2\,Ta^{5+}, Cr^{2+}$; (2) $Ta^{5+}, Ta^{4+}, Cr^{3+}$; (3) $2\,Ta^{4+}, Cr^{4+}$.

La première solution assimile cet oxyde aux tantalates de structure trirutile des métaux bivalents; la seconde est l'un des termes d'une solution solide $TaCrO_4$-TaO_2, la dernière correspond à une solution solide hypothétique TaO_2-CrO_2. En fait, les mesures magnétiques permettent de choisir entre ces diverses hypothèses. En effet, en ne considérant que les seuls moments de spin, les constantes de Curie correspondantes seraient :

$$1^o \quad C = 3; \qquad 2^o \quad C = 2,25; \qquad 3^o \quad C = 1,75.$$

Les mesures de susceptibilités magnétiques effectuées entre 20 et 900°C montrent que cet oxyde obéit à une loi de Curie-Weiss dans ce domaine de température et que la valeur de la constante de Curie est proche de 2,80, voisine de la valeur calculée pour $C_{Cr^{2+}}$ en ne considérant que le seul moment de spin.

Cet oxyde serait donc l'un des rares oxydes mixtes du chrome divalent, « ion » qui serait stabilisé dans une structure de type trirutile. Ce fait peut en partie être corroboré par l'étude de la structure qui est en effet une déformation monoclinique de la structure quadratique, qui est la seule rencontrée dans les tantalates des métaux divalents (6). Cette déformation serait l'indice macroscopique d'un effet Jahn Teller coopératif induit très souvent par les ions de couche externe $3d^4$ en coordinence octaédrique et déjà rencontré pour le chrome divalent dans le radical $Cr(H_2O)_6^{2+}$ et CrF_2 (7). Cette déformation serait ici le résultat d'une différence importante entre les distances chrome-oxygène, intervenant dans l'octaèdre de coordinence. Cette hypothèse devrait pouvoir être vérifiée par une étude structurale complète.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) BYSTRÖM, B. KOK et B. MASON, *Arkiv. Kemi Mineral. Geol.*, 15 B, n° 4.
(2) BRANDT, *Arkiv. Kemi Mineral. Geol.*, 17 A, n° 95.
(3) C. BRIAN, MASON et VITALIANO, *J. Amer. Mineralogist*, n° 1, 1962, p. 37.
(4) J.-C. BERNIER et P. POIX, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1164.
(5) J.-C. BERNIER et P. POIX, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 119.
(6) P. POIX et J.-C. BERNIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 7, 1968, p. 2697.
(7) L. E. ORGEL, *Chimie des Métaux de transition.*

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences,* Bâtiment 420, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Description d'une surstructure* Zr_3O_4. Note (*) de MM. Alain Dubertret et Pierre Lehr, présentée par M. Georges Chaudron.

Une surstructure Zr_3O_4 est décrite à partir de son diagramme de diffraction X, puis comparée aux surstructures Zr_3O_{1-x} et Zr_3O_{1+x}. Dans ces trois surstructures, un tiers des sites interstitiels octaédriques de la structure hexagonale compacte du zirconium α sont occupés par l'oxygène en un sous-réseau correspondant à un empilement compact. La séquence adoptée par cet empilement est déterminée par l'écart à la stœchiométrie de la surstructure envisagée.

La solution solide zirconium α-oxygène est une solution solide d'insertion. Les atomes d'oxygène se distribuent parmi les sites interstitiels octaédriques de la structure hexagonale compacte du zirconium α. Dans certaines conditions il se forme une surstructure zirconium α-oxygène résultant d'une distribution des atomes d'oxygène en un sous-réseau ordonné. Ce sous-réseau pouvant adopter diverses structures, on est conduit à envisager une grande variété de surstructures zirconium α-oxygène.

Au cours d'une étude précédente [(1), (2)] nous avions observé l'existence de raies de surstructure de type différent dans les diagrammes de diffraction X de trois alliages zirconium α-oxygène de compositions voisines de 25 atomes % d'oxygène. Nous mettions ainsi en évidence l'existence de trois surstructures correspondant à une formule proche de Zr_3O : *a*. une surstructure Zr_3O_{1+x} apparaissant dans les alliages de composition 27,5 atomes % d'oxygène, bruts de trempe ou recuits et correspondant à la surstructure décrite par Holmberg (3); *b*. une surstructure Zr_3O_{1-x} apparaissant dans les alliages de composition 22,5 atomes % d'oxygène, après recuit de sept semaines à 400°C, et que nous avons décrite (4); *c*. une surstructure Zr_3O_4 apparaissant dans les alliages de composition 25 atomes % d'oxygène, après recuit de sept semaines à 400°C.

Dans cette Note, nous nous proposons de décrire cette surstructure Zr_3O_4 à partir de son diagramme de poudre obtenu selon la méthode Seeman-Bohlin en transmission.

Pour rendre compte de la position des raies de surstructure observées (*cf.* tableau) on est amené à adopter comme maille élémentaire de la surstructure Zr_3O_4 une maille multiple de la maille de base du zirconium α. Ses paramètres sont tels que $a = \sqrt{3}\, a_0 = \sqrt{3} \times 3{,}2503$ Å $\doteq 5{,}56295$ Å; $c = 6\, c_0 = 6 \times 5{,}1975$ Å $= 31{,}1850$ Å, où a_0 et c_0 sont les paramètres de la solution solide zirconium-oxygène à 25 atomes % d'oxygène (3).

Les indices attribués sur la base de cette maille aux raies observées sont tels que $-h + k + l = 3n$. Le groupe d'espace de cette surstructure est donc un groupe rhombohédrique R.

TABLEAU.

Raies de diffraction de la structure Zr_3O_1 (λ Cu K_α).

h k.l Zr α.	h k.l Zr_3O_1.	$\sin^2\theta$ calculé.	I observée.	h k.l Zr α.	h k.l Zr_3O_1.	$\sin^2\theta$ calculé.	I observée.
–	0 0. 3	0,005 49	–	–	2 0. 7	0,129 73	m
–	0 0. 6	0,021 96	–	–	0 0.15	0,137 25	fff
–	1 0. 1	0,025 57	–	–	2 0. 8	0,138 88	–
–	1 0. 2	0,027 40	m	–	1 0.14	0,144 52	–
–	1 0. 4	0,034 72	–	–	2 0.10	0,160 84	–
–	1 0. 5	0,040 21	m	1 0.2	1 1.12	0,162 73	FF
–	0 0. 9	0,049 41	–	–	2 0.11	0,173 65	–
–	1 0. 7	0,054 85	f	–	2 1. 1	0,175 33	ff
–	1 0. 8	0,064 00	–	–	2 1. 2	0,177 16	–
1 0.0	1 1. 0	0,074 88	FF	–	1 0.16	0,181 12	–
–	1 1. 3	0,080 37	–	–	2 1. 4	0,184 48	ff
–	1 0.10	0,085 96	–	–	2 1. 5	0,189 97	ff
0 0.2	0 0.12	0,087 84	FF	–	0 0.18	0,197 66	–
1 0.1	1 1. 6	0,096 84	FFF	–	1 0.17	0,201 25	–
–	1 0.11	0,098 77	–	–	2 0.13	0,202 93	–
–	2 0. 1	0,100 45	–	–	2 1. 7	0,204 61	ff
–	2 0. 2	0,102 28	–	–	1 1.15	0,212 13	–
–	2 0. 4	0,109 60	–	–	2 1. 8	0,213 76	fff
–	2 0. 5	0,115 09	fff	–	2 0.14	0,219 40	–
–	1 1. 9	0,124 29	–	1 1.0	3 0. 0	0,224 63	FF
–	1 0.13	0,128 05	–				

Il est vraisemblable que les atomes d'oxygène se distribuent de façon à ne pas occuper simultanément deux sites interstitiels octaédriques superposés dans la direction de l'axe *c*, ce que l'on observe effectivement dans les surstructures Zr_3O_{1-x} et Zr_3O_{1-x}. En effet, cela correspond à la formation d'une paire de plus proches voisins, incompatible avec une ionisation partielle de l'oxygène dans les surstructures du type Zr_3O [4]. De plus, la diffusion par l'intermédiaire des sites interstitiels octaédriques étant aisée [5], une telle paire de plus proches voisins est facilement détruite par saut d'un des atomes d'oxygène dans le site directement supérieur ou inférieur.

Il est vraisemblable que la condition précédente est satisfaite dans la surstructure intermédiaire Zr_3O_1 de la même façon que dans les surstructures Zr_3O_{1-x} et Zr_3O_{1+x}. C'est-à-dire que dans chaque plan { 0001 } des sites interstitiels octaédriques, un tiers des sites sont occupés par l'oxygène en un réseau plan hexagonal, et que les plans d'oxygène ainsi obtenus s'empilent selon une séquence compacte.

Dans la maille adoptée cette séquence compacte correspond à une successions de 12 plans d'oxygène. Or on peut démontrer [6] que seule la séquence ABABCACABCBC est compatible avec un groupe d'espace R.

Les positions des atomes de zirconium et d'oxygène dans la maille sont alors déterminées. Une telle structure peut se décrire de la façon suivante :

Groupe spatial R 32 (n° 155).

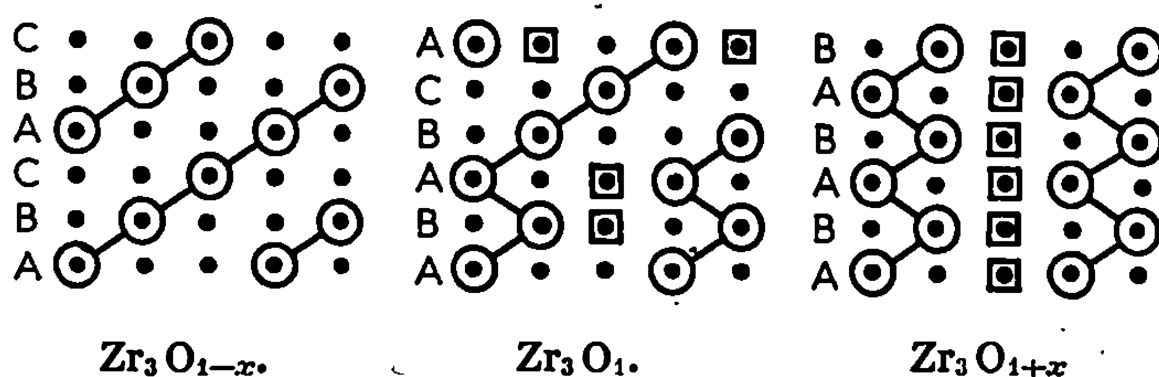
Maille : $a = 5{,}56295$ Å; $c = 31{,}1850$ Å. Maille contenant : 12 Zr_3O.

12 O en 6 *c* avec $z = 3/24$ et $z = 7/24$.

9 Zr en 9 *d* avec $x = 1/3$; 9 Zr en 9 *e* avec $x = 1/3$.

18 Zr en 18 *f* avec $x = 2/3$, $y = 0$, $z = 2/24$.

Les surstructures Zr_3O_{1-x}, Zr_3O_1 et Zr_3O_{1+x} sont toutes les trois définies par un sous-réseau des atomes d'oxygène correspondant à un



Zr_3O_{1-x}. Zr_3O_1. Zr_3O_{1+x}

Distribution de l'oxygène
dans les sites interstitiels octaédriques des plans $\{11\bar{2}0\}$ du zirconium α.

- ● Site interstitiel octaédrique;
- ○ Site occupé par l'oxygène en position de surstructure;
- □ Site vacant dans lequel un oxygène excédentaire peut se placer sans créer une paire de plus proches voisins.

empilement compact. La différenciation s'observe dans les séquences adoptées par cet empilement. Nous pouvons les décrire de la façon suivante (*cf.* figure) :

Zr_3O_{1-x}	/ABC/ABC/A..............	Séquence cubique
Zr_3O_1	/ABABCACABCBC/A......	–
Zr_3O_{1+x}	/AB/AB/A................	Séquence hexagonale

L'existence de ces diverses séquences se comprend bien si l'on tient compte du fait que ces structures ne sont pas stœchiométriques, et qu'il faut placer dans la maille des atomes d'oxygène qui ne sont pas en position de surstructure, sans pour autant créer une paire de plus proches voisins. Dans la figure, nous avons noté □ les sites interstitiels octaédriques vacants dans lesquels on peut placer un atome d'oxygène excédentaire sans créer une paire de plus proches voisins. Ces sites possibles n'existent que dans les portions d'empilement correspondant à une séquence /AB/AB/A.... Il n'en existe pas dans la structure Zr_3O_{1-x}, on en trouve quelques-uns dans la structure Zr_3O_1, et ils sont les plus nombreux dans la structure Zr_3O_{1+x}. Le nombre de ces sites □ dans ces trois structures est donc bien en relation avec la composition d'alliages pour laquelle elles se forment.

Par ailleurs, on peut se rendre compte que ce sont les atomes d'oxygène excédentaires qui créent des portions d'empilement correspondant à une séquence /AB/AB/A.... Nous pouvons en esquisser le mécanisme qui ne fait appel qu'à la diffusion par l'intermédiaire des sites interstitiels octaédriques. Si l'on place un atome d'oxygène excédentaire dans un site vacant de la structure Zr_3O_{1-x}, la paire de plus proches voisins formée se détruira par saut d'un des atomes d'oxygène dans un site directement supérieur ou inférieur, selon le cas. Après réajustement des atomes d'oxygène autour de ce défaut, on observe l'apparition d'un germe d'empilement /AB/AB/A..., l'atome d'oxygène excédentaire se plaçant dans le site possible □ ainsi formé. Si alors on augmente le nombre d'atomes d'oxygène excédentaires, on voit se développer le pourcentage de séquence /AB/AB/A... et l'on passe ainsi progressivement de la structure Zr_3O_{1-x} à la structure Zr_3O_{1+x}, en passant par la structure intermédiaire Zr_3O_1. On peut noter que le mécanisme que nous venons d'esquisser est très analogue à celui que l'on observe dans l'effet Suzuki, où une impureté provoque un défaut d'empilement dans un réseau métallique et se trouve piégée dans ce défaut d'empilement.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) A. Dubertret et P. Lehr, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1147.
(2) A. Dubertret, J. Debuigne et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Mét.*, n° 10, 1967, p. 895.
(3) B. Holmberg et T. Dagerhamn, *Acta Chemica Scandinavia*, 15, 1961, p. 919.
(4) A. Dubertret et P. Lehr, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 820.
(5) L. V. Azaroff, *J. Appl. Phys.*, 32, n° 9, 1961, p. 1658.
(6) A. L. Patterson et J. S. Kasper, *International Tables for X-Ray crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, England, II, 1959, p. 342.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE — *Sur la décomposition thermique des chromates* $ZnCrO_4$ *et* $CdCrO_4$. Note (*) de MM. **Robert Kohlmuller** et **Jean Omaly**, présentée par M. Georges Champetier.

Les analyses magnétique, cristallographique et thermogravimétrique différencient les chromates de cadmium et zinc quant à leur décomposition.
Le premier $CdCrO_4$ conduit à 563°C à une phase nouvelle $CdCrO_3$ orthorhombique : $a = 11,25$, $b = 9,89$, $c = 8,945$ Å; $d = 5,61$; $Z = 16$. Le chrome est alors au degré d'oxydation + 4. Le second, $ZnCrO_4$, met en évidence à 316°C une phase $ZnCrO_{3,75}$ dont la structure est analogue à celle du chromate. Dans ce cas, la moitié du chrome est passée du degré 6 au degré 5.

Les chromites peuvent être préparés, entre autres, par décomposition thermique des chromates. Cette méthode nous a conduits à étudier plus en détail les phénomènes accompagnant leur décomposition. Charcosset [1] remarque qu'il existe un palier de poids constant lors de la thermolyse mais sans préciser la nature des phases intermédiaires.

Les chromates $ZnCrO_4$ et $CdCrO_4$ sont préparés par synthèse hydrothermique à 200°C par réaction entre CrO_3 et l'oxyde ou le carbonate métallique correspondant selon la méthode de Briggs [2]. Les spectres de rayons X sont en bon accord avec les données cristallographiques de Brandt [3]. L'analyse chimique par volumétrie au sel de Mohr pour le chrome, et à l'E. D. T. A. pour zinc et cadmium conduit à adopter les formules $ZnCrO_4$ et $CdCrO_4$ avec une pureté de 98,3 et 99,7 % respectivement.

La décomposition est étudiée par analyse thermogravimétrique, magnétique et radiocristallographique.

Chromate de cadmium. — Le début de la décomposition (*fig.* 1) commence à 184° et la fin se situe vers 660°. Entre ces températures, le thermogramme indique deux paliers de poids constant : le premier de 334 à 520°; le second peu marqué, vers 563°C.

À 660°C l'analyse aux rayons X montre que l'on obtient un mélange de chromite et d'oxyde de cadmium, la perte de poids correspond à 0,75 mole O_2 par mole de $CdCrO_4$. A 334°C le produit de départ a perdu 0,7 % de son poids. Le spectre X du composé reste inchangé. L'analyse magnétique ne nous montre pas de variation sensible de susceptibilité.

Par contre, à 563°C le composé a perdu environ 7 % de son poids, soit 0,5 mole O_2/mole $CdCrO_4$. L'analyse cristallographique faite sur un échantillon pastillé et chauffé 12 h à 540°C, sous courant d'oxygène, montre l'existence d'une phase nouvelle. Cette phase suit une loi de Curie simple $\chi = 0,98/T$, soit $\mu = 2,81$. Cette valeur est très proche de celle attendue pour le chrome à l'état d'oxydation + 4 qui est $\mu = 2,83$ [4]. On peut donc attribuer à cette phase la formule $CdCrO_3$. Un composé analogue

$PbCrO_3$ existe, il est obtenu par action de PbO sur CrO_2 sous pression et possède une structure type perovskite ([5]). Le facteur de tolérance de Goldsmidt, t, pour $PbCrO_3$ doit être voisin de 1. Cette supposition permet d'admettre pour rayon ionique de Cr^{4+} la valeur 0,52. Cette valeur appliquée à $CdCrO_3$ donnerait $t = 0{,}89$. C'est la valeur limite inférieure de passage entre perovskite et perovskite distordue ([6]). Or $CdCrO_3$ s'indexe dans un système orthorhombique avec $a = 11{,}25$, $b = 9{,}89$, $c = 8{,}945$ Å; $d^4_{25} = 5{,}61$,

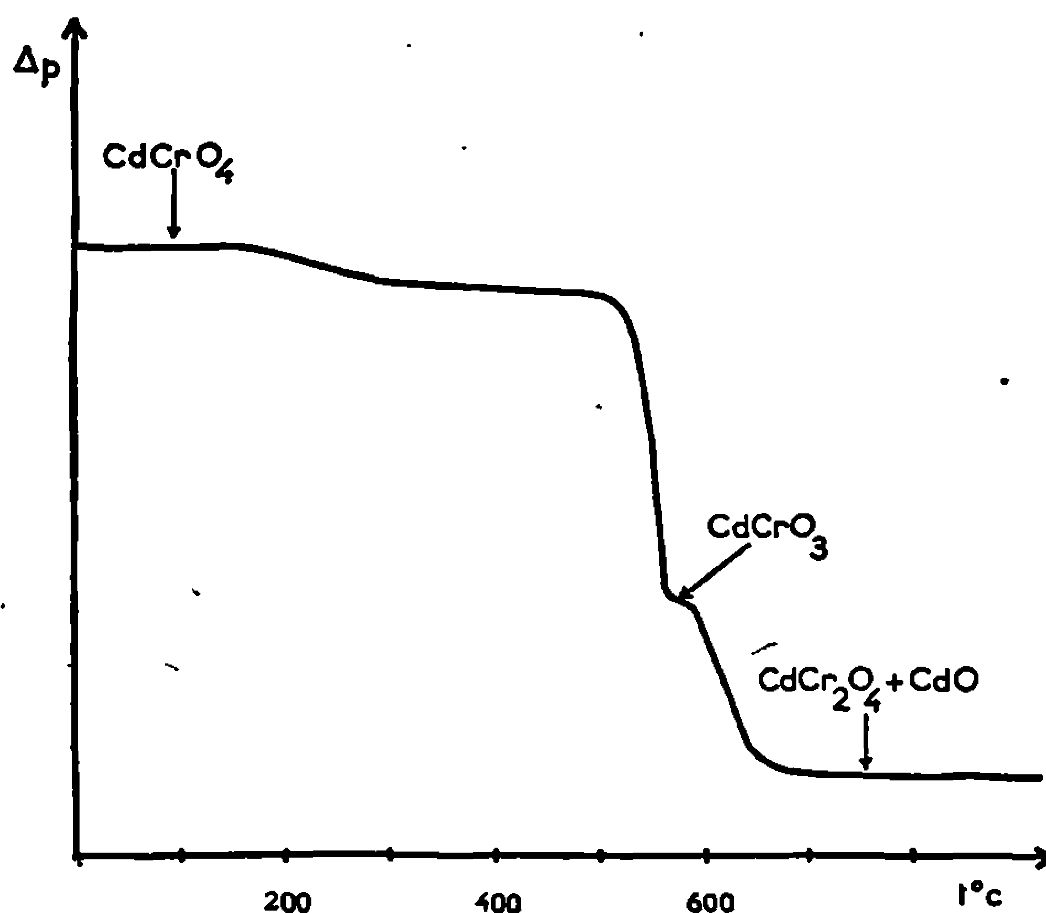
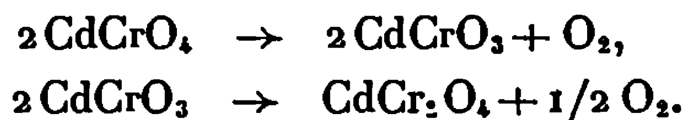


Fig. 1. — Thermolyse du chromate de cadmium.

soit Z = 16, la densité déduite étant de 5,68. Il ne semble donc pas que $CdCrO_3$ puisse entrer dans la classe de ces composés.

En résumé, la décomposition de $CdCrO_4$ peut se schématiser par les deux réactions :



$$2\,CdCrO_4 \rightarrow 2\,CdCrO_3 + O_2,$$
$$2\,CdCrO_3 \rightarrow CdCr_2O_4 + 1/2\,O_2.$$

Remarque. — Mis en suspension dans l'eau pendant 12 h, $CdCrO_3$ s'hydrate et passe du jaune brun au vert. Le composé suit alors une loi de Curie-Weiss $\chi = 0{,}98/T - 14$. Une analyse thermogravimétrique montre que le composé perd son eau vers 160° pour redonner le produit anhydre.

Chromate de zinc. — Le début de la décomposition se situe vers 160° (*fig.* 2). Un seul palier intermédiaire se manifeste de 316 à 344°. La perte de poids est alors de 2,6 %, soit 0,25 atome d'oxygène environ par mole de $ZnCrO_4$, ce qui correspond à une formule globale $ZnCrO_{3,75}$. La décomposition complète a lieu vers 566°C avec perte de 1,5 mole d'oxygène.

L'analyse aux rayons X du produit obtenu lors du palier de décomposition montre qu'il s'agit d'un composé ayant la structure du chromate de zinc, soit :

$$a = 5,505, \quad b = 8,383, \quad c = 6,219 \text{ Å}.$$

L'étude de la variation de $1/\chi$ en fonction de la température conduit à une loi de Curie-Weiss de la forme $\chi = 0,17/T + 298$. Cette constante de Curie est en bon accord expérimental avec la constante de Curie calculée en supposant que la moitié du chrome de $ZnCrO_4$ passe du degré + 6 à + 5.

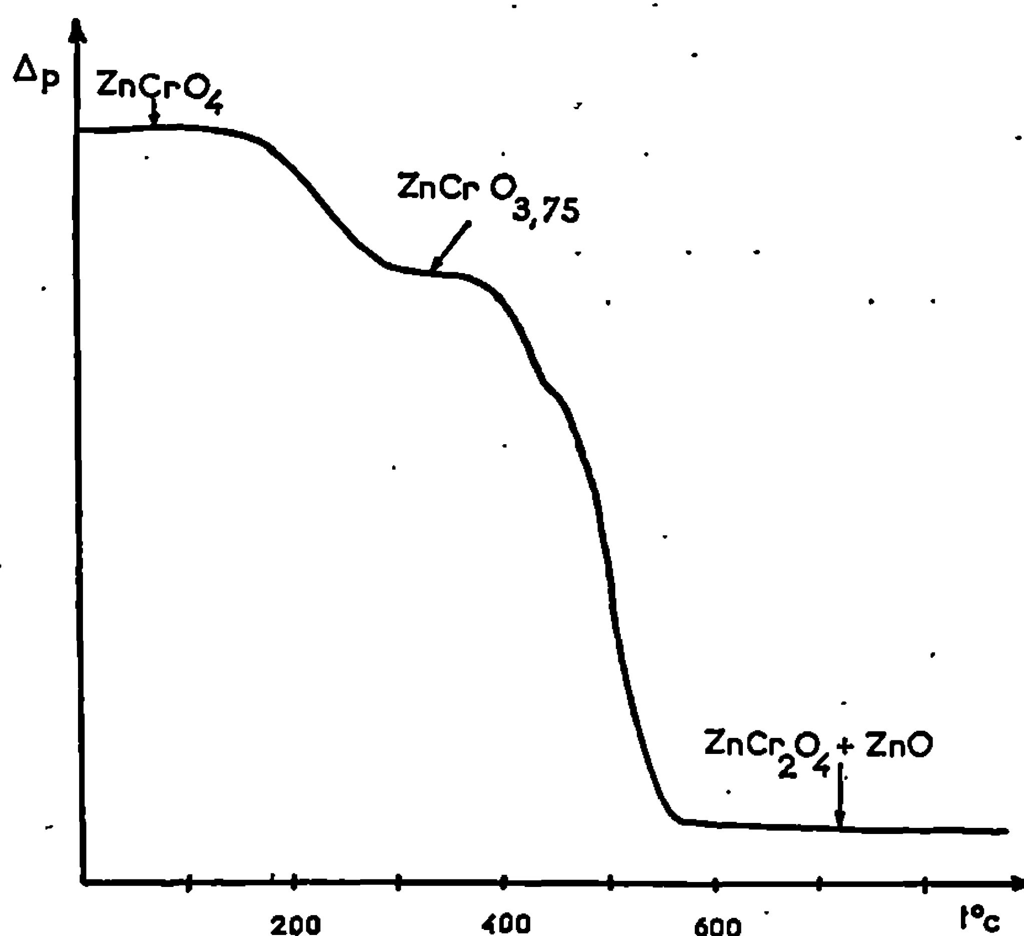


Fig. 2. — Thermolyse du chromate de zinc.

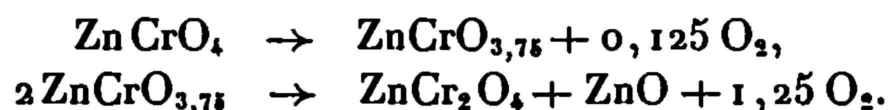
En effet, en prenant $C_{Cr^{6+}} = 0$ et $C_{Cr^{5+}} = 0,37$ on trouve une valeur théorique $C = (C_{Cr^{6+}} + C_{Cr^{5+}})/2 = 0,18$ en bon accord avec la valeur expérimentale 0,17.

A partir de 566°C l'analyse radiocristallographique montre l'existence de $ZnCr_2O_4$ et de ZnO. L'oxyde ZnO est alors mal cristallisé. Le mélange $ZnCr_2O_4$ et ZnO ne présente un état cristallin satisfaisant qu'aux environs de 1000° (raies fines et intensités conformes au rapport chromite/ZnO égal à 1).

Cette évolution est analogue à celle observée lors de la formation du chromite de magnésium par décomposition du chromate ($r_{Zn^{2+}}$ est d'ailleurs voisin de $r_{Mg^{2+}}$); Ouritska [7] a admis alors la formation d'un chromite basique $(MgO)_2Cr_2O_3$. Cette hypothèse semble être rejetée par R. G. Darrie, W. P. Doyle et I. Kirkpatrick [8]. Dans le cas du chromate de zinc, nous avons repris l'étude du système Cr_2O_3-ZnO. L'analyse spectrale a toujours conduit à rejeter l'hypothèse de la formation d'un chromite basique.

Nous devons également signaler que la courbe thermogravimétrique montre vers 460° un très faible accident. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la phase intermédiaire correspondante.

Le chromate de zinc se décompose donc selon :



$$ZnCrO_4 \rightarrow ZnCrO_{3,75} + 0,125\,O_2,$$
$$2\,ZnCrO_{3,75} \rightarrow ZnCr_2O_4 + ZnO + 1,25\,O_2.$$

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) K. Brandt, *Ark. Kem. Mineralogi och Geologi*, 17 A, n° 6, 1944, p. 1.
(2) S. H. Briggs, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 56, 1908, p. 246.
(3) H. Charcosset, *Thèse*, Lyon, 1964.
(4) Lorthoir et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1166.
(5) Roth et R. de Vriès, *J. Appl. Phys.*, 38, n° 3, 1967, p. 951-952.
(6) L. Suchow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 87.
(7) Ouritska, Conf. Acad. Sc. U. R. S. S., 1934, 4-213.
(8) R. G. Darrie, W. P. Doyle et I. Kirkpatrick, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, n° 4, 1967, p. 979.

(Service de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
17, *rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèses entre solides à partir d'un superoxyde alcalin; mésoperrhénates de potassium, rubidium, ou césium.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Gérard Duquenoy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mésoperrhénates K_3ReO_5, Rb_3ReO_5, Cs_3ReO_5 — non isolés jusqu'alors — sont obtenus, avec un rendement quantitatif, par réaction vers 400°C, entre le superoxyde alcalin MO_2 et le bioxyde de rhénium. Ils donnent un spectre Debye-Scherrer très complexe, avec isotypie pour les sels de K et Rb. Une transformation cristalline réversible est décelée par analyse thermique différentielle, à température décroissante dans le sens K-Rb-Cs, respectivement : 374°, 320°, 304°.

Les mésoperrhénates alcalins qui correspondent à un rapport molaire $Re_2O_7/M_2O = 1/3$ sont d'une préparation très délicate, contrairement aux métaperrhénates, composés équimolaires. Une nouvelle méthode de synthèse dans l'état solide nous a fourni les sels K_3ReO_5, Rb_3ReO_5, Cs_3ReO_5 purs et bien cristallisés.

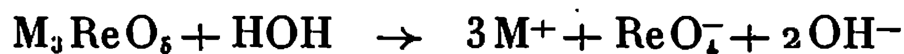
Un mélange des deux oxydes ReO_2 et KO_2, RbO_2 ou CsO_2, dans la proportion molaire de 1 à 3 est porté à 400° en 3 h. Le mésoperrhénate est obtenu avec un rendement quantitatif, conformément à la réaction :



$$ReO_2 + 3MO_2 \rightarrow M_3ReO_5 + 3/2\,O_2\nearrow.$$

L'élément Re est porté ainsi de la valence IV à la valence VII.

Le mésoperrhénate est caractérisé par quatre dosages, dont trois en solution aqueuse à 20° basés sur l'hydrolyse qui donne le métaperrhénate en milieu alcalin ([1]),



$$M_3ReO_5 + HOH \rightarrow 3M^+ + ReO_4^- + 2OH^-$$

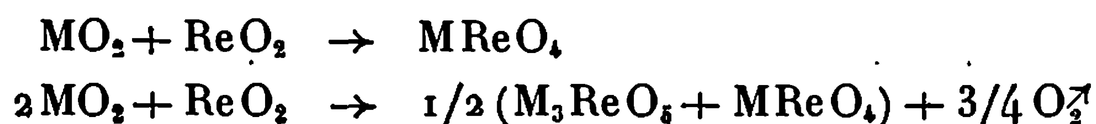
— alcalimétrie;

— photométrie de flamme pour l'élément alcalin;

— gravimétrie du complexe tétraphénylarsonium qui donne l'anion ReO_4^-, recoupée par spectrophotométrie d'absorption [([2]), ([3])];

— thermogravimétrie, avec perte de poids pour la réaction entre les oxydes générateurs.

La formation du métaperrhénate au lieu du mésoperrhénate laisserait la masse invariable, ou abaisserait la perte de poids si ce sel accompagnait le second; c'est le cas lorsque le mélange des oxydes est déficitaire en superoxyde :



$$MO_2 + ReO_2 \rightarrow MReO_4$$
$$2MO_2 + ReO_2 \rightarrow 1/2\,(M_3ReO_5 + MReO_4) + 3/4\,O_2\nearrow$$

Les mésoperrhénates ainsi préparés n'étaient pas connus. Nous avons déterminé quelques-uns de leurs caractères, en prenant les précautions nécessaires pour s'affranchir de l'hygroscopicité qui est grande :

— *le spectre de diffraction X Debye-Scherrer*, précisé par diffractométrie, est complexe; voici les principales raies :

K_3ReO_5		Rb_3ReO_5		Cs_3ReO_5	
$d_{mes.}$	$\frac{I}{I_0}$	$d_{mes.}$	$\frac{I}{I_0}$	$d_{mes.}$	$\frac{I}{I_0}$
4,96	F	5,115	F	5,26	ttf
4,57	f	4,73	f	3,32	TF
4,16	m+	4,275	m	3,25	TF
3,06	TF	3,165	TF	3,16	TF
2,93	F	3,025	F	2,42	m
2,83	ttf	2,90	ttf	2,275	m
2,695	f	2,78	f	2,19	f
2,52	m−	2,604	f	1,92	F
2,46	ttf	2,470	ttf	1,863	F
2,274	m	2,355	m	1,824	F
2,068	m−	2,135	m	1,654	f
1,995	ttf	2,050	tf	1,623	tf
1,985	tf	1,970	ttf	1,575	tf
1,905	tf	1,914	ttf	1,520	ttf
1,875	ttf	1,860	m+	1,514	tf
1,850	tf	1,841	tf	1,444	tf
1,795	f	1,792	ttf	1,430	tf
1,790	f	1,769	m	1,322	f
1,730	tf	1,695	ttf	1,261	tf
1,708	F	1,652	f	1,250	tf
1,636	ttf	1,582	m	1,232	tf
1,595	f+	1,541	tf	1,208	m
1,525	f+	1,505	tf	1,190	tf
1,508	ttf	1,474	m		
1,486	f	1,449	ttf		
1,460	tf	1,420	ttf		
1,427	f	1,365	tf		
1,415	f	1,351	f		
1,397	tf	1,327	ttf		
1,374	ttf	1,272	m		
1,337	ttf	1,248	ttf		
1,318	ttf	1,229	ttf		
1,310	f	1,210	f+		
1,199	f−	1,171	f+		
1,289	tf	1,153	f		
1,275	ttf	1,095	f		

Une isotypie est manifestée entre K_3ReO_5 et Rb_3ReO_5; le sel de césium apparaît très différent, le spectre de ce dernier étant moins complexe.

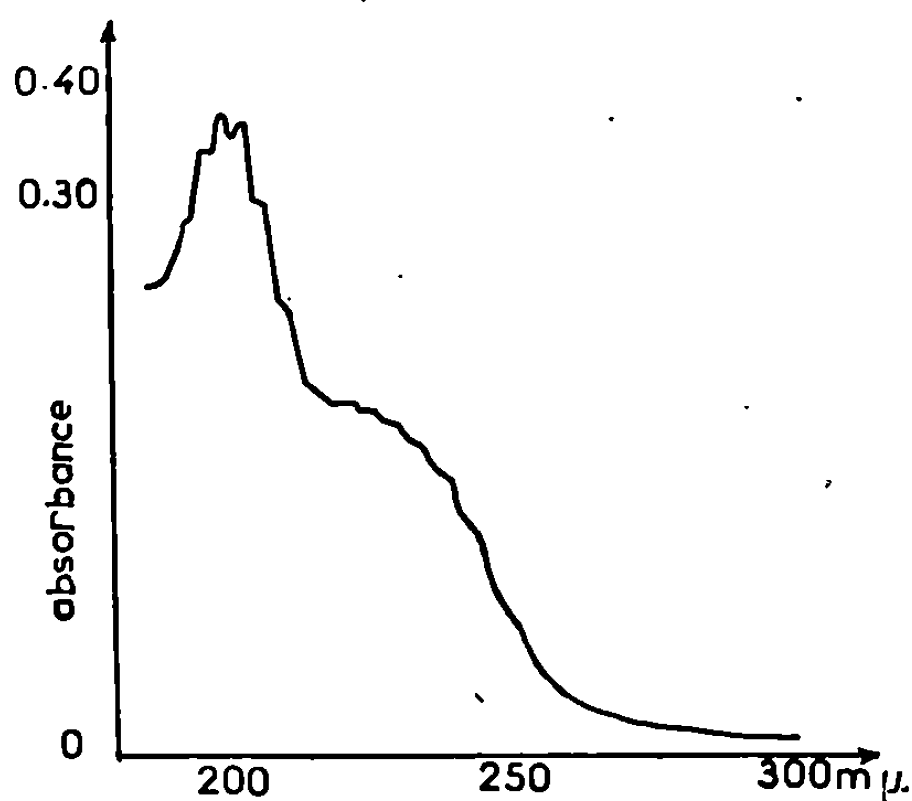
— *Densité*, prise dans le xylène à 23°C, par rapport à l'eau :

K_3ReO_5 .... 3,93 ± 0,02
Rb_3ReO_5 .... 4,70 »
Cs_3ReO_5 .... 5,62 »

— *L'analyse thermique différentielle* donne à l'échauffement un accident très net à 374°, sel de potassium; 320°, sel de rubidium; 304°, sel de césium. Cet accident est retrouvé au refroidissement avec un léger retard. Une transformation réversible est ainsi détectée pour chaque sel.

— Les mésoperrhénates sont beaucoup moins fusibles que les méta-perrhénates. Aucun des trois composés considérés n'a pu être fondu. On observe un commencement d'altération à partir de 900° environ, manifestée par un affaiblissement des raies du spectre X qui deviennent floues, mais ne se déplacent pas.

En solution aqueuse, par suite de l'hydrolyse rapide, les méso-perrhénates donnent le spectre d'absorption ultraviolet de l'anion méta-



perrhénate ReO_4^-. Entre 4 000 et 2 000 Å, deux maximums nets sont caractéristiques à 2 060 et 2 030 Å, qui donnent une possibilité de dosage (*figure*).

Les trois sels K_3ReO_5, Rb_3ReO_5, Cs_3ReO_5 se comportent d'une manière analogue par leurs propriétés magnétiques : paramagnétisme faible à basse température, puis diamagnétisme; phénomènes normaux en raison de l'écran constitué par l'atome de rhénium, qui est volumineux, et masque pratiquement l'effet de l'électron non apparié.

La formation du mésoperrhénate par réaction entre les oxydes solides MO_2 et ReO_2 a été étudiée en vue de préciser le mode d'action du superoxyde alcalin. On pouvait, en effet, envisager une dissociation préalable de ce dernier — dont la thermolyse donne facilement le peroxyde M_2O_2 — qui aurait été suivie de la fixation, par ReO_2, de l'oxygène libéré pour former Re_2O_7. Mais le thermogramme pour le mélange $3MO_2$-ReO_2 est une courbe continue. De plus, le spectre Debye-Scherrer du produit n'a jamais révélé que le mésoperrhénate en plus des deux oxydes mis en jeu, et cela dès le début de la perte de poids : 200° environ. Tout se passe donc

comme si la réaction se fait directement entre le superoxyde alcalin et le bioxyde de rhénium. Cette interprétation s'accorde en outre avec nos essais de synthèses en partant des mélanges M_2O_2-Re_2O_7, qui ont fourni le métaperrhénate $MReO_4$ seulement, dans les diverses conditions opératoires utilisées.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) I. et W. NODDACK, *Das rhénium*, Leipzig, 1933, p. 52.
(2) H. H. WILLARD et G. M. SMITH, *Ind. Eng. Chem.*, 11, 1939, p. 305.
(3) T. R. ANDREW et C. H. R. GENTRY, *Analyst*, 82, 1957, p. 372.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention des manganites lanthanidiques* $LnMnO_3$. Note (*) de MM. **György Szabo** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont pu obtenir tous les manganites lanthanidiques $LnMnO_3$ en pyrolysant les citrates mixtes de la terre rare et de manganèse jusqu'à 800°C. En particulier les formes perovskites de $YMnO_3$ et $HoMnO_3$ ont pu être ainsi préparées à la pression atmosphérique. De plus il a été possible de transformer la forme perovskite de $DyMnO_3$ en forme hexagonale, aux environs de 1650°C.

La pyrolyse des complexes citriques mixtes qui nous avait permis de préparer facilement tous les aluminates des lanthanides [1] convient également très bien pour synthétiser, à basse température, les manganites de ces mêmes éléments et, en particulier, les composés du type $LnMnO_3$.

Il est facile d'obtenir les citrates simples Ln ($C_6H_5O_7$) n-H_2O (n variant avec la terre rare considérée) et Mn ($C_6H_6O_7$) H_2O. La solution ammoniacale de ces sels dissous en proportions équimoléculaires (Ln/Mn = 1) laisse déposer, par évaporation, un solide rouge foncé constitué très probablement par un complexe citrique mixte des deux cations Ln^{3+} et Mn^{3+}.

Un tel solide soumis à la pyrolyse selon une montée de température à 150°C/h subit une décomposition entre 50 et 350°C sans étape caractéristique et conduit à un oxyde carbonaté, amorphe aux rayons X, dont le domaine de stabilité s'étend de 350 à 700-800°C. Cette limite supérieure de stabilité, variable avec la terre rare considérée, correspond à la décomposition de l'oxycarbonate et à la cristallisation du manganite $LnMnO_3$.

C'est ainsi que nous avons pu préparer tous les manganites de terres rares et celui d'yttrium.

Rappelons que, préparés dans les conditions habituelles (réaction des oxydes en phase solide) ces manganites sont cristallisés dans le système pérovskite (à déformation orthorhombique) pour les terres rares légères, du lanthane au dysprosium [(2), (3)] et que ceux des terres rares lourdes (holmium à lutécium) et de l'yttrium cristallisent dans le système hexagonal de groupe d'espace Pb_3Cm [4]. Tandis que Forrat [5] avait déjà signalé une forme pérovskite de $YMnO_3$, Waintal et coll. [(6), (7)] sont parvenus récemment à transformer les formes hexagonales de $HoMnO_3$ et $YMnO_3$

en pérovskites sous l'effet conjugué de très hautes pressions (45 kbar) et de la température (900° environ).

Notre méthode de préparation, qui permet d'aboutir à des cristaux de manganites entre 700 et 800°C conduit naturellement directement aux formes stables à ces basses températures : ce sont les formes pérovskites pour tous les éléments du lanthane à holmium y compris l'yttrium. Ainsi, avons-nous obtenu très facilement, par pyrolyse des citrates mixtes jusqu'à 800°C les formes pérovskites $HoMnO_3$ et $YMnO_3$ à la pression atmosphérique. Lorsqu'on chauffe ces pérovskites d'holmium et d'yttrium au-delà de 800°C on les transforme progressivement en phase hexagonale : entre 850 et 950°C pour $YMnO_3$ et entre 1000 et 1100°C pour $HoMnO_3$. Cette transformation est cependant trop étalée pour être décelée par analyse thermique différentielle. On peut considérer que ces températures de transformation de la forme pérovskite en forme hexagonale sont fonction du rayon ionique de la terre rare : en procédant alors à une extrapolation linéaire à partir des résultats que nous avons obtenus pour $YMnO_3$ et $HoMnO_3$ nous pouvons déterminer les températures approximatives θ où doit se produire la transformation pour les lanthanides voisins.

Ln........	Er.	Y.	Ho.	Dy.	Tb.
Rayon ionique (Å)........	0,881	0,893	0,894	0,908	0,923
θ (°C)...................	400	900	1 050	1 600	2 200

Comme ces manganites ne commencent à cristalliser qu'entre 700 et 800°C, on ne peut espérer obtenir par notre méthode la forme pérovskite pour $ErMnO_3$ qui nécessiterait une cristallisation en dessous de 400°C. Par contre, il était tentant de vérifier que l'on pouvait transformer le pérovskite $DyMnO_3$ en forme hexagonale aux environs de 1600°C comme le laissait prévoir notre extrapolation. Dans un premier essai de chauffage à 1600°C de ce manganite, nous avons obtenu effectivement, après trempe, une phase hexagonale mélangée à la phase pérovskite; dans un second essai où la température était portée à 1640°C nous avons obtenu la phase hexagonale pratiquement pure dont les caractéristiques du diagramme de poudre sont indiquées sur le tableau I.

Nous avons, d'autre part, rassemblé dans les tableaux II et III les valeurs des paramètres que nous avons déterminés pour nos différentes formes de manganites ainsi que les volumes des mailles unitaires pour $LnMnO_3$. Ceux-ci sont en assez bon accord avec les valeurs antérieures publiées par Bertaut et coll. [(2), (4)]. Pour ceux de la phase hexagonale $DyMnO_3$ qui n'avait pas encore été signalée, nous avons vérifié qu'ils sont en bon accord avec les valeurs qu'on peut obtenir en extra-

TABLEAU I.

Distances interréticulaires observées et calculées de $DyMnO_3$ *hexagonal pour la radiation* K_α *du chrome.*

h k l.	I.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	*h k l.*	I.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$
0 0 2.....	m	5,678	5,572	3 0 0.....	F	1,782	1,783
1 0 2.....	f	3,920	3,906	3 0 2.....	m	1,702	1,702
1 1 0.....	F	3,082	3,088	2 1 4.....	f	1,650	1,651
1 1 1.....	m	2,975	2,982	1 1 6.....	F	1,620	1,621
0 0 4.....	m	2,849	2,857	2 2 0.....	f	1,544	1,544
1 1 2.....	tF	2,710	2,718	3 0 4.....	F	1,512	1,513
1 0 4.....	tf	2,517	2,520	2 2 2.....	F	1,491	1,491
2 0 2.....	tf	2,417	2,422	0 0 8.....	tf	1,430	1,429
1 1 4.....	F	2,094	2,098	2 2 4.....	F	1,359	1,359
2 0 4.....	m	1,952	1,953	2 2 6.....	F	1,200	1,200
1 1 5.....	f	1,835	1,837	1 3 6.....	m	1,171	1,171
1 0 6.....	f	1,792	1,794	1 4 0.....	f	1,168	1,167

TABLEAU II.

Paramètres des manganites orthorombiques.

Manganite.	*a* (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	V (Å³) par $LnMnO_3$.
Nd...........	5,414	5,829	7,551	59,6
Eu...........	5,535	5,853	7,448	58,15
Gd...........	5,317	5,863	7,433	57,9
Dy...........	5,279	5,843	7,378	56,9
Ho...........	5,255	5,831	7,354	56,3
Y............	5,26 (3)	5,83 (4)	7,36 (8)	56,5

TABLEAU III.

Paramètres des manganites hexagonaux.

Manganite.	*a* (Å).	*c* (Å).	V (Å)³.
Dy...............	6,177	11,43	62,95
Ho...............	6,134	11,40	61,9
Y................	6,141	11,41	62,1
Yb...............	6,061	11,37	60,3

polant, en fonction du rayon ionique, les paramètres des autres manganites hexagonaux.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) G. Szabo et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1816.
(2) F. Bertaut et F. Forrat, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 129.
(3) R. C. Vickery et A. Klann, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1161.
(4) E. F. Bertaut, E. F. Forrat, H. L. Yakel et W. C. Koehler, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 957.
(5) E. F. Forrat, *Thèse*, Grenoble, 1958.
(6) A. Waintal, J. J. Capponi et E. F. Bertaut, *Solid State Comm.*, 4, 1966, p. 125.
(7) A. Waintal et J. Chenavas, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 167.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Laboratoire de Chimie minérale,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des composés du* Mo^{VI} *dans l'acide acétique, en fonction de l'acidité.* Note (*) de Mme **Simone Ostrowetsky** et M. **Patrick Mouron**, présentée par M. Henri Moureu.

En faisant varier l'acidité par addition d'acétate de sodium et d'acide perchlorique ou d'acide chlorhydrique à des solutions de Mo^{VI} dans l'acide acétique, on observe des formes de protonations différentes. Pour une même acidité, l'influence de la concentration montre que ces formes sont polycondensées. On a pu mettre en évidence avec l'acide chlorhydrique, que la protonation se faisait immédiatement, les composés chlorés apparaissant dans un second stade.

De nombreux auteurs ont étudié le comportement du Mo^{VI} en milieu acide, notamment les espèces chlorhydriques et sulfuriques [(1) à (5)]. Une étude précédente dans l'acide acétique (6) ayant montré l'analogie des composés dans ce solvant et dans l'eau, nous y avons examiné le comportement des isopolymolybdates par spectrophotométrie et polarographie.

1. Influence de l'acidité. — La concentration en Mo^{VI} restant constante et égale à 5.10^{-3} M, on fait varier l'acidité par addition de solutions de $NaCH_3CO_2$, $HClO_4$ et HCl dans HCH_3CO_2.

Milieu basique :

$$5.10^{-2}\,M \leq |NaCH_3CO_2| \leq 1{,}72\,M.$$

La limite supérieure est imposée par la solubilité de $NaCH_3CO_2$ dans le solvant. Lorsque la concentration en acétate diminue, les spectres ne se modifient que très peu et sont confondus pour les concentrations en acétate comprises entre 1 M et 5.10^{-2} M. Il n'existe qu'une seule espèce, isolée à l'état cristallisé et dont l'analyse correspond à la formule $(NaH_5Mo_2O_9, HCH_3CO_2)_n$.

Milieux de très faible basicité ou très faible acidité :

$$|NaCH_3CO_2| < 5.10^{-2}\,M, \qquad |HClO_4| \leq 5.10^{-3}\,M \qquad \text{ou} \qquad |HCl| \leq 10^{-2}\,M.$$

Dans cette zone, les spectres se modifient progressivement; l'absorption diminue pour $\lambda < 305$ mμ; elle augmente au-delà et un point isobestique apparaît à 305 mμ. Ceci n'est vrai pour les solutions chlorhydriques que pendant 2 h. Leurs spectres varient ensuite, par formation de composés chlorés. Le fait que ces spectres soient confondus avec ceux obtenus en milieu $HClO_4$ pendant les premières heures, montre que la protonation se fait d'abord (*fig.* 1).

Pour $Mo^{VI} = 5.10^{-3}$ M on n'a pas pu utiliser de concentrations en $HClO_4$ supérieures à 5.10^{-3} M, car il se forme rapidement un produit cristallisé blanc, bleuissant à la lumière. Le même phénomène se produit, un peu moins rapidement, dans HCH_3CO_2 pur, son analyse conduisant à la for-

mule $Na_2H_{18}Mo_{10}O_{40}$, HCH_3CO_2. L'obtention de ce dernier, à partir de l'espèce basique, se ferait selon la réaction



$$5\,Mo_2O_9H_5^- + 3\,CH_3CO_2H_2^+ \rightleftharpoons Mo_{10}O_{40}H_{18}^{2-} + 3\,CH_3CO_2H + 5\,H_2O.$$

Milieux faiblement acides :

$$2{,}5.10^{-2}\,M \leq |HCl| \leq 10^{-1}\,M.$$

L'évolution des spectres montre la formation d'une nouvelle espèce, formation quantitative pour $HCl = 2{,}5.10^{-2}$ M et stable jusqu'à 10^{-1} M

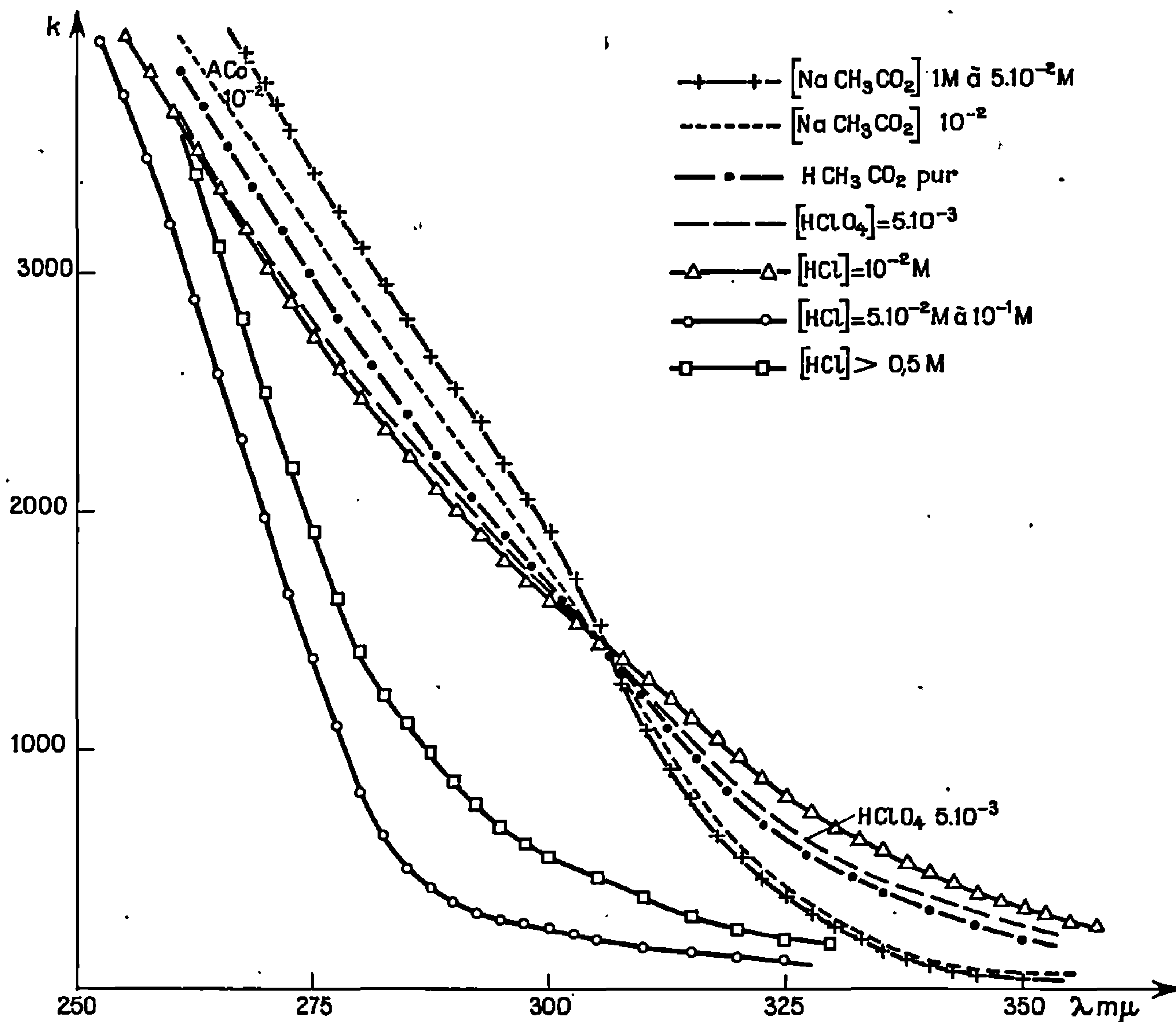


Fig. 1.

en HCl. Il s'agit d'un composé chloré mais de protonation différente du précédent car son spectre ne correspond pas à celui obtenu dans HCH_3CO_2 pour le même rapport Mo^{VI}/Cl^- et instantanément, il ne passe pas par le point isobestique à 305 mμ.

Milieux d'acidité supérieure à 10^{-1} M *en* HCl. — Un nouveau composé apparaît dont la formation est complète pour HCl = 0,5 M. Les spectres n'évoluent plus même en milieu 2 M en HCl, plus forte acidité étudiée ici. Il s'agit de complexes chlorés de protonation différente des précédents. En présence de $HClO_4$, il n'y a pas précipitation de produit cristallisé dès

que la concentration en acide est 1 M. Les spectres sont très différents de ceux obtenus avec HCl, et avec $HClO_4$ 5.10^{-3} M.

Les résultats sont résumés sur la figure 2 où l'on a porté les valeurs du coefficient d'absorption en fonction de l'acidité pour diverses longueurs d'onde.

2. Influence de la concentration. — Pour chaque espèce de protonation différente, nous avons fait varier la concentration de Mo^{VI} de 5.10^{-5} M à 5.10^{-3} M et même 10^{-2} M lorsque la solubilité le permettait.

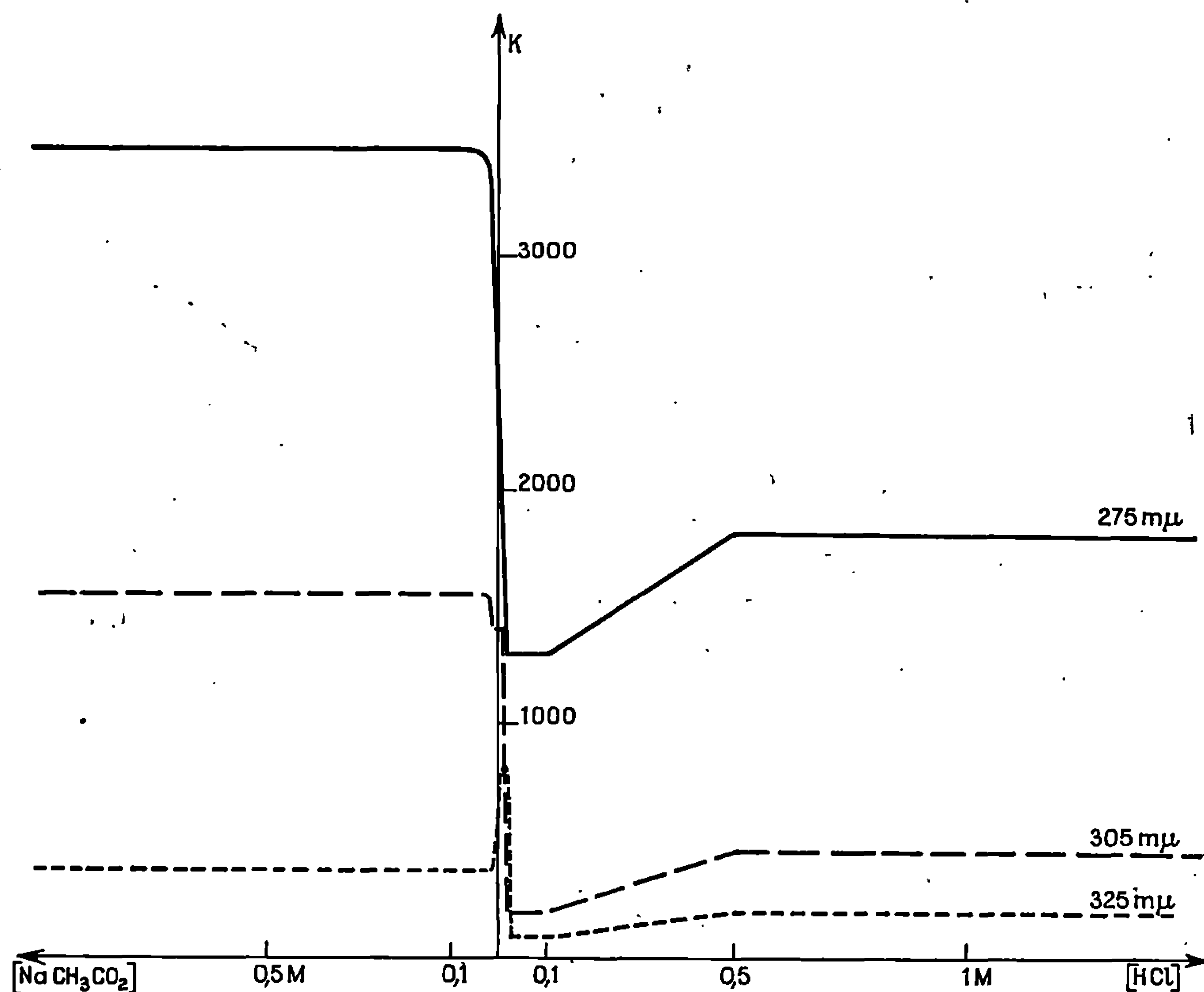


Fig. 2.

Milieux très basiques :

$$1\,M \leq |NaCH_3CO_2| \leq 1{,}72\,M.$$

Après 3 h, les spectres se différencient nettement dès que $|Mo^{VI}| < 5.10^{-3}$M. Le calcul montre que les spectres des solutions 10^{-3}, 5.10^{-4} et 10^{-4} M en Mo^{VI} ne sont pas des mélanges des espèces correspondant à 10^{-2} et 5.10^{-5} par exemple, mais qu'il existe une espèce intermédiaire. Le produit cristallisé isolé serait donc au moins tétracondensé comme le composé du Mo^V qui se forme dans la même zone d'acidité ([6]), et en solutions, trois espèces de condensations différentes apparaissent.

C'est également pour les concentrations en acétate supérieures ou égales à 1 M, que se produit le dédoublement de la vague polarographique correspondant à la réduction $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$, vagues qui présentent individuellement un caractère cinétique partiel aux concentrations en $Mo^{VI} < 1,5.10^{-3}$ M.

Milieux moyennement et faiblement basiques :

$$2.10^{-2} M \leq | Na CH_3 CO_2 | \leq 1 M.$$

Tandis que le spectre de l'espèce la plus condensée reste inchangé, ceux des autres solutions se modifient brusquement lorsque $| NaCH_3CO_2 | < 1$ M, et la forme de condensation intermédiaire disparaît. Les spectres sont confondus lorsque $| Mo^{VI} |$ est comprise entre 5.10^{-4} et 10^{-2} M et ne se différencient qu'aux concentrations inférieures. Pour $| Mo^{VI} | = 10^{-4}$ M par exemple, il y aurait 8 % de la forme la plus condensée, 95 % de la forme la moins condensée.

Milieux très faiblement alcalins ou acides. — L'équilibre est plus long à observer et les solutions de concentrations supérieures à 10^{-3} M laissent déposer des cristaux, ainsi qu'on l'a déjà noté.

La forme la plus condensée ayant cristallisé, on n'observe plus en solution, dans ces limites de concentration, que deux formes. Les spectres intermédiaires sont des mélanges de celles-ci.

Dans cette zone, l'étude a été faite dans HCH_3CO_2 pur et $HClO_4$ 5.10^{-3}M, la formation des composés chlorés faisant l'objet d'une autre publication.

En milieu très acide ($HClO_4 = 1$ M), plusieurs espèces apparaissent également.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) P. Souchay, *Polyanions, polycations*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
(2) P. Souchay, *Talanta*, 12, 1965, p. 1187.
(3) J. J. Wittig et G. A. Reichnitz, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 816.
(4) E. Wendling, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 427.
(5) Y. Marcus, *Coord. Chem. Rev.*, 2, 1967, p. 195.
(6) S. Ostrowetsky, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1682.

(*Faculté des Sciences d'Orléans, « La Source »,
45-Orléans, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les alcoylamidures. Préparation par métallation directe des amines aliphatiques.* Note (*) de M. **Henri Normant**, Membre de l'Académie, Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Daniel Reisdorf.**

L'ammoniac et les amines aliphatiques non tertiaires ont été transformés en amidures par métallation directe au moyen des métaux alcalins, en milieu HMPT, en présence de benzène ou d'un alcoyl-benzène. Le procédé, simple, rapide, réalisable à grande échelle, rend désormais très accessibles ces précieux agents de synthèse Il permet, par ailleurs, une réduction sélective des composés aromatiques en leurs dérivés cyclohexéniques.

Les amidures alcalins des amines aliphatiques sont des réactifs puissants dont l'emploi en chimie organique, en particulier dans les réactions de métallation et d'élimination, est très répandu. Leur préparation, par réaction de *transmétallation*,



$$R_2NH + MA \rightleftharpoons R_2NM + AH$$

exige que R_2NH soit plus acide que AH ou que $A^{\ominus}$ soit plus basique que $R_2N^{\ominus}$. Elle n'est donc possible qu'avec les organométalliques (lithiens et magnésiens en général) mais non à partir des hydrures ou des amidures alcalins.

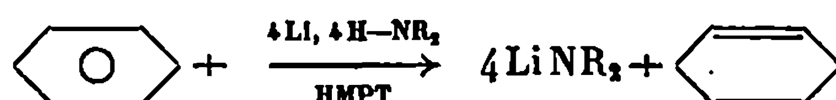
La *métallation* directe des amines, par les métaux alcalins dissous dans l'ammoniac liquide, n'est réalisable, pour les mêmes raisons, qu'avec les arylamines, plus acides que NH_3 [1]; la même impossibilité de métaller les amines aliphatiques en milieu HMPT (hexaméthylphosphotriamide) a été déjà signalée [2a]. Nous avons observé par contre que la métallation des amines aliphatiques s'effectue aisément dans des mélanges HMPT + benzène (ou benzène substitué).

Elle se fait à des températures variables selon la nature de l'amine; mais d'ordinaire entre 0 et 25°. En ce qui concerne les métaux alcalins, le lithium réagit le mieux, le potassium conduit à des rendements moins élevés. Le sodium s'est montré inactif dans nos conditions opératoires.

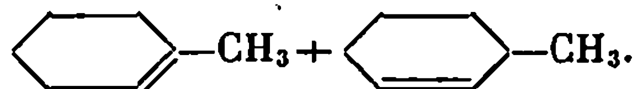
La préparation est effectuée en agitant, sous atmosphère d'azote sec, 0,1 at-g de lithium en ruban dans le mélange amine 0,1 mol, HMPT 0,1 mol et benzène 20 cm³ environ.

Ces proportions peuvent être modifiées, mais la présence de benzène (ou d'un alcoylbenzène) est nécessaire; il en est de même du HMPT qui ne peut être remplacé par d'autres solvants (diméthoxyéthane, tétrahydrofuranne, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, etc.).

Le bilan réactionnel correspond à



d'après le pourcentage de benzène et de cyclohexène évalué par R.M.N. ([9]); il y a lieu de noter l'absence de dihydrobenzène. Dans ces conditions, le toluène est réduit en méthyl-cyclohexènes :

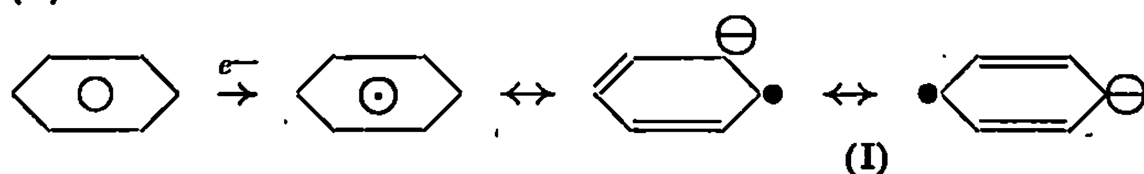


Nous proposons le mécanisme suivant :

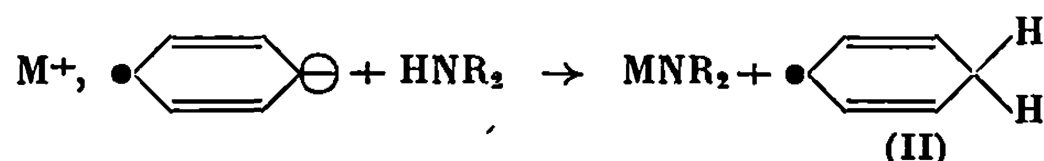
1° le métal alcalin fournit un électron solvaté par HMPT :



2° cet électron se fixe immédiatement sur l'hydrocarbure en donnant l'ion-radical (I)



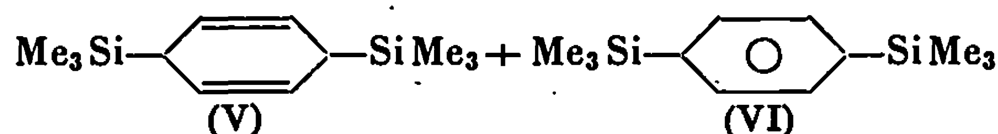
3° l'anion radical, fortement activé dans le solvant HMPT, arrache un proton à l'amine; il se fait le radical (II) :



4° celui-ci est de même réduit, puis protoné, d'où (III) :



Dans ce milieu basique, (III) est isomérisé en (IV), comme cela a été montré dans des cas analogues ([2b]); celui-ci subit à son tour la réduction et la protonation conduisant au cyclohexène. A l'appui de ce mécanisme, outre le bilan réactionnel observé, il faut ajouter la mise en évidence de l'ion radical benzène ([3]), la formation de dérivé du dihydrobenzène et du benzène quand la réaction est effectuée en présence de $ClSiMe_3$ ([4]) :



Nous avons répété cette expérience dans nos conditions expérimentales : Li + benzène + HMPT en remplaçant l'agent protonant (R_2NH) par $ClSiMe_3$; nous n'avons obtenu pratiquement que (VI) (Rdt 59 %).

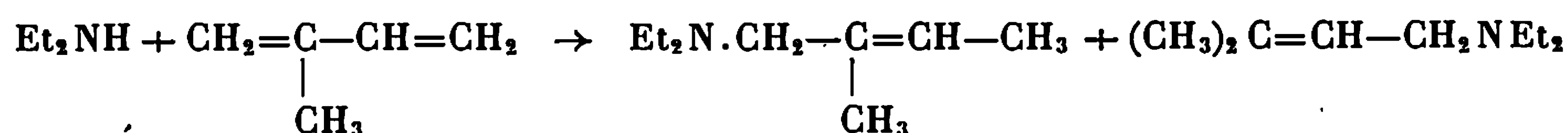
La méthode est applicable à l'ammoniac. Le passage de NH_3 gazeux dans le mélange agité de lithium + benzène + HMPT fournit $LiNH_2$ sous forme d'une poudre blanche peu soluble.

D'autres accepteurs d'électrons ont été envisagés.

Le naphtalène, les autres carbures polycycliques et le styrolène ne conviennent pas car leur présence et celle de leurs produits de réduction

et de polymérisation est une gêne sérieuse dans l'isolement des produits issus des amidures. Cette méthode ([5]) n'a d'ailleurs reçu, à notre connaissance, qu'une seule application, encore s'agissait-il d'une amine arylique ([6]).

L'emploi de diènes 1-3 (butadiène, isoprène) ([9]) n'est pas non plus satisfaisant car nous avons observé qu'ils additionnent l'amine en grande partie :

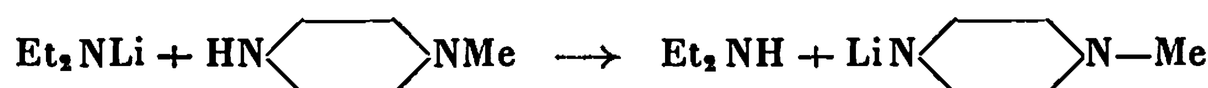


A partir de ces amidures, on peut réaliser :

a. des échanges de bases, ceci est intéressant quand la métallation est lente ou difficile (dérivé lithié peu soluble) :



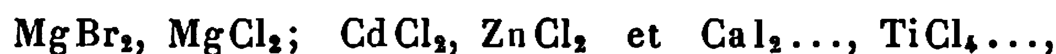
ou



b. des échanges métal-métal :



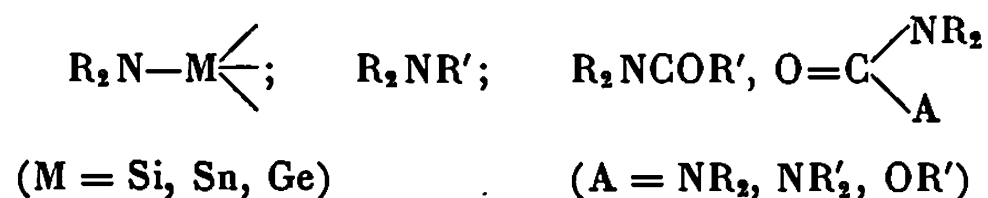
Ces substitutions ont été réalisées avec



mais les halogénures cuivreux et mercuriques sont réduits avec formation du métal et de HNR_2. Les amidures ainsi formés ont été isolés (M = Ti) ou mis en évidence par leurs propriétés nucléophiles vis-à-vis de $C_6H_5CH_2Cl$ conduisant à $C_6H_5CH_2NR_2$ alors que les amidures alcalins de départ, bases fortes, engendrent principalement du *trans*-stilbène Ph.CH=CH.Ph.

Ces amidures ont permis de réaliser diverses réactions connues ([10]) :

1° Substitution à l'azote conduisant à :



2° Métallations variées (imines, nitriles, esters, amides, $CH_3SO_2NEt_2$, ...).

3° Éliminations (à partir de ArX, ClCH=CHCl, $Et_2NCH_2.CBr=CH_2$, ...).

4° Isomérisations prototropiques diverses.

Cette nouvelle méthode de préparation des amidures est aisée, rapide, réalisable à grande échelle. Elle évite l'emploi des organolithiens et, en supprimant le recours à un halogénure RX, elle permet l'utilisation totale du métal (1 at-g pour 1 H relié à N). Son principe repose sur la protonation d'un ion-radical par un acide très faible Z — H (ici, NH_3, RNH_2, R_2NH) et sur le fait que ces ions-radicaux sont rapidement formés à partir des électrons solvatés que donnent les métaux alcalins en milieu HMPT.

Elle permet aussi la réduction sélective des composés aromatiques en leurs dérivés cyclohexéniques. Elle se distingue ainsi de la méthode de Birch (7) : réduction des aromatiques par les métaux alcalins dans NH_3 liquide, qui conduit surtout aux dérivés dihydro. Par contre, elle s'apparente à celle de Benkeser (8) : réduction des aromatiques en dihydro ou tétrahydro par électrolyse de LiCl dans les amines.

Les recherches sont poursuivies en vue de l'extension de ces observations aux réactions de métallation et de réduction.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) F. W. Bergstrom et D. Wood, cités par F. W. Bergstrom et W. C. Fernelius, *Chem. Rev.*, 12, 1933, p. 101.

(2) (*a*) H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3448; (*b*) T. Cuvigny et H. Normant, *Ibid.*, 1965, p. 1874.

(3) (*a*) P. Wormington et J. R. Bolton, *Angew. Chem. internat.* 7, 1968, p. 954; (*b*) K. W. Böddeker, G. Lang et U. Schindewolf, *Ibid.*, 7, 1968, p. 954.

(4) D. R. Weyenrerg et L. H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2843.

(5) K. Ziegler, L. Jacob, H. Wollthan et A. Wenz, *Ann. Chem.*, 511, 1934, p. 64.

(6) W. Mack et R. Huisgen, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 608.

(7) A. J. Birch et H. Smith, *Quart. Rev.*, 12, 1958, p. 17.

(8) R. A. Benkeser et E. M. Kaiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2528.

(9) Mesures dues à M. G. Martin, Faculté des Sciences de Nantes.

(10) Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherches associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de l'Université de Paris,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de l'allopurinol (hydroxy-4 pyrazolo-[3,4-d] pyrimidine ou pyrazolo-(3,4-d) pyrimidone-4).* Note (*) de MM. **Kha Vang Thang** et **Florian Delbarre**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La spectrographie infrarouge montre que l'allopurinol (tableau I) possède, à l'état solide, non la forme lactime I *a*, communément admise, mais exclusivement la forme lactame II. Les réactions chimiques faites pour obtenir la première forme nous ont conduits régulièrement à la seconde.

Nous avons préparé, pour réduire la biosynthèse de l'acide urique et traiter la goutte, plusieurs dérivés de la pyrazolo-[3,4-*d*] pyrimidine ([1]) et, en particulier, l'allopurinol (hydroxy-4 pyrazolo-[3,4-*d*] pyrimidine) selon Robins ([2]). Ce produit est, thermiquement, très stable. Son point de fusion n'a pu être déterminé jusqu'ici parce que trop élevé; nous l'avons pris à cette occasion par la technique spéciale au bloc d'or ([3]) et la valeur trouvée a été 383-384°, température à laquelle la fusion est très nette et suivie de sublimation. On attribue, d'ordinaire, à l'allopurinol la forme lactime I *a*, mais, si l'on a envisagé sans la prouver l'existence d'une forme lactame II ([4]), aucune détermination précise du groupe hydroxyle n'a encore été faite à notre connaissance. La méthode qui convient le mieux pour une telle étude est certainement la spectrographie infrarouge qui a déjà montré que l'hydroxy-4 pyrimidine et l'hydroxy-6 purine existent en fait à l'état solide sous forme lactame [([5]), ([6]), ([7])].

Le spectre d'absorption infrarouge de l'allopurinol (*fig.* 1) comporte des bandes dont les positions peuvent être comparées à celles du spectre de la pyrimidone-4 solide ([5]) (tableau II). On y remarque l'absence des caractéristiques de la fonction —OH mais des bandes qui peuvent être attribuées à la présence d'un groupe —CONH— et probablement de deux groupes —NH—.

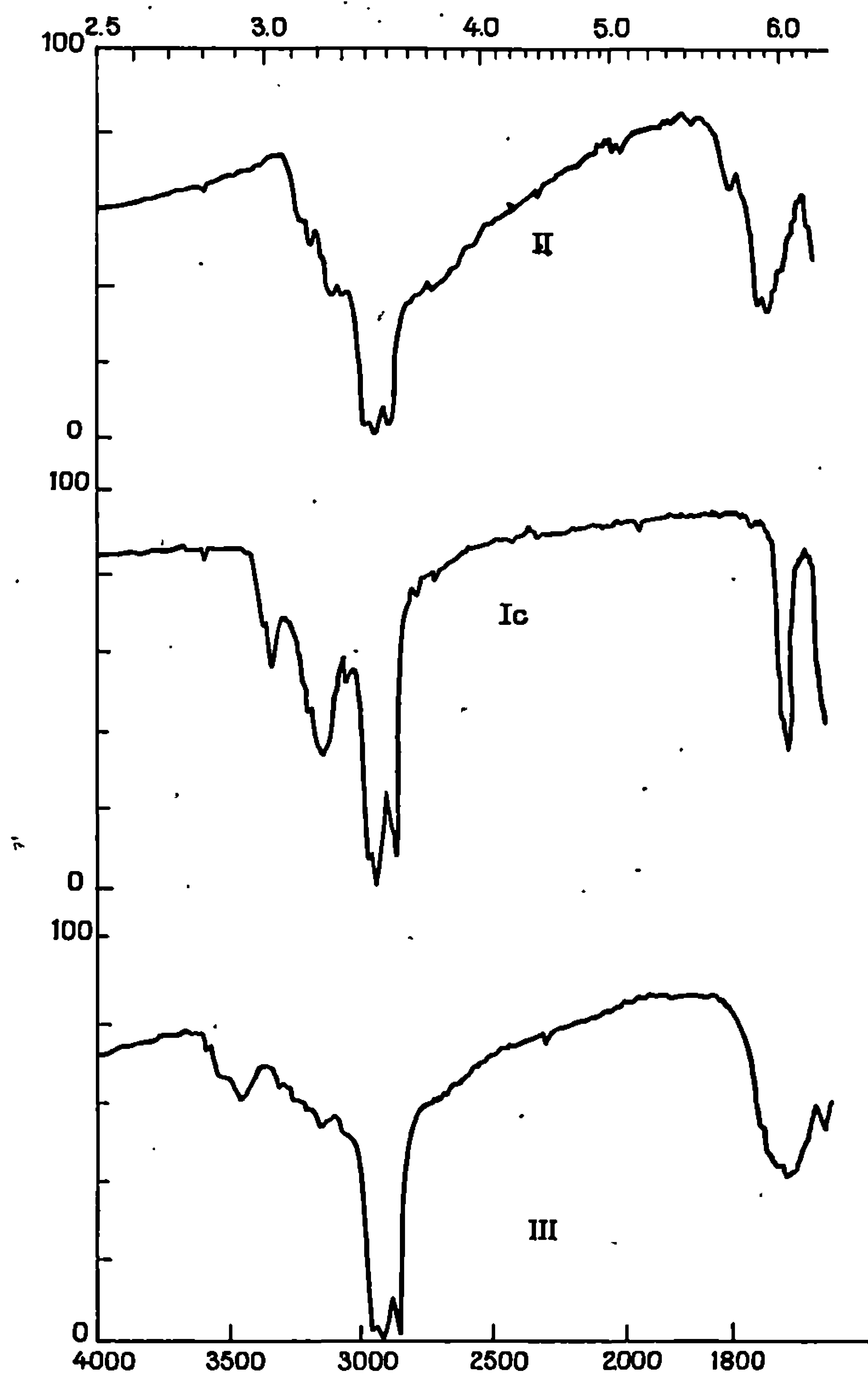
En effet, le traitement de l'allopurinol par le chlorure mercurique en milieu alcalin donne un complexe dont le spectre correspond à une structure privée des bandes attribuées aux groupes —NH—.

D'un autre côté, nous avons vérifié que le spectre d'un produit aromatisé tel que I*b* ([2]) ne présente plus les bandes caractéristiques de —CONH—.

Nous avons essayé d'obtenir la forme lactime I*a* de l'allopurinol en le dissolvant dans la soude mais la reprécipitation par l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique conduit à récupérer le produit initial. Enfin, la diazotation de l'alloadénine I*c* par le nitrite de sodium en milieu acétique conduit aussi, non au lactime I*a* comme on s'y attendait, mais encore au même lactame. Ces expériences tendent à prouver que, si la forme lactime I*a* peut apparaître dans un milieu, elle doit être thermodynamiquement peu stable.

Les observations spectrales et chimiques suggèrent donc que l'allopurinol tout au moins à l'état solide, a la structure pyrazolo-[3,4-*d*] pyrimidone-4.

Il faut cependant discuter cette hypothèse car des auteurs ont été gênés, dans l'interprétation des spectres, par un recouvrement des bandes



Spectres d'absorption dans l'infrarouge de diverses pyrazolopyrimidines.

de valence —OH et —NH— dans la région 3 000-3 500 cm^{-1} et une confusion des bandes —NH— (déformation), >CO et —C=C— cyclique à 1600-1700 cm^{-1}, qui ont été décrits dans des séries hétérocycliques analogues. C'est ainsi que, pour la cytosine, l'absorption vers 2,92 µ (3 425 cm^{-1}) est attribuée soit à la fonction —OH ([8]), soit au groupe —NH— ([9]). D'autre part, une bande à 3150 cm^{-1} peut caractériser

un groupe —OH lié au noyau pyrimidinique dans un système d'association moléculaire [10].

C'est pourquoi nous avons enregistré les spectres (*figure*) de l'alloadénine I*c* et de l'oxypurinol [2], ce dernier représenté classiquement sous forme bis-lactime alors que nos études conduisent plutôt à une formule type III (tableau I et II).

TABLEAU I.

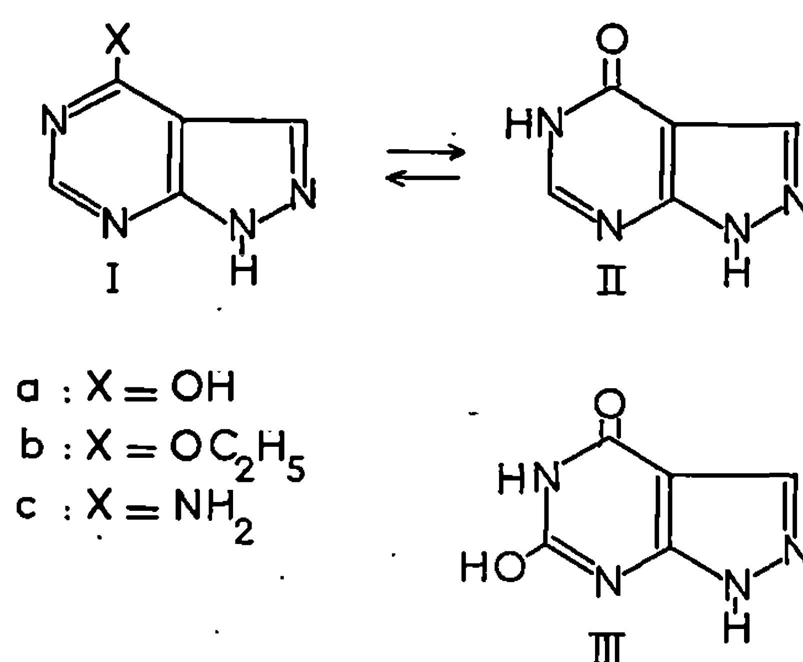


TABLEAU II.

Spectres des produits solides,
mis en suspension dans l'huile de vaseline (spectrophotomètre « Perkin-Elmer » type 257).
(Les positions des bandes sont données en cm^{-1}.)

Produits de référence.						
		pyrimidone-4 [5]				
—OH (associé)	$—NH_2$ adénine [11]	—NH—	—CO—NH—	Allopurinol II.	Alloadénine I*c*.	Oxypurinol III.
–	–	–	–	–	–	3 520
3 400 (12)	–	–	–	–	–	3 450
–	3 300	–	–	–	3 310	–
–	–	3 257	–	–	–	–
–	–	3 200	–	3 200	–	–
–	–	–	–	3 160	–	–
–	–	–	–	–	3 120	–
–	–	–	–	3 075	–	Bandes faibles
–	–	–	–	3 040	3 030	–
–	–	–	1716	1 700	–	1 710
–	–	–	1684	1 695	1 670	1 690

Les valeurs trouvées pour l'alloadénine définissent la zone d'absorption des groupes —NH— de l'allopurinol [(5), (11)].

L'oxypurinol donne des bandes caractéristiques du groupement —CO—NH— vers 1700 cm^{-1} et un système de larges bandes vers 3 520-3 450 cm^{-1} qui peut être attribué à un groupe —OH lié de façon inter-

moléculaire dans un système d'association polymérique [ν(OH) = 3400 cm^{-1}] ([12]) et qui n'existe pas dans le spectre de l'allopurinol. Ces résultats s'accordent avec le niveau particulièrement élevé du point de fusion (F_{inst} 445-446°; sublimation ([3])) et la quasi insolubilité de l'oxypurinol, qui laissent prévoir une structure fortement associée. Toutefois, ils ne suffisent pas pour démontrer cette structure.

On ne peut que faire des hypothèses en ce qui concerne l'application de ces remarques à la thérapeutique par l'allopurinol dont le pouvoir inhibiteur sur la xanthine oxydase n'a pas été assez étudié dans son mécanisme. Il est possible que ce médicament, administré per os, soit modifié sous l'influence par exemple de l'acidité stomacale ou mieux de l'alcalinité intestinale, en lactime qui serait alors sa véritable forme active.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

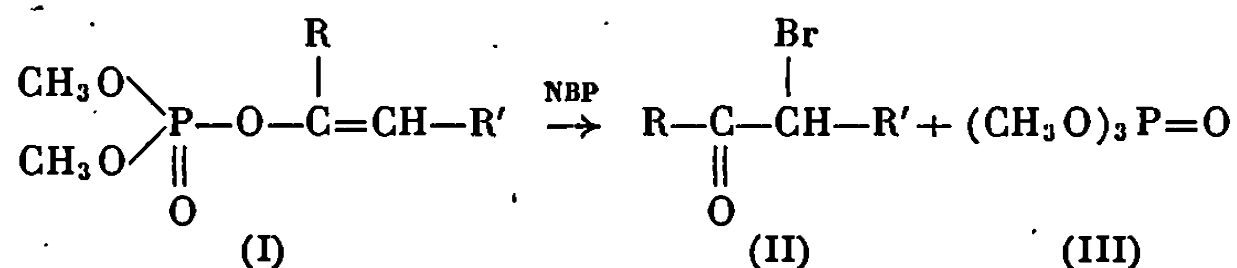
([1]) F. Delbarre, C. Auscher, Kha Vang Thang, H. Brouilhet et A. de Géry, *Comptes rendus*, 267, Série D, 1968, p. 2231.
([2]) R. K. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 764.
([3]) Nous avons utilisé pour cette détermination le dispositif du Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielle de Paris.
([4]) L. S. Schanker, J. J. Jeffrey et D. J. Tocco, *Bioch. Pharm.*, 12, 1963, p. 1047.
([5]) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4874.
([6]) D. J. Brown et L. N. Short, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 331.
([7]) D. J. Brown et S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 682.
([8]) E. R. Blout et M. Fields, *J. Amer. chem Soc.*, 72, 1950, p. 479.
([9]) L. N. Short et H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 168.
([10]) I. A. Brownlie, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3062.
([11]) C. L. Angell, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 504.
([12]) L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, London, Methuen Col. Ltd, 2e éd., 1958, p. 96.

(*Clinique de Rhumatologie de la Faculté de Médecine de Paris, Unité de Recherches I.N.S.E.R.M.* n° 5, *Hôpital Cochin, faubourg Saint-Jacques*, 75-*Paris*, 14e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du* N-*bromophtalimide sur le triméthoxy*-2.2.2 *diméthyl*-4.5 *dioxaphospholène*-1.3.2. Note (*) de MM. **Gilbert Peiffer**, **Émile Gaydou** et **André Guillemonat**, présentée par M. Georges Champetier.

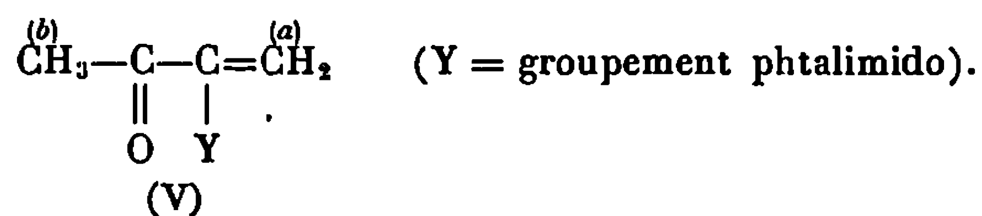
Le N-bromophtalimide réagit à — 20°C sur le triméthoxy-2.2.2 diméthyl-4.5 dioxaphospholène-1.3.2 pour donner l'oxo-3 phtalimido-2 butène-1 (Rdt 90 %) et le triméthylphosphate.

Par action du N-bromophtalimide (NBP) sur des molécules de vinylphosphates [1], nous obtenons systématiquement coupure de (I) avec formation de composé carbonylé α-bromé (II) et de triméthylphosphate (III) :



La formation de triméthylphosphate fait vraisemblablement intervenir 2 molécules de vinylphosphate. Afin d'élucider ce mécanisme nous avons fait réagir du NBP sur le triméthoxy-2.2.2 diméthyl-4.5 dioxaphospholène-1.3.2 (IV).

La réaction est fortement exothermique même lorsque l'on opère à — 20°C en solution éthérée. La réaction est équimoléculaire et le NBP a complètement disparu lorsque l'addition du dioxaphospholène est terminée. Nous avons pu isoler du milieu réactionnel l'oxo-3 phtalimido-2 butène-1 (V) avec un rendement voisin de 90 %. C'est un solide blanc dont le point de fusion est de 101°C.



Aucun composé de la forme (V) n'est décrit. Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques du groupement phtalimido : 1770, 1695, 1681, 1596, 1450 et 708 cm^{-1} [2] et de la double liaison bout de chaîne : 1640 et 910 cm^{-1}.

Son spectre R. M. N. effectué dans du diméthylsulfoxyde deutérié peut être décrit comme suit :

$8{,}35.10^{-6}$: doublet correspondant aux 4 protons aromatiques;

$6{,}89.10^{-6}$ et $6{,}43.10^{-6}$: 2 doublets correspondants aux protons *a*;
$2{,}50.10^{-6}$: singulet correspondant aux protons *b*.

Le spectre de masse confirme également la structure supposée. On retrouve parmi les pics les plus importants les masses les plus caractéristiques :

Masse 43 : $[CH_3CO]^+$

» 172 : $[CH_2{=}C{-}N(CO)_2C_6H_4]^+$

» 215 : masse moléculaire.

On peut expliquer la formation de (V) selon un mécanisme semblable à celui proposé par Ramirez et coll. [3] pour la bromation de dioxaphospholènes et par Burgada [4] pour l'acidolyse ou l'alcoolyse du diphényl-tri-N-diméthylamino-dioxaphospholène.

Dans notre cas, il y aurait presque exclusivement attaque sur le carbone éthylénique en β du phosphore. Ceci implique la formation dans le milieu réactionnel de l'oxo-3 bromo-2 phtalimido-2 butane (VI) que nous n'avons pu pour l'instant isoler à l'état pur. Le composé (VI) se décomposant très rapidement pour donner (V) et de l'acide bromhydrique :

$$\underset{(IV)}{\begin{matrix}CH_3-C-O\\ \|\\ CH_3-C-O\end{matrix}\!\!>P(OCH_3)_3} \xrightarrow{NBP} \begin{matrix}CH_3\\ Br^{+}\ \ C-O\\ C-O\\ CH_3\end{matrix}\!>P(OCH_3)_3 \quad \bar{N}<$$

$$\longrightarrow \underset{(VI)}{\left[CH_3-\underset{\|}{\overset{}{C}}(=O)-\overset{Br}{\underset{Y}{C}}-CH_3\right]} + (CH_3O)_3PO$$

$$\downarrow$$

$$\underset{(V)}{CH_3-C(=O)-\underset{Y}{C}=CH_2 + HBr}$$

Les réactivités chimiques de (V) et de (VI) sont à l'étude actuellement. Dans un mémoire ultérieur nous décrirons l'action du NBP sur des dioxaphospholènes comportant en 4-5 des substituants alcoyles et aryles.

Partie expérimentale. — Dans un ballon de 500 cm^3 muni d'un système d'agitation, d'une ampoule à verser et d'un réfrigérant on place 28,6 g de NBP (0,126 mole) recouverts de 200 cm^3 d'éther anhydre.

Le mélange est refroidi à — 20°C, on ajoute alors goutte à goutte une solution de 26,5 g (0,126 mole) de triméthoxy-2.2.2 diméthyl-4.5 dioxaphospholène-1.3.2 [(5), (6)] dans 50 cm³ d'éther. L'addition terminée, l'éther est chassé et le résidu cristallise lentement. Après 48 h, on recueille par filtration 24 g d'oxo-3 phtalimido-2 butène-1. Le filtrat contient le triméthylphosphate; une distillation sous pression réduite permet d'obtenir ce dernier à l'état pur. L'oxo-3 phtalimido-2 butène-1 est recristallisé dans de l'éthanol. F 101°C.

Analyse élémentaire : $C_{12}H_9NO_3$: calculé %, C 66,99; H 4,19; N 6,51; trouvé %, C 66,81; H 4,27; N 6,40.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

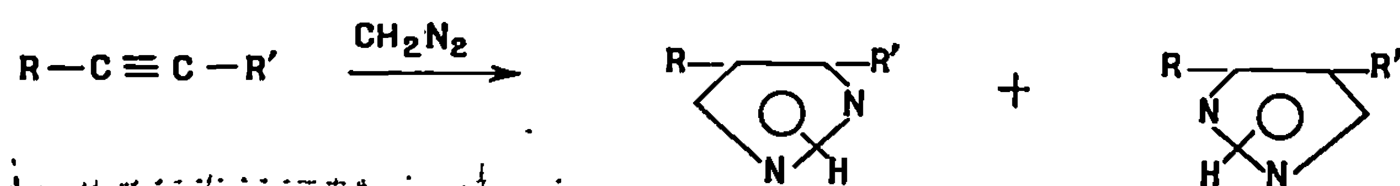
(1) G. Peiffer, A. Guillemonat, J. C. Traynard et E. Gaydou, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(2) G. Peiffer, *Thèses*, Marseille, octobre 1962.
(3) F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai et C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, 1968, p. 25.
(4) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 347.
(5) F. Ramirez, S. B. Bathia, R. B. Mitra, Z. Hamlet et N. B. Desai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4394.
(6) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, N. Ramanathan, N. B. Desai, C. V. Greco et S. R. Heller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 543.

(École de Chimie et Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences, Saint-Jérôme,
Traverse de la Barasse, 13-*Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de pyrazoles isomères à partir d'acétyléniques activés par double sens d'addition du diazométhane.* Note (*) de MM. JEAN BASTIDE et JEAN LEMATRE, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons étudié l'action du diazométhane sur les composés acétyléniques du type Ar—C≡C—R'. Le phényl-propiolate de méthyle, l'acétyl-phényl-acétylène, le phényl-propiolonitrile et le paranitro-phényl-propiolate de méthyle donnent un double sens d'addition du diazométhane. Par contre, le benzoyl-phényl-acétylène donne, très préférentiellement, un seul pyrazole. La structure et le pourcentage des différents pyrazoles obtenus sont déterminés.

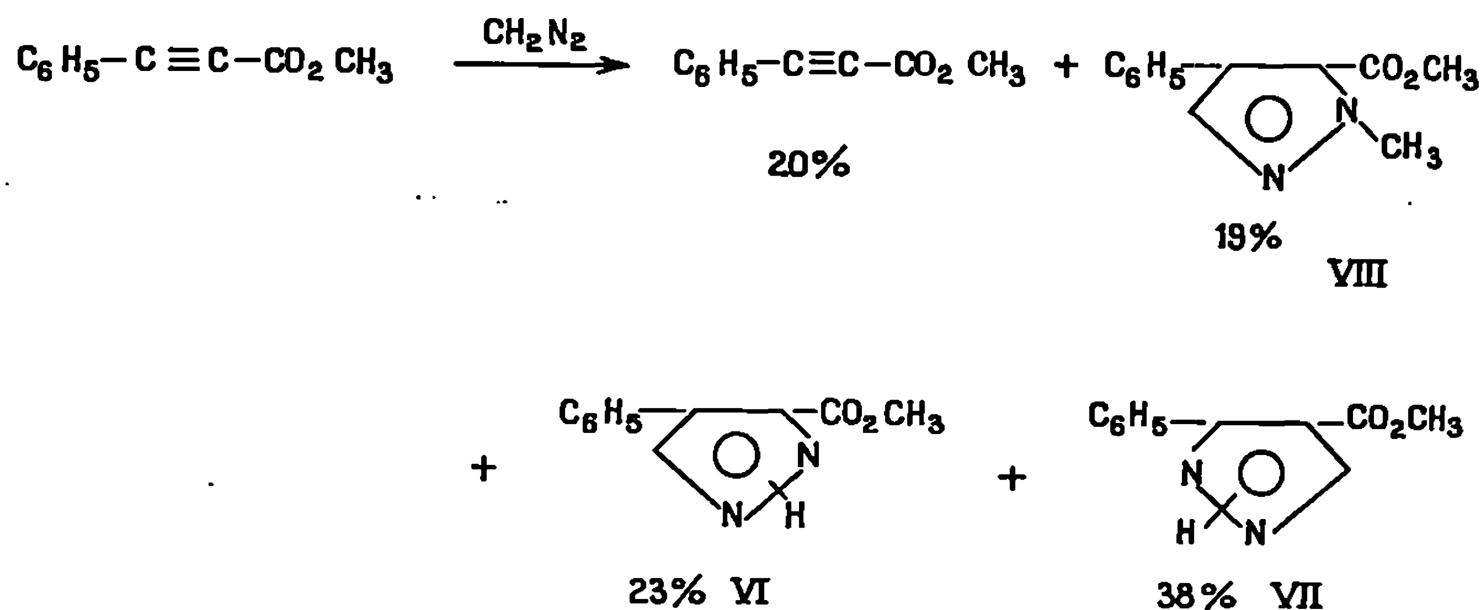
Deux pyrazoles isomères peuvent être obtenus par action du diazométhane sur les composés acétyléniques :



Un double sens d'addition du diazométhane a été observé dès 1933 par von Auwers ([1]) sur le phényl-propiolate de méthyle. Nous avons repris l'expérience de von Auwers afin de préciser le pourcentage des différents composés obtenus et nous avons étudié l'action du diazométhane sur les composés du type Ar—C≡C—R' ($Ar = C_6H_5$—, R' = —CO—CH_3, —CN, —CO—C_6H_5; Ar = NO_2—C_6H_4—, R' = —CO_2CH_3) afin de voir si le double sens d'addition était une caractéristique de ce système. La réaction est effectuée avec une quantité stœchiométrique de diazométhane.

L'analyse du mélange réactionnel est effectuée par deux méthodes : d'une part, séparation des différents constituants par chromatographie sur colonne de silice, d'autre part dosage du mélange brut par résonance magnétique nucléaire.

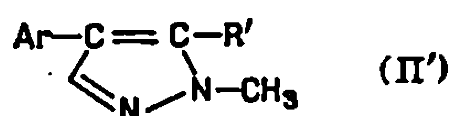
Par action du diazométhane sur le phényl-propiolate de méthyle (I) von Auwers ([1]) avait obtenu les deux pyrazoles isomères (VI) et (VII) en quantité pratiquement identique. La même expérience nous a conduits aux résultats suivants :



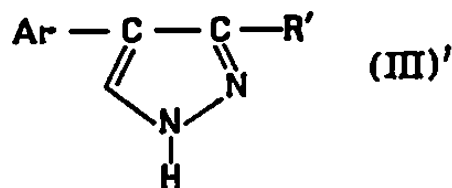
Le phényl-4 carbométhoxy-3 (5) pyrazole (VI) (F 185°). Analyse : $C_{11}H_{10}N_2O_2$, calculé %, N 13,85, trouvé %, N 13,97. Spectre de R. M. N. [($CDCl_3$) : CH_3 de l'ester à 6,11 τ, H (5) à 2,15 τ] est identifié par saponification et décarboxylation, on obtient le phényl-4 pyrazole. Le composé (VII) (F 106°). Analyse : $C_{11}H_{10}N_2O_2$, calculé %, N 13,85; trouvé %, N 13,82. Spectre de R. M. N. [($CDCl_3$) : CH_3 de l'ester à 6,25 τ, H (5) à 2,05 τ] ne peut avoir que la structure phényl-3 (5) carbométhoxy-4 pyrazole. Ce composé a d'ailleurs les mêmes caractéristiques physiques que celui obtenu par von Auwers qui a montré que par décarboxylation on obtenait le phényl-3 (5) pyrazole.

Le méthyl-1 carbométhoxy-5 phényl-4 pyrazole (VIII) (F 66°). Analyse : $C_{12}H_{12}N_2O_2$, calculé %, N 12,95; trouvé %, N 12,96. Spectre de R. M. N. [($CDCl_3$) : CH_3 en 1 à 5,84 τ, H en 3 à 2,5 τ, CH_3 de l'ester à 6,26 τ] est identifié par comparaison avec un échantillon obtenu par méthylation par le diazométhane de (VI). Von Auwers [2] indique une méthylation préférentielle en α de la fonction carbométhoxy dans ce type de réaction. La position du méthyl en 1 en R. M. N. est en accord avec une structure méthyl-1 carbométhoxy-5 pyrazole.

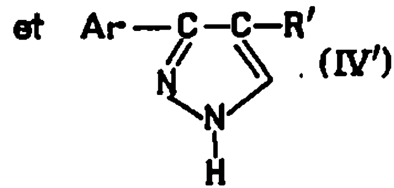
Avec l'acétyl-phényl-acétylène (II) [3], le benzoyl-phényl-acétylène (III) [4], le phényl-propiolonitrile (IV) et le paranitro-phényl-propiolate de méthyle (V) [5] nous avons obtenu des composés du type : Ar—C≡C—R′ (I′),



(II′)



(III)′ et



(IV′)

Acétylénique. Ar—C≡C—R′.		Produits de réaction. (I′).	(II′).	(III′).	(IV′).
Ar = C_6H_5— R′ = CO_2CH_3	(I)...........	20 %	19 %	23 %	38 %
A_r = C_6H_5— R′ = —CO—CH_3	(II).........	10 »	10 » (A′)	55 » (A)	25 » (A′)
Ar = C_6H_5 R′ = —CO—C_6H_5	(III)........	–	–	100 » (B)	–
Ar = C_6H_5— R′ = —CN	(IV)........	29 »	28 » (C′)	23 » (C)	20 » (C′)
Ar = NO_2—C_6H_4— R′ = CO_2CH_3	(V).........	12 »	12 » (D′)	11 » (D)	65 » (D′)

Les composés A′, D′ et C′ sont dosés sur le spectre de R. M. N. du produit brut.

La comparaison des différents pourcentages obtenus nous permet de mettre en évidence la grande sensibilité de la réaction aux variations du pouvoir inductif des groupements activants la fonction acétylénique.

Après l'isolement des différentes fractions par chromatographie sur colonne de silice, nous avons identifié les différents composés. La détermination des structures pyrazoles ou pyrazoles N-méthylés a été facilement obtenue par analyse et spectroscopie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. En spectroscopie infrarouge tous les pyrazoles non substitués sur l'azote présentent en solution chloroformique une bande de vibration ν(N—H) vers 3 450 cm.

Composés.	F (°C).	Analyse :	N % calc.	N % tr.	Spectre R.M.N.	Solvants.
A.......	122	$C_{11}H_{10}N_2O$	15,04	14,99	CH_3 à 7,5 τ H (5) à 2,01 τ	C_2D_6SO
A'.......	132	$C_{11}H_{10}N_2O$	15,04	15,16	CH_3 à 7,63 τ H (5) à 1,62 τ	C_2D_6SO
B.......	197	$C_{16}H_{12}N_2O$	11,28	11,27	H (5) à 1,87 τ	C_2D_6SO
C.......	140	$C_{10}H_7N_3$	24,85	24,52	H (5) à 2,18 τ	$CDCl_3$
C'......	–	–	–	–	H (5) à 2,05 τ	$CDCl_3$
C''.......	87	$C_{11}H_9N_3$	22,93	22,72	CH_3 en 1 à 5,93 τ H (5) à 2,22 τ	$CDCl_3$
D.......	250	$C_{11}H_9N_3O_4$	17,00	16,78	CH_3 de l'ester à 6,16 τ H (5) à 1,79 τ	C_2D_6SO
D'......	236	$C_{11}H_9N_3O_4$	17,00	16,91	CH_3 de l'ester à 6,23 τ H (5) à 1,54 τ	C_2D_6SO

La détermination de structure des différents pyrazoles isomères obtenus a été effectuée par des méthodes chimiques ou grâce aux mesures physiques. La cycloaddition du diazométhane sur les composés éthyléniques est décrite en général comme univoque et conforme à la polarisation de l'éthylénique. Nous avons ainsi pu obtenir un certain nombre de pyrazolines de structure déterminée qui nous ont conduits par aromatisation aux pyrazoles correspondants. Les pyrazolines obtenues par action du diazométhane sur la chalcone, le paranitrocinnamate de méthyle et le cinnamonitrile par bromation et débromhydratation nous ont conduits respectivement aux phényl-4 benzoyl-3 (5) pyrazole, paranitrophényl-4 carbométhoxy-3 (5) pyrazole et phényl-4 cyano-3 (5) pyrazole. Nous avons pu ainsi déterminer la structure des composés B, C, D et de leurs isomères correspondants B', C', D'. Par contre, dans le cas de la benzalacétone nous avons obtenu une pyrazoline mais les essais d'aromatisation ont échoué. Nous avons alors réalisé l'identification des composés A et A' par spectroscopie infrarouge et ultraviolette [ce travail a fait l'objet d'une publication antérieure ([6])].

En conclusion le sens d'addition du diazométhane sur les composés acétyléniques semble lié à des facteurs électroniques, on observe en effet une grande variation du pourcentage des isomères obtenus avec la modi-

fication du pouvoir attracteur des substituants. Cependant le fait que Hüttel [7] ait observé que le diphényl diazométhane conduisait par réaction avec le phényl propiolate de méthyle préférentiellement au pyrazole substitué en 4 par le groupement carbométhoxy semble indiquer que les facteurs stériques jouent aussi un rôle important dans ce type de réaction.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

([1]) K. von Auwers et O. Ungemach, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 1205.
([2]) K. von Auwers et O. Ungemach, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 1690.
([3]) D. Nightingale et F. Wadsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 426.
([4]) *N. E. F. Ann.*, 30 P, 8, 1903, p. 278.
([5]) S. Newman et S. M. Merril, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5549.
([6]) A. Sournia et J. Bastide, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 1027.
([7]) R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin et K. Franke, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1425.

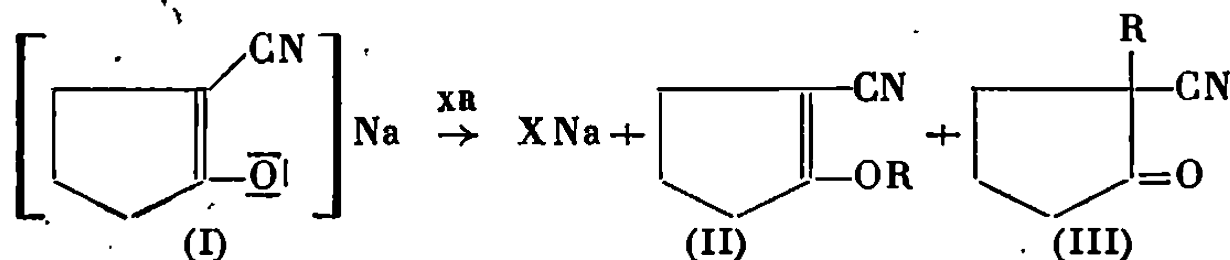
(*Groupe de Recherches sur les Antimétabolites de synthèse et la Physiologie des Acides nucléiques chez les Végétaux, Collège Scientifique Universitaire,* B. P. n° 242, 66-*Perpignan, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la condensation de la bromacétone avec des dérivés sodés de nitriles β-cétoniques cyclaniques.* Note (*) de MM. **Maurice Lamant** et **Georges Le Guillanton**, présentée par M. Henri Normant.

La bromacétone réagit sur les dérivés sodés de la cyano-2 cyclopentanone et de la cyano-2 cyclohexanone en donnant un mélange de dérivés O et C acétonylés.

Les dérivés O, peu stables, peuvent se transposer en dérivés C ou se cycliser en acyl-2 amino-3 polyméthylène-4.5 furannes.

Dans des publications antérieures nous avons décrit la condensation des chlorures d'acides ([1]) et des halogénures de butyle ([2]) avec le dérivé sodé de la cyano-2 cyclopentanone (I). Dans ces deux réactions, il se formait simultanément le dérivé O (II) et le dérivé C (III) du nitrile β-cétonique.



a. Halogénures d'acyle (R = CO CH₃, CO-Φ); *b.* halogénures de butyle (R = *n*Bu, isoBu, secBu); *c.* bromacétone (R = CH_2—CO—CH_3).

Afin de compléter ces recherches, nous avons condensé la bromacétone sur le même dérivé sodé (I) et sur celui de la cyano-2 cyclohexanone (VI). Dans ce cas, R = $-CH_2-CO-CH_3$.

A. Faisant réagir la bromacétone fraîchement préparée sur le dérivé sodé de la cyano-2 cyclopentanone en suspension toluénique, nous obtenons par distillation, après le traitement habituel, une fraction liquide passant entre 148 et 160° sous 10 mm. Le rendement est de 67 %. n_D^{17} 1,4790; d_4^{17} 1,113.

Le spectre infrarouge de cette fraction indique la présence d'un mélange de (II *c*) et (III *c*).

L'analyse élémentaire est en bon accord avec la formule brute $C_9H_{11}NO_2$, calculé %, C 65,46; H 6,55; N 8,49; trouvé %, C 65,5; H 6,55; N 8,85.

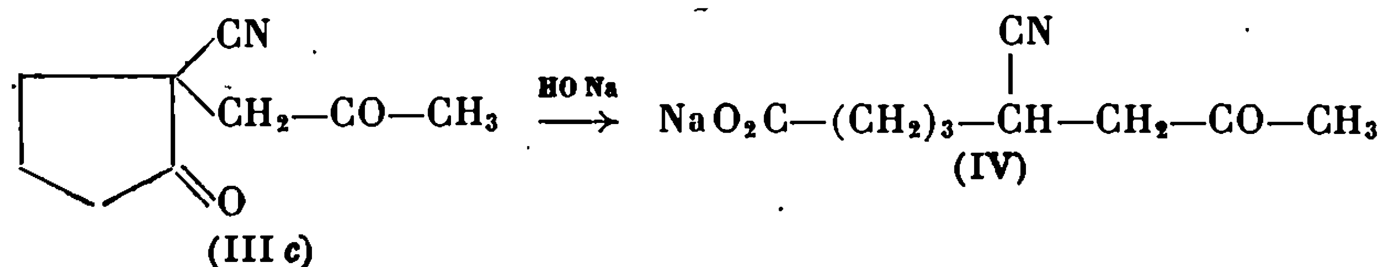
Par action du chlorhydrate de semicarbazide sur ce mélange, nous n'isolons que la disemicarbazone de (III *c*); F 315-320°. Analyse : $C_{11}H_{17}N_7O_2$, calculé %, C 47,31; H 6,09; N 35,12; trouvé %, C 47,65; H 6,15; N 33,65.

Nous avons essayé de séparer les constituants du mélange de (II *c*) et (III *c*) par distillation fractionnée sur colonne à bande tournante; nous isolons en fin de rectification une fraction constituée principalement de dérivé C (III *c*). Les fractions de tête contiennent surtout le dérivé O (II *c*).

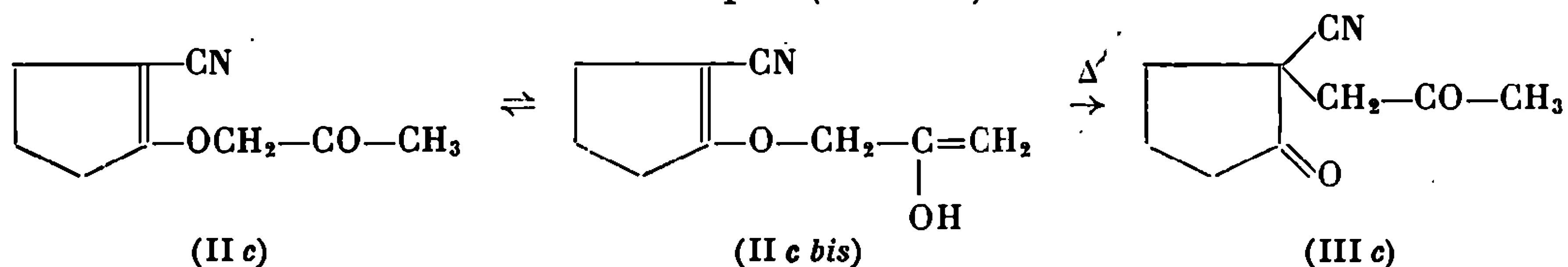
Ces produits sont assez peu stables à la chaleur et à chaque rectification il se forme une abondante quantité de résines.

Cette faible stabilité nous a empêchés d'utiliser la C. P. V. analytique pour doser le mélange, et à plus forte raison nous n'avons pu passer à l'échelle préparative.

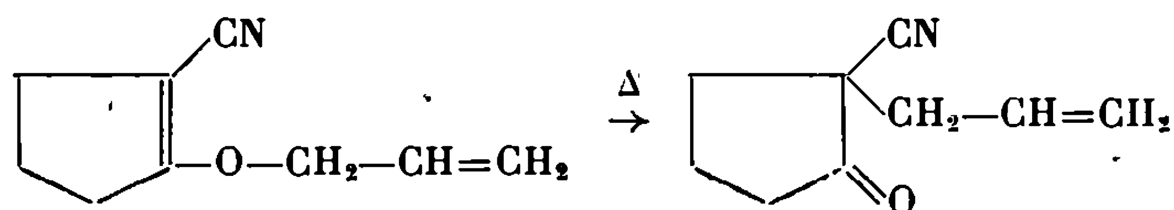
Afin d'isoler le dérivé O (II *c*) à l'état pur, nous avons traité les fractions enrichies en ce composé par la soude diluée à température ambiante. Dans ces conditions, le dérivé C passe à l'état de sel de Na de l'acide cyano-5 oxo-7 octanoïque (IV) par ouverture du cycle.



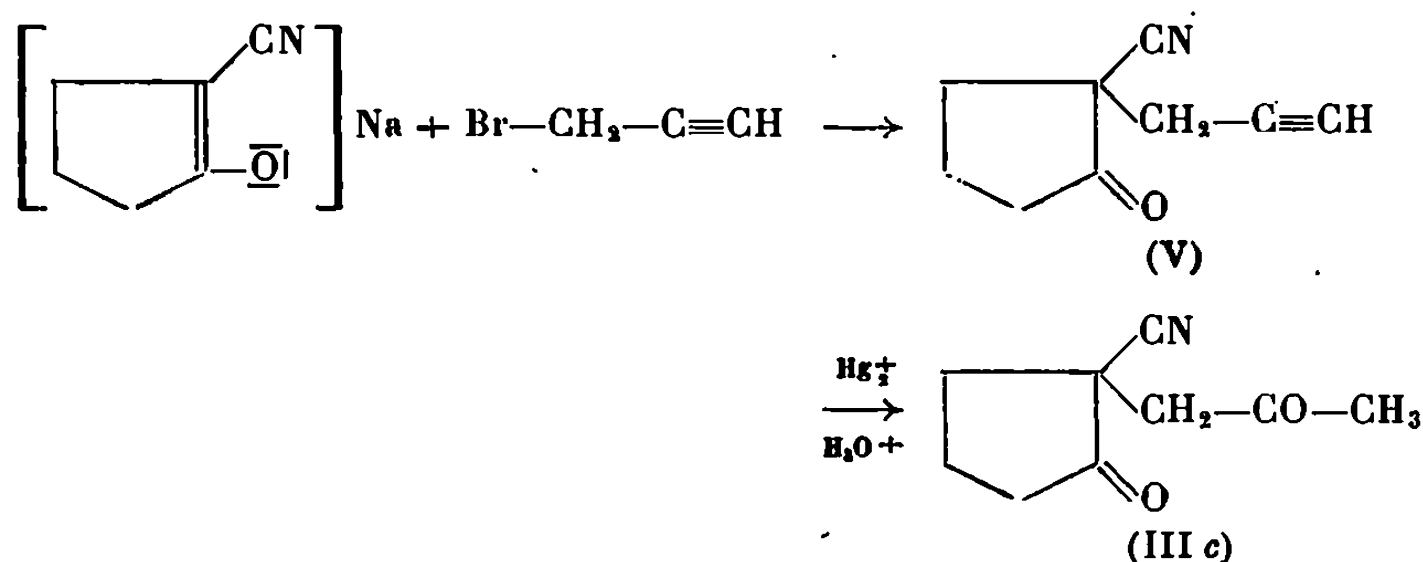
Le dérivé O restant inaltéré et insoluble, nous l'extrayons au benzène. Après séchage sur SO_4Na_2 et distillation sous pression réduite, nous recueillons une fraction contenant toujours du dérivé C. Malgré plusieurs traitements successifs à la soude, nous ne pouvons éliminer ce composé, ce qui nous amène à supposer qu'une transformation de Claisen s'effectue sous l'action de la chaleur, transformant le dérivé O en dérivé C, par l'intermédiaire d'une forme énolique (II *c bis*).



Cette transposition serait analogue à celle déjà décrite par l'un de nous à propos de l'allyl-2 cyano-2 cyclopentanone ([3]).



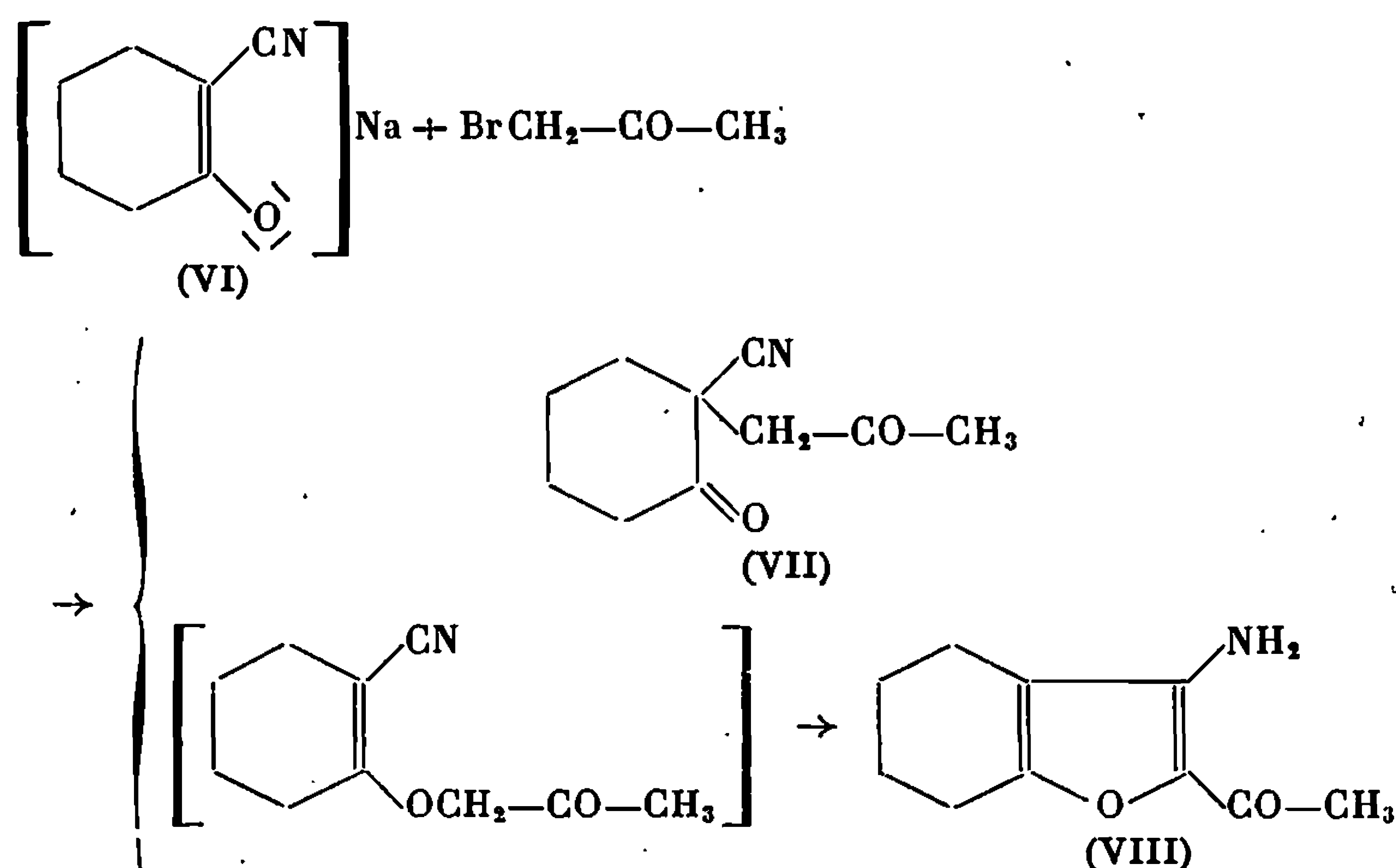
Nous avons pu obtenir l'acétonyl-2 cyano-2 cyclopentanone (III *c*) à l'état pur ($\acute{E}_8$ 158°,5; ν_{CN} 2 230 cm^{-1}, ν_{CO} 1700-1745 cm^{-1}) à partir de la propargyl-2 cyano-2 cyclopentanone (V) ($\acute{E}_8$ 133°; F 58°; Rdt 75 %), préparée par action du bromure de propargyle sur le dérivé sodé (I)



B. En faisant agir la bromacétone sur le dérivé sodé de la cyano-2 cyclohexanone (VI), dans les mêmes conditions, le dérivé C (VII) (acétonyl-2 cyano-2 cyclohexanone) est isolé à l'état pur. $É_{18}$ 177-178°; $n_D^{24,5}$ 1,4818; $d_4^{24,5}$ 1,100; Rdt 43 %. $C_{10}H_{13}NO_2$, calculé %, C 67,04; H 7,76; N 7,82; trouvé %, C 66,0; H 6,9; N 8,0. *Disemicarbazone :* F 280-281° (DMSO); calculé %, C 49,14; H 6,48; N 33,44; trouvé %, C 49,8; H 6,6; N 32,3.

A côté de ce dérivé C, on obtient un produit cristallisé (VIII), F 159°; Rdt 21 %, dont l'analyse élémentaire est identique à celle des dérivés O ou C. Analyse : $C_{10}H_{13}NO_2$, calculé %, C 67,04; H 7,76; N 7,82; trouvé %, C 66,65; H 7,4; N 7,85.

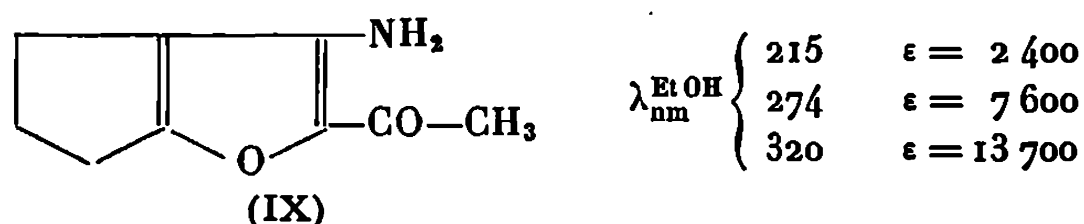
Il s'agit, en fait, d'un produit de cyclisation du dérivé O acétonylé, la bande CN très visible en infrarouge ayant disparu. Son spectre ultraviolet nous incite à lui attribuer une structure bicyclique du type acétyl-2 amino-3 tétraméthylène-4.5 furanne (VIII). Spectre infrarouge : ν_{NH_2} 3 500 et 3 300 cm^{-1}. Spectre ultraviolet [(4), (5)] : λ_{nm}^{EtOH} 216 (3 200), 274-275 (9 400), 320 (16 500).



Dérivé monobenzoylé de (VIII), F 105° (EtOH). $C_{17}H_{17}NO_3$, calculé %, C 72,09; H 6,01; N 4,94; trouvé %, C 71,2; H 5,8; N 4,9.

Son spectre infrarouge est caractéristique d'un amide secondaire, ce qui confirme bien la présence de la fonction amine dans le composé (VIII).

Dans le cas du dérivé cyclopentanique, nous constatons la formation d'une très faible quantité d'acétyl-2 amino-3 triméthylène-4.5 furanne (IX); F 161°. La bande CN est absente et le spectre ultraviolet correspond à celui décrit pour (VIII).



$$\lambda_{nm}^{EtOH}\begin{cases}215 & \varepsilon = 2\,400\\ 274 & \varepsilon = 7\,600\\ 320 & \varepsilon = 13\,700\end{cases}$$

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) O. Riobé, M. Lamant et G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1954.
(2) O. Riobé, M. Lamant et G. Larcher, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1535.
(3) M. Lamant, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3714.
(4) L. Lang, *Absorption spectra in the U. V. and visible Region*, Hungaria Academy of Sciences, Budapest, 1961, vol. II, p. 347-348.
(5) Willi Eigler, *Diplomarbeit*, Université de la Sarre, 1962, p. 20.

(*Équipe de Recherches du C. N. R. S.,*
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858, 49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et transformation catalytique du (thiényl-2) vinyl-glycol sur cuivre et palladium.* Note (*) de MM. **André Marbach** et **Yves Louis Pascal**, présentée par M. Henri Normant.

Le (thiényl-2)-1 butène-3 diol-1.2 a été préparé par réduction du mélange acroléine-thiophène-2 aldéhyde. Il empoisonne les catalyseurs au cuivre, sa transformation catalytique hétérogène sur différents catalyseurs au palladium donne des cétols et une dicétone saturée, ainsi qu'une cétone vinylique.

A la suite des études de transformation catalytique des glycols de type Ar—CHOH—CHOH—CH=CH_2 sur le cuivre et le palladium ([1]), nous avons entrepris des études identiques sur le (thiényl-2)-1 butène-3 diol-1.2.

Ce glycol a été préparé selon la méthode décrite pour le vinyl-phényl-glycol [([2]), ([3])], par réduction mixte d'un mélange de thiophène-2 aldéhyde et d'acroléine par le zinc en présence d'acide acétique.

Comme cela a été montré dans d'autres cas semblables ([4]), les meilleurs rendements en glycol mixte (50 %) sont obtenus en opérant à chaud (80°). Dans la réduction, on obtient également le glycol symétrique di-(thiényl-2)-1.2 éthanediol-1.2 (environ 10 %), les autres produits étant les produits de réduction simple et des résines.

CH_2=CH—CHO + (thiophène-2)—CHO

$\xrightarrow[80°]{Zn/CH_3COOH}$ (thiényl-2)—CH(OH)—CH(OH)—CH=CH_2 (50 %) + (thiényl-2)—CH(OH)—CH(OH)—(thiényl-2) (10 %)

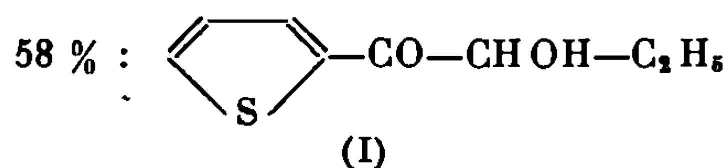
Les dosages par R. M. N. des isomères érythro et thréo ([5]) montrent qu'ils sont présents en quantités à peu près équivalentes (érythro, 44,5 %; thréo, 55,5 %).

La transformation catalytique du (thiényl-2) vinyl-glycol a été essayée en phase hétérogène sur du cuivre déposé sur support d'oxyde de chrome, selon un mode opératoire décrit ([6]). Les vapeurs de glycol sont, dans ce cas, retenues sur le catalyseur et l'on constate la formation de polymères irrécupérables qui, en général, vont jusqu'à boucher le réacteur. Le peu de produits que l'on obtient (2-3 %) est surtout constitué par des produits de coupure.

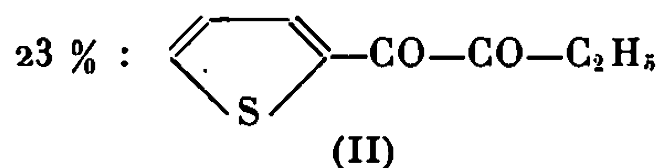
Le cuivre est donc immédiatement empoisonné par les composés thiophéniques, ce qui a pu être vérifié en utilisant le cuivre pur comme catalyseur, dans ce cas on n'obtient qu'un peu de polymères à côté du glycol de départ.

Nous avons ensuite utilisé des catalyseurs hétérogènes au palladium dont l'utilisation s'était montrée fructueuse pour les glycols homologues benzénique et furannique [7]. Le glycol thiophénique est distillé sur le catalyseur en chauffant à 160°, les produits sont séparés par distillation et identifiés par les méthodes spectroscopiques et chimiques classiques. Leur description fera partie d'une publication ultérieure.

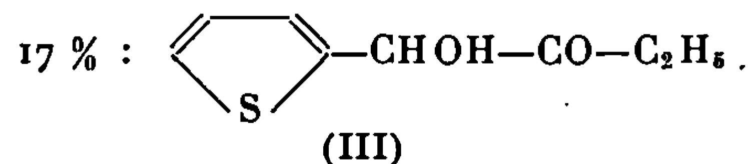
Avec le palladium à 5 % sur support de $CaCO_3$ (catalyseur « Engelhard »), le glycol est transformé avec des rendements de 60 à 80 % en un mélange contenant :



(I)



(II)

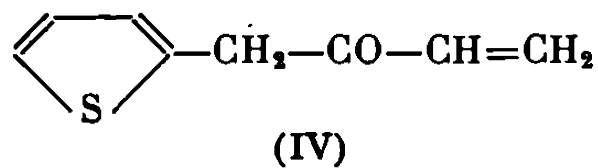


(III)

ainsi que des traces de thiophène-2 aldéhyde.

Le palladium sur charbon à 5 % (catalyseur « Engelhard ») ne donne que des polymères, sauf en présence d'hydroquinone où l'on obtient surtout de la dicétone (II), mais avec des rendements inférieurs à 20 %.

Nous avons également effectué la transformation du glycol sur du chlorure de palladium $PdCl_2$ pur. A côté de polymères abondants, on obtient la cétone vinylique (IV) avec des rendements de l'ordre de 20 %, ainsi qu'un peu de dicétone (II) :



(IV)

Un autre catalyseur au palladium a été obtenu en réduisant une solution acétique de chlorure de palladium (II) par quelques gouttes de glycol thiophénique. Le palladium qui précipite est soigneusement lavé et séché. Par distillation du glycol sur ce catalyseur on obtient la cétone vinylique (IV) avec un rendement de 60 %, la dicétone (II) avec environ 5 % de rendement ainsi que des polymères indistillables.

Ces expériences nous ont permis de constater l'empoisonnement rapide du cuivre par les produits thiophéniques, et l'action catalytique du palla-

dium différente, suivant le mode de préparation du catalyseur. Les mécanismes de transformation sur ces différents catalyseurs aussi bien pour le glycol thiophénique que pour les homologues benzéniques et furanniques feront l'objet d'une communication ultérieure ([8]).

(*) Séance du 3 février 1969.

([1]) Y. L. PASCAL, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1967.
([2]) J. WIEMANN, *Ann. Chim.*, 5, 1936, p. 271.
([3]) J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454.
([4]) Y. PASCAL, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959.
([5]) G. DANA, J. CHUCHE et M. R. MONOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3308.
([6]) Y. L. PASCAL, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 67.
([7]) Y. L. PASCAL, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 277.
([8]) A. MARBACH et Y. L. PASCAL (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences,
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réversibilité de la réaction de Ivanoff.*
Note (*) de M. **Blagoï Blagoev**, présentée par M. Henri Normant.

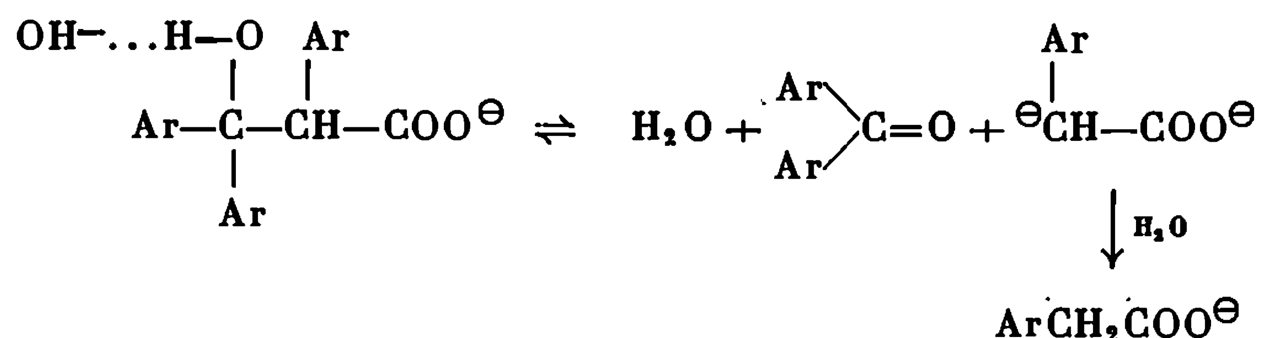
La réaction entre le magnésien de l'acide phénylacétique et la benzophénone, en milieu éthéré, se montre réversible. Ce n'est pas le cas du benzaldéhyde. L'emploi du HMPT comme solvant ne change pas ce résultat. Dans ces conditions l'acide hydroxy-3 diphényl-2.3 propanoïque (*érythro*) est isomérisé en *thréo* sans passer par les composés de départ (benzaldéhyde et magnésien).

En général les réactions du type condensation aldolique sont considérées comme des équilibres, mais, dans de nombreux cas, le processus s'avère pratiquement irréversible.

Le cation métallique joue un rôle dans le déroulement et la stéréochimie de certaines condensations aldoliques ([1]). Il a été signalé aussi la réversibilité de la réaction de Reformatsky dans certaines conditions ([2]) ainsi que l'influence de la température et du solvant sur le facteur cinétique de cette réaction [([3]), ([4])].

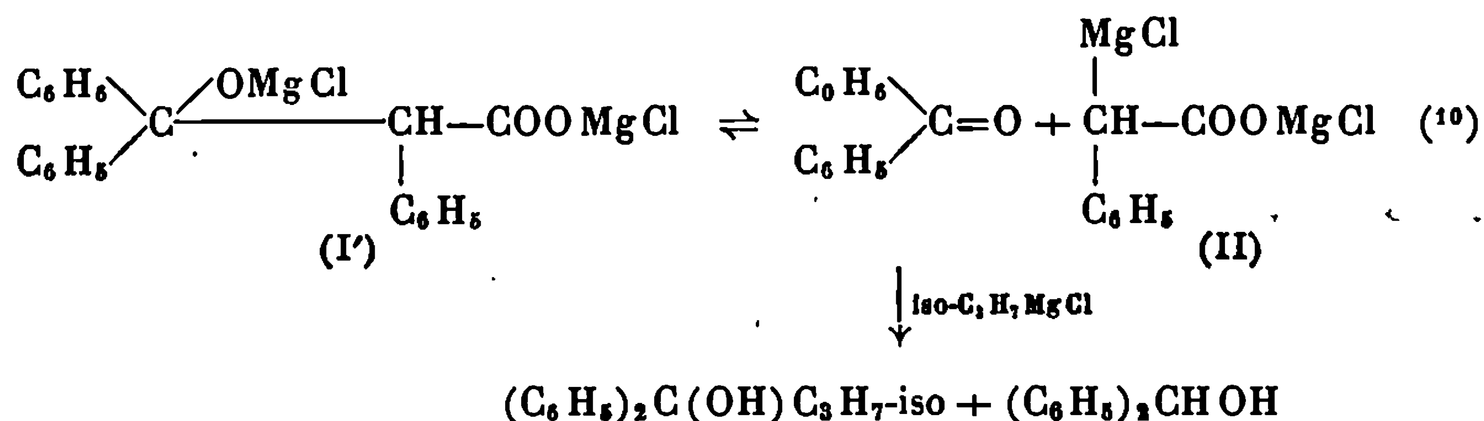
Il a été montré que dans la réaction entre le α-bromopropionate de méthyle et une cétone aromatique, en présence de zinc, il existe un équilibre, ce qui n'est pas le cas lorsque la réaction est effectuée avec un aldéhyde aromatique ([5]). Pour expliquer le rapport des diastéréoisomères des acides hydroxylés obtenus dans la réaction de Ivanoff, on a proposé un schéma qui est compatible aussi bien avec les considérations cinétiques que thermodynamiques ([6]).

Pour voir si la réaction de Ivanoff ([7]) dans le cas du magnésien de l'acide phénylacétique et des composés carbonylés aromatiques est réversible, nous avons essayé d'effectuer la réaction inverse. L'acide β-hydroxylé a été traité dans des conditions proches de celles de sa synthèse. On sait que les sels de tels acides se décomposent, en milieu basique, d'après le schéma suivant ([8]) :



En milieu non aqueux le donneur de protons pourrait être l'acide hydroxylé, par son groupe hydroxyle. Afin d'empêcher la décomposition carbonylique indiquée ci-dessus, nous ajoutons les acides hydroxylés à la

solution éthérée du chlorure d'isopropylmagnésium, dont la quantité dépasse légèrement deux équivalents. Si la formation de l'acide hydroxy-3 triphényl-2.3.3, propanoïque (I), à partir de la benzophénone et du réactif magnésien de l'acide phénylacétique (II) [9] est une réaction réversible dans les conditions présentes, il faut s'attendre aux réactions :

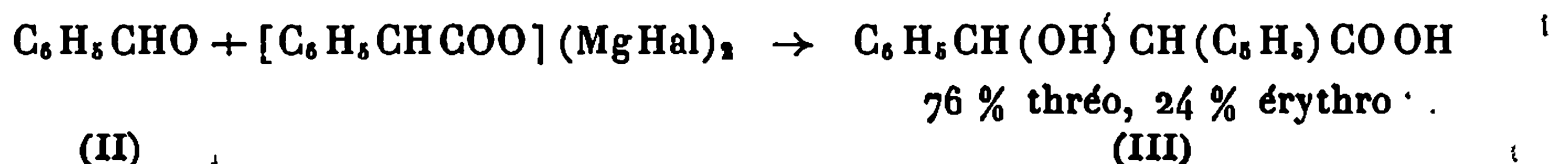


Après chauffage à ébullition de 3 h et hydrolyse, on a isolé 84 % de l'acide hydroxylé (I) et 13 % de la quantité théorique d'acide phénylacétique. Dans les produits neutres il a été trouvé le diphényl-isopropylcarbinol, identifié par sa Ph-uréthane (F 138-140° non encore décrit). Si l'essai est fait dans un mélange d'éther-xylène à 80°, la quantité de l'acide phénylacétique atteint 24 %. La présence de carbinol et d'acide phénylacétique témoigne de l'existence de cet équilibre.

Nous avons obtenu une autre confirmation de cette conclusion en faisant réagir le sel dimagnésien (I'), dans de l'éther, avec de l'aldéhyde *p*-chlorobenzoïque. Dans ce cas, parmi les produits acides, on a isolé [chromatographie sur colonne selon [6]] 85 % de l'acide de départ (I), 8 % de *p*-$ClC_6H_4CH(OH)CH(C_6H_5)COOH$, F 137-139° [déjà décrit [11]] et 4 % d'un acide, F 141-142°, dont les données de l'analyse élémentaire et du spectre infrarouge correspondent à l'autre diastéréoisomère (non encore décrit) de cet acide alcool.

Nos études ont ensuite porté sur l'acide hydroxy-3 diphényl-2.3 propanoïque (III), préparé à partir du réactif de l'acide phénylacétique (II) et de benzaldéhyde [11]. L'isomère *thréo* [6] a été traité par du chlorure d'isopropylmagnésium dans de l'éther. Après hydrolyse la quantité initiale de l'acide (III), inchangé, a été isolée, sans la présence de l'acide phénylacétique, du benzaldéhyde ou du carbinol provenant de l'interaction avec le chlorure d'isopropylmagnésium.

Dans les mêmes conditions on a essayé une éventuelle isomérisation de l'un des diastéréoisomères, dont une explication pourrait être le passage par les produits de départ. D'après [6], le rapport des diastéréoisomères lors de la synthèse sont les suivants :



Nous avons trouvé préalablement que, dans le spectre R. M. N. (solvant DMSO), les protons phényliques des acides *érythro* et *thréo* (III) donnent des pics assez distincts (déplacements chimiques, $\delta = 7{,}28$ et $7{,}05 . 10^{-6}$ resp.), ce qui peut servir pour déterminer les proportions des deux isomères dans le mélange [12]. L'acide *érythro*-(III), F 141-143° [13] a été traité par deux équivalents de chlorure d'isopropylmagnésium dans l'éther. Après 5 h de chauffage et hydrolyse, plus de 95 % de l'acide de départ est récupéré, F 138-140°. Dans le spectre R. M. N. pour les protons phényliques on ne décèle qu'un pic à $\delta = 7{,}28 . 10^{-6}$, qui indique l'absence de l'isomère *thréo* et fait exclure la possibilité de la réversibilité. Cette conclusion coïncide avec d'autres observations [14].

On pourrait penser que l'emploi d'un solvant plus polaire que l'éther stabiliserait les composés de départ de la réaction de Ivanoff, et favoriserait la réversibilité. Dans ce but, nous avons étudié l'influence de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), qui, comme solvant, a reçu des applications considérables [15]. Tout d'abord nous avons effectué la réaction entre le benzaldéhyde et le réactif de l'acide phénylacétique dans ce solvant (solution visqueuse homogène, 0,5 molaire environ, durée 5 h à 40°, atmosphère d'azote). La préparation du réactif lui-même, dans HMPT, a été décrite [16]. Le rendement de l'acide (III), F 168-170°, est de 34 %, sensiblement plus bas que celui dans l'éther [60 % d'après [11]]. L'acide phénylacétique est récupéré à 55 %. Le résultat reste le même si la durée de la réaction est 20 h, 32 % de (III) et 58 % d'acide phénylacétique. Le rapport des isomères de l'acide (III) du premier essai est *thréo/érythro* : 9/1, tandis que, après le chauffage prolongé, la présence de l'*érythro* est à peine décelable (spectre R. M. N.).

L'acide *érythro* (III) est ajouté à deux équivalents de chlorure d'isopropylmagnésium dans HMPT à une concentration proche de celle de l'essai précédent et la solution homogène est maintenue à 40° pendant 5 h. Après hydrolyse, 90 % de l'acide hydroxylé est récupéré. Le spectre R.M.N. montre la présence de l'isomère thréo, 12 à 15 %. Dans le mélange réactionnel on n'a trouvé que des traces d'acide phénylacétique (chromatographie sur couche mince et chromatographie en phase vapeur après estérification au moyen de diazométhane).

Ces résultats montrent l'influence nette du solvant sur la réaction d'Ivanoff. Une interprétation exacte des faits observés se heurte, à notre avis, à certaines difficultés. L'invariabilité des rendements de la synthèse, effectuée à des durées différentes et la récupération de l'acide phénylacétique jusqu'à un bilan de la réaction satisfaisant (90 % environ) sont en faveur de la réversibilité du processus réactionnel. La différence considérable dans le rapport des isomères en remplaçant l'éther par HMPT, de même que l'isomérisation partielle de l'isomère le plus instable, l'isomère *érythro* en *thréo* pourraient bien être en corrélation avec cette conception.

Une discussion plus complète sera exposée ailleurs; les recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 3 février 1969.
(1) C. Hauser et W. H. Puterbaugh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4756.
(2) J. P. Guette, A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2030.
(3) J. E. Dubois et R. Fellous, *Ibid.*, 1963, p. 786.
(4) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 403.
(5) J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 231.
(6) H. E. Zimmerman et M. Traxler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1920.
(7) A. R. Surrey, *Name Reactions in Organic Chemistry*, Academic Press, 1961, p. 143.
(8) C. S. Rondestvedt et M. E. Rowley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3804.
(9) D. Ivanoff et A. Spassoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 377.
(10) Structure admise sous réserve.
(11) D. Ivanoff et N. Nicoloff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 1325.
(12) Appareil « *Jeol* » *C*-60 *S*.
(13) Cet acide, obtenu par B. Kurtev et Chr. Kratchanov, *J. Chem. Soc.* (sous presse), a été mis à notre disposition par les auteurs.
(14) J. Canceill, J.-J. Basselier et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1096.
(15) H. Normant, *Angew. Chem.*, 79, 1967, p. 1029.
(16) Th. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2000.

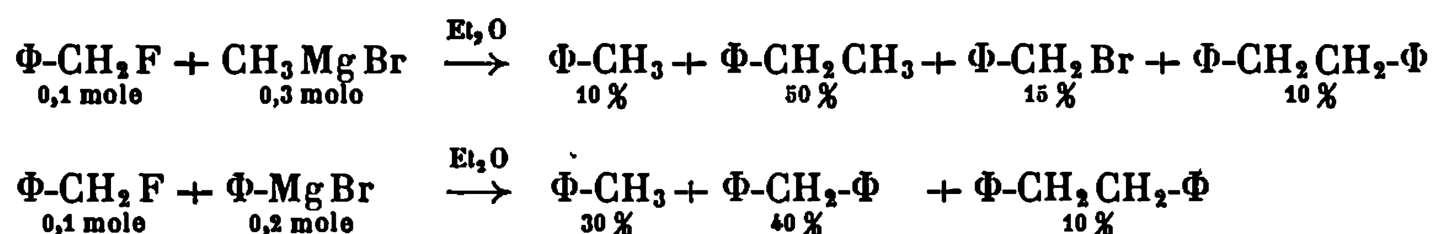
(*Institut de Chimie organique,*
Académie bulgare des Sciences,
Sofia 13, *Bulgarie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur des fluorures de type benzylique et allylique.* Note (*) de M. **Albert Kirrmann**, Mme **Lya Wartski**, MM. **Claude Wakselman** et **Nikitas Ragoussis**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactifs de Grignard réagissent sur les fluorures de benzyle et de β-chloroallyle et conduisent aux mêmes composés que les chlorures et bromures correspondants. La réaction est subordonnée à l'attaque préalable du bromure de magnésium, qui forme intermédiairement les bromures de benzyle et de β-chloroallyle. Les organomagnésiens symétriques aliphatiques sont inertes, mais le diphénylmagnésium réagit.

La mobilité du fluor, porté par le carbone, est faible en général; elle peut devenir remarquablement élevée sous l'influence du milieu dans des composés présentant une structure favorable. Ainsi le fluorure de benzyle, inerte en milieu neutre, subit une importante catalyse acide ([1]). Bien que les condensations organomagnésiennes sur le chlorure et le bromure de benzyle aient été abondamment étudiées ([2]), elles n'ont pas été explorées dans le cas du fluorure de benzyle. Nous avons entrepris cette étude afin de préciser la réactivité du fluor.

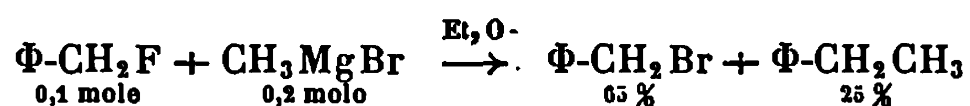
L'addition à température ambiante du fluorure de benzyle à un excès de bromure de méthylmagnésium ou de bromure de phénylmagnésium est exothermique. Après hydrolyse au bout de 3 h nous avons mis en évidence la formation des composés suivants :



$$\underset{0{,}1\ \text{mole}}{\Phi\text{-}CH_2F} + \underset{0{,}3\ \text{mole}}{CH_3MgBr} \xrightarrow{Et_2O} \underset{10\,\%}{\Phi\text{-}CH_3} + \underset{50\,\%}{\Phi\text{-}CH_2CH_3} + \underset{15\,\%}{\Phi\text{-}CH_2Br} + \underset{10\,\%}{\Phi\text{-}CH_2CH_2\text{-}\Phi}$$

$$\underset{0{,}1\ \text{mole}}{\Phi\text{-}CH_2F} + \underset{0{,}2\ \text{mole}}{\Phi\text{-}MgBr} \xrightarrow{Et_2O} \underset{30\,\%}{\Phi\text{-}CH_3} + \underset{40\,\%}{\Phi\text{-}CH_2\text{-}\Phi} + \underset{10\,\%}{\Phi\text{-}CH_2CH_2\text{-}\Phi}$$

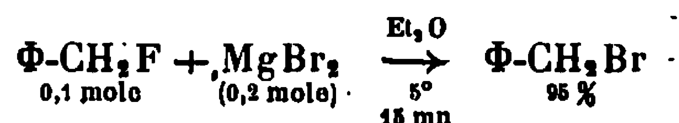
L'obtention du toluène et du dibenzyle pourrait s'expliquer par un échange de métal avec formation de fluorure de benzylmagnésium. Toutefois, l'existence d'organomagnésiens fluorés n'a pas été mise en évidence avec certitude ([3]). De plus, la présence de bromure de benzyle nous a suggéré l'idée qu'il peut jouer le rôle d'intermédiaire réactionnel. Afin de l'isoler, nous avons effectué la condensation du bromure de méthylmagnésium à 10° et hydrolysé au bout d'une demi-heure. Dans ces conditions, nous avons obtenu une quantité importante de bromure de benzyle ainsi que de l'éthylbenzène.



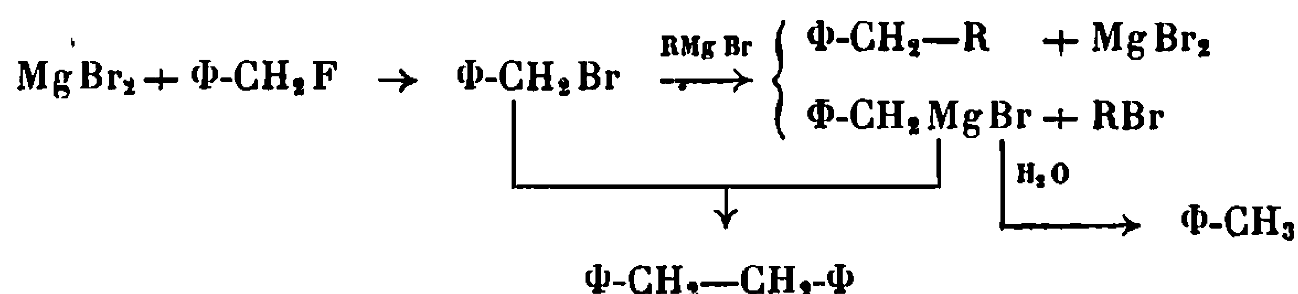
$$\underset{0{,}1\ \text{mole}}{\Phi\text{-}CH_2F} + \underset{0{,}2\ \text{mole}}{CH_3MgBr} \xrightarrow{Et_2O} \underset{65\,\%}{\Phi\text{-}CH_2Br} + \underset{25\,\%}{\Phi\text{-}CH_2CH_3}$$

La transformation du fluorure de benzyle en bromure correspondant ne peut s'effectuer que par action du bromure de magnésium. Ce dernier

(préparé par addition de dibromo-1.2 éthane sur le magnésium dans l'éther) produit avec une facilité remarquable un échange d'halogène; le rendement est quantitatif à 5° en 15 mn.



Cette réaction rend compte de la nature des composés obtenus : le bromure de benzyle réagit sur l'organomagnésien initial pour donner, soit le produit de synthèse, soit par échange de métal, le bromure de benzylmagnésium, qui conduit par doublement au dibenzyle et par hydrolyse au toluène.



L'action des organomagnésiens sur le chlorure ou le bromure de benzyle conduit d'ailleurs aux mêmes composés [3].

Il importait de préciser le rôle de l'organomagnésien symétrique dans la réaction étudiée. Nous avons constaté que la réactivité de ces derniers est très différente en série aromatique et en série aliphatique. Le diméthylmagnésium dans l'éther ou le diéthylmagnésium dans le tétrahydrofuranne sont sans action sur le fluorure de benzyle après 5 h à l'ébullition. Par contre, le diphénylmagnésium dans l'éther conduit au diphénylméthane avec un rendement de 50 %. Le dibenzyle n'a pas été observé.

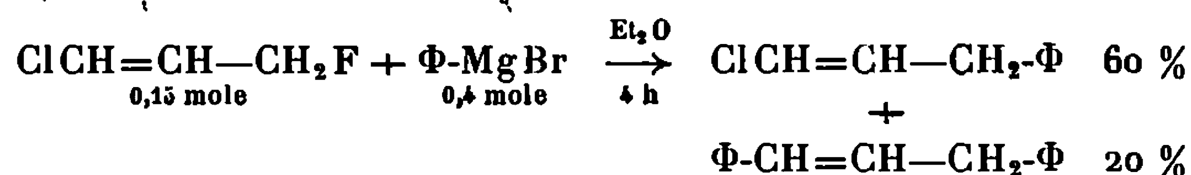


Elkik et Assadi-Far [4] avaient montré les premiers que, seuls, les organomagnésiens symétriques aromatiques réagissent sur les α-fluoroesters lorsque le fluor est en position benzylique.

Ainsi il est démontré que, dans le cas des organomagnésiens aliphatiques, la réaction est due à un effet primaire du bromure de magnésium, agissant à la fois comme réactif nucléophile par son halogène et comme acide de Lewis par le métal. Le diméthyl- et le diéthylmagnésium ne se comportent pas comme acides de Lewis. Avec les organomagnésiens aromatiques la réaction procède, soit par formation intermédiaire de bromure de benzyle, soit par action directe du diphénylmagnésium. En effet, avec le groupe phényle, l'organomagnésien symétrique présente une acidité plus faible que dans le bromure de magnésium, mais suffisante. Cantacuzène et coll. avaient montré dans une réaction différente [5] que les organomagnésiens mixtes, grâce à leur caractère d'acides de Lewis, se comportent tout autrement que les organomagnésiens symétriques, y compris, dans ce cas, le diphénylmagnésium.

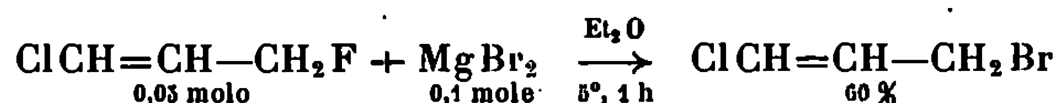
Cette réaction benzylique est très analogue à celle des dérivés allyliques, pour lesquels l'un de nous avait déjà montré l'existence de l'échange fonctionnel à côté de la synthèse directe [6]. Mais les fluorures allyliques n'avaient pas été étudiés à l'exception de composés polyfluorés [7].

Nous avons donc entrepris l'étude de l'action des organomagnésiens sur le fluorure de β-chloroallyle dont nous avons décrit la préparation [8]. La réaction du bromure de phénylmagnésium dans l'éther est exothermique et conduit à un mélange de chloro-1 phényl-3 propène-1 et de diphényl-1.3 propène.



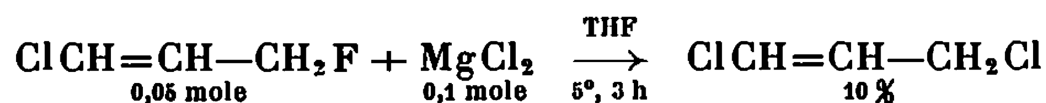
$$\underset{0{,}15\ \text{mole}}{ClCH=CH-CH_2F} + \underset{0{,}4\ \text{mole}}{\Phi\text{-}MgBr} \xrightarrow[4\ h]{Et_2O} ClCH=CH-CH_2\text{-}\Phi\ \ 60\ \% + \Phi\text{-}CH=CH-CH_2\text{-}\Phi\ \ 20\ \%$$

Comme dans le cas du fluorure de benzyle nous avons examiné l'action des halogénures de magnésium. Le bromure de magnésium formé dans l'éther provoque l'échange d'halogène et conduit au chloro-1 bromo-3 propène que nous avons antérieurement décrit [9].



$$\underset{0{,}05\ \text{mole}}{ClCH=CH-CH_2F} + \underset{0{,}1\ \text{mole}}{MgBr_2} \xrightarrow[5°,\ 1\ h]{Et_2O} \underset{60\ \%}{ClCH=CH-CH_2Br}$$

Avec le chlorure de magnésium, préparé dans le tétrahydrofuranne à partir du dichloro-1.2 éthane, l'échange d'halogène est moins facile.

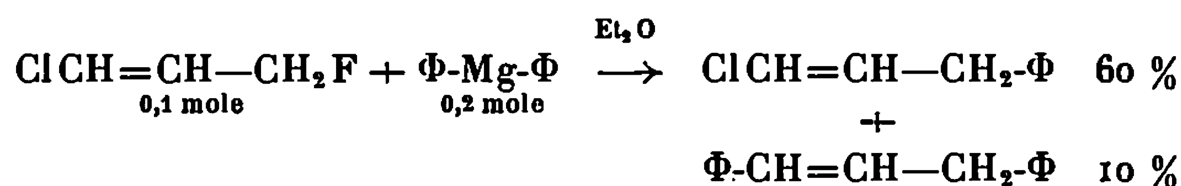


$$\underset{0{,}05\ \text{mole}}{ClCH=CH-CH_2F} + \underset{0{,}1\ \text{mole}}{MgCl_2} \xrightarrow[5°,\ 3\ h]{THF} \underset{10\ \%}{ClCH=CH-CH_2Cl}$$

Nous avons également observé l'échange fluor-brome par le bromure de magnésium sur le fluorure de propargyle.

La littérature indique que le chlorure d'aluminium [10] provoque un échange de fluor, dans des conditions plus énergiques sur des polyfluorures benzyliques et allyliques.

Dans le cas du fluorure de β-chloroallyle nous notons aussi une différence de réactivité entre organomagnésiens symétriques aliphatiques et aromatiques. Le dibutylmagnésium dans l'éther est sans action, tandis que le diphénylmagnésium conduit aux mêmes composés que l'organomagnésien mixte.



$$\underset{0{,}1\ \text{mole}}{ClCH=CH-CH_2F} + \underset{0{,}2\ \text{mole}}{\Phi\text{-}Mg\text{-}\Phi} \xrightarrow{Et_2O} ClCH=CH-CH_2\text{-}\Phi\ \ 60\ \% + \Phi\text{-}CH=CH-CH_2\text{-}\Phi\ \ 10\ \%$$

Ces diverses expériences sur l'exemple allylique montrent qu'ici également les produits de synthèse résultent, soit de l'action directe du magnésien symétrique sur le fluorure, soit d'une réaction sur le bromure de β-chloroallyle.

Le chloro-1 phényl-3 propène-1 provient d'une simple substitution de l'halogène allylique, tandis que le diphényl-1.3 propène s'explique par une réaction analogue au type SN′ 2, observée dès 1930 par l'un de nous [6]

dans l'exemple du chlorure de β-chloroallyle et appelée alors « renversement de structure ».

Les réactivités du fluor dans les fluorures de benzyle et de β-chloroallyle sont donc comparables; elles sont fonction, en particulier, de la force de l'acide de Lewis mis en jeu.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) A. KIRRMANN, C. BÉGUIN et J. J. DELPUECH, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4075; J. J. DELPUECH et C. BÉGUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 791.

(2) M. S. KHARASH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, N. Y. Prentice Hall, 1954, p. 1102.

(3) M. HUDLICKY, *Chemistry of OrganicFluorine Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1961, p. 216.

(4) E. ELKIK et H. ASSADI-FAR, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 333.

(5) J. CANTACUZÈNE, D. RICARD et M. THEZE, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1365.

(6) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1930, p. 834; *Ibid.*, 1951, C 9.

(7) P. TARRANT et D. A. WARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1624; J. G. SHDO, M. H. KAUFMAN et D. W. MOORE, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2173.

(8) C. WAKSELMAN, L. WARTSKI et A. LEDREN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 334.

(9) L. WARTSKI et C. WAKSELMAN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 514.

(10) A. L. HENNE et H. LEICESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 864; J. D. PARK, S. L. HOPWOOD JR et J. R. LACHER, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1169.

*(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels,
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.)*



ADDENDUMS

—

(*Comptes rendus* du 18 novembre 1968.)

Note présentée le 28 octobre 1968, de M. *David Abenhaïm*, Sur la réaction de la 4-tertiobutylcyclohexanone vis-à-vis d'organozinciques et cadmiens :

Page 1427, 16e ligne, avant R = *crotyle*, il y a lieu d'ajouter la mention suivante : La réaction conduit à l'α-méthylallyle carbinol, après transposition allylique.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Aspects structuraux de l'interaction ion-solvant dans les solvants mixtes : système* H_2O, C_2H_5OH, KI. Note (*) de MM. **Gérard Delesalle**, **Pierre Devrainne** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir de mesures de viscosité, de chaleur de dissolution et de conductivité de l'iodure de potassium dans les solvants mixtes eau-éthanol, l'interaction ion-solvant a été étudiée. Il ressort de cette étude, ainsi que des données bibliographiques qu'il existe un maximum de structuration du solvant pour une fraction molaire d'alcool voisine de 0,1.

Dans une Note précédente [1], nous avons tiré quelques renseignements qualitatifs des mesures de viscosité et de conductivité dans les solutions hydroalcooliques d'iodure de potassium.

Le présent travail complète ces données par des mesures de chaleur de dissolution et se propose de tirer des conclusions plus quantitatives quant à la structure du solvant.

1. Viscosité spécifique. — Si l'on représente la viscosité spécifique des solutions de KI en fonction de la concentration du sel en moles pour 100 moles de solvant, les courbes obtenues présentent un minimum pour les valeurs suivantes de x : 0, 0,0995, 0,188 et 0,417, alors qu'elles sont régulièrement croissantes pour $x = 0,61$, 0,815 et 1.

Si pour une même concentration en sel on représente la viscosité spécifique en fonction de la fraction molaire d'alcool, on obtient pour chacune des concentrations respectives une courbe présentant un minimum pour $x = 0,1$ (*fig.* 1 : c en moles pour 100 moles de solvant).

La diminution relative de viscosité est donc la plus importante dans ce solvant particulier.

En faisant l'approximation d'une solvatation peu variable lorsque x est faible, la même cause perturbatrice (concentration égale) produit l'effet le plus important si $x = 0,1$.

C'est donc que ce solvant particulier est le plus structuré, c'est-à-dire comprend les agrégats tridimensionnels les plus importants. Une telle conclusion est en accord avec les mesures de chaleur de dissolution et les valeurs du produit de Walden.

2. Chaleur de dissolution. — Ces mesures ont été faites à grande dilution (1 mole KI/2 250 moles de solvant). Le volume de solvant est maintenu constant 50cm^3 et l'on fait varier la masse de sel dissoute de manière à se trouver toujours dans les conditions de dilution ci-dessus. La capacité calorifique est déterminée par l'élévation de température de 50 cm^3 du solvant lorsqu'on y dissipe une énergie électrique corres-

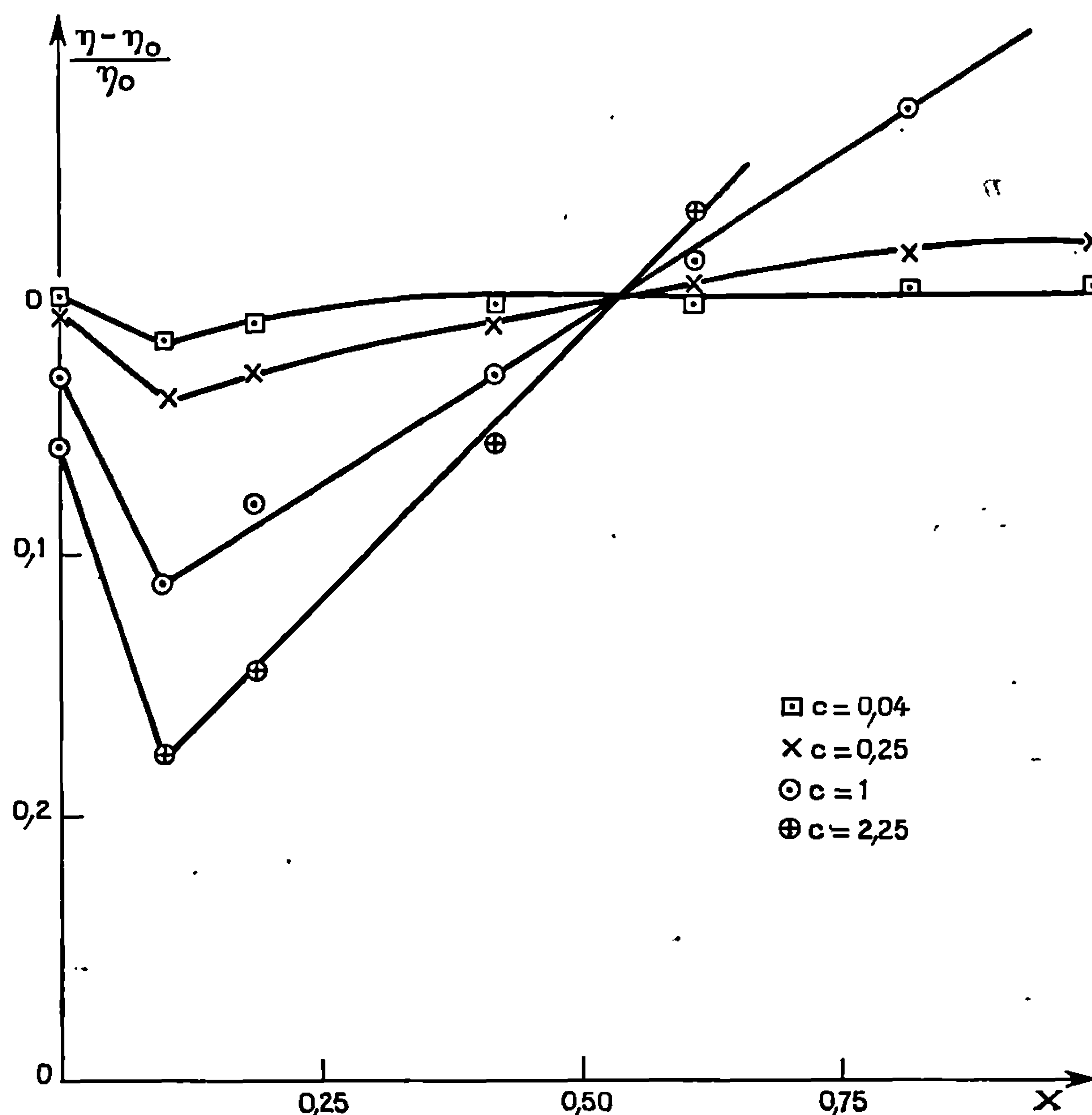


Fig. 1.

pondant à 10,754 cal. Les variations de température sont enregistrées sous forme de courant de déséquilibre d'un pont de Wheatstone dont l'une des branches est une thermistance. La sensibilité est de 1 mm de déviation pour 10^{-3} degré. Les résultats sont exprimés en kilocalories par mole de sel dissoute dans 2 250 moles de solvant dont la fraction molaire d'alcool varie entre 0 et 0,82.

L'absorption de chaleur est maximale pour $x = 0,1$ ainsi que le montre la courbe. (*Fig.* 2 : au lieu de -5, -10, lire $+5$, $+10$).

Le processus de dissolution met en jeu, dans un solvant pur non associé, les énergies suivantes :

$$\Delta H_{\text{diss}} = -E_r + \Delta H_{\text{solv. C+}} + \Delta H_{\text{solv. A-}},$$

ΔH_{diss}, enthalpie de dissolution, avec E_r, énergie réticulaire;

ΔH_{solv}, enthalpie de solvatation, soit en simplifiant :

$$\Delta H_{diss} = - E_r + \Delta H_{solv.\ sel}.$$

Dans un solvant mixte, associé, un troisième facteur intervient qui est l'énergie correspondant à la structuration du solvant E_s. Il faudra donc écrire :

$$\Delta H_{diss} = - E_r - E_s + \Delta H_{solv.\ sel}.$$

Dans cette formule E_r, E_s, ΔH_{solv} sont négatifs.

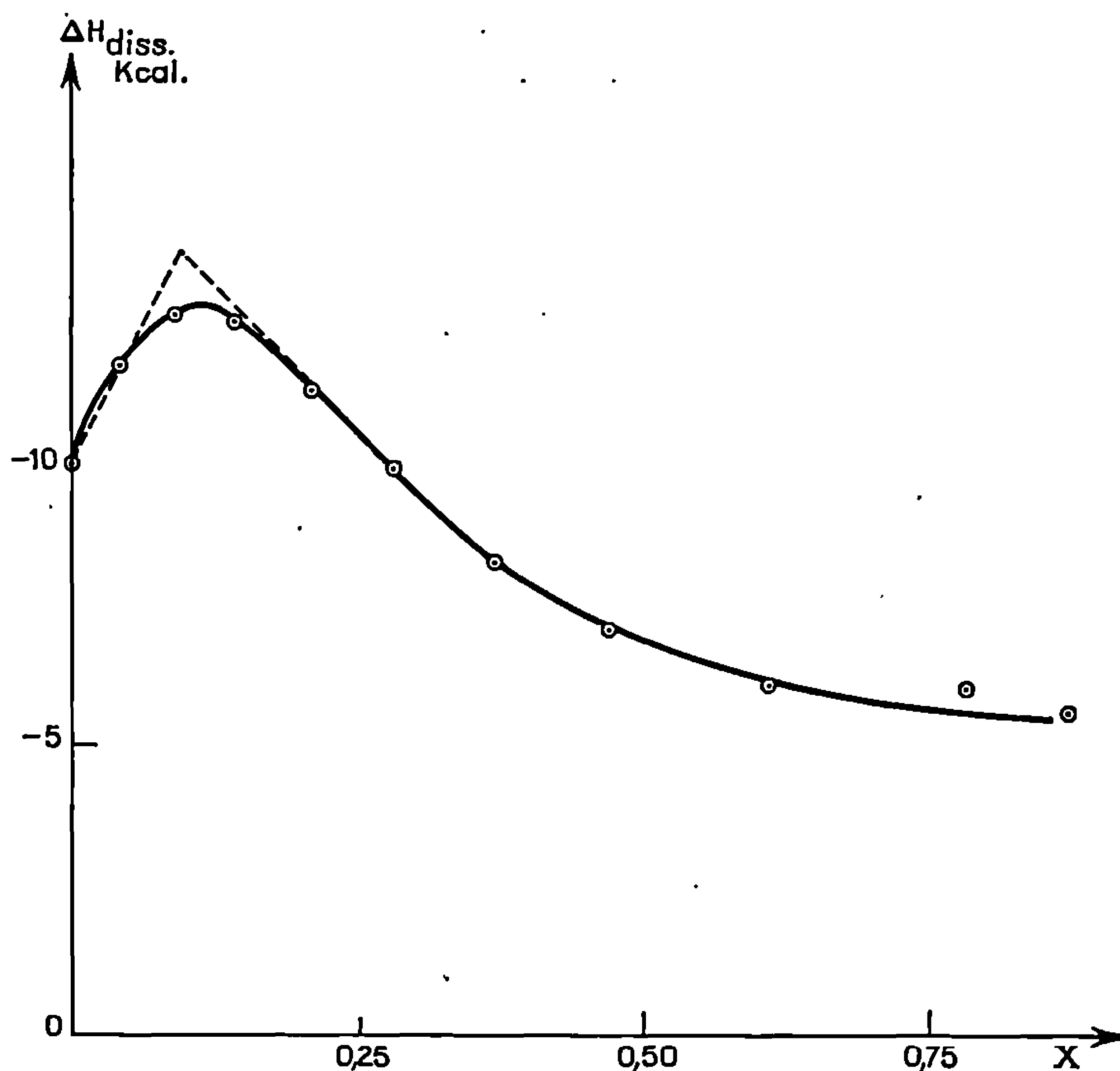


Fig. 2.

Il est clair que E_r garde une valeur constante à température constante. Si l'on admet l'hypothèse raisonnable que $\Delta H_{solv.\ sel}$ varie linéairement en fonction de x, les écarts à la linéarité sont attribuables au terme E_s, c'est-à-dire à l'énergie de structuration du solvant. On voit que celle-ci est maximale pour $x = 0{,}1$ (*fig.* 2). On trouve là encore que l'interaction ion-solvant est la plus sensible, ce qui correspond à une forte structuration du solvant pour cette valeur.

3. Le produit de Walden $\Lambda_0 \eta_0$ accuse aussi un maximum pour $x = 0{,}1$, ainsi qu'il ressort de nos mesures.

De nombreuses autres indications que l'on peut relever dans la bibliographie font ressortir un maximum de structuration pour x égal ou peu différent de 0,1. Il en est ainsi des enthalpies de mélange selon Bose (2) de la contribution volumique des agrégats tridimensionnels selon Kortüm et Weller (3) des valeurs de $\lambda_0 \eta_0$ pour les ions monovalents, des volumes molaires partiels, de la vitesse du son d'après la mise au point de Franks et Ives (4).

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) G. Delesalle, P. Devrainne et J. Heubel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1464.

(2) E. Bose, *Z. Phys. Chem.*, A, 58, 1907, p. 601.

(3) G. Kortüm et A. Weller, *Z. Naturforschg.*, 5 *a*, 1950, p. 598.

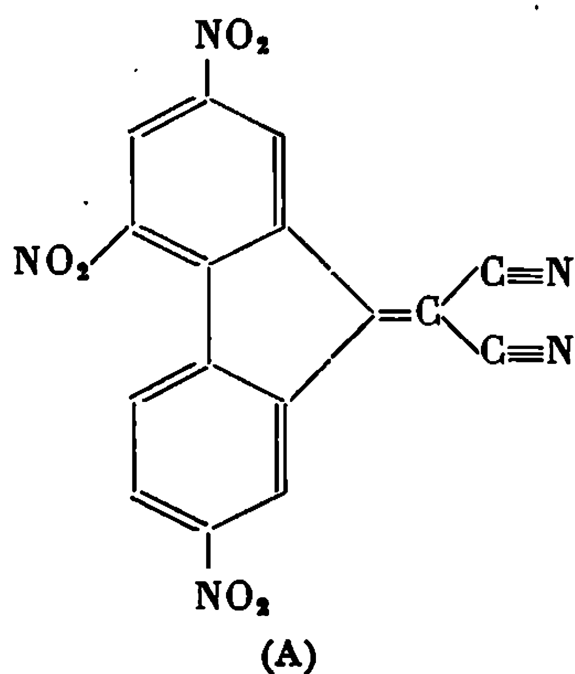
(4) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quart. Rev.* (London), 20, n° 1, 1966.

(*Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale,*
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

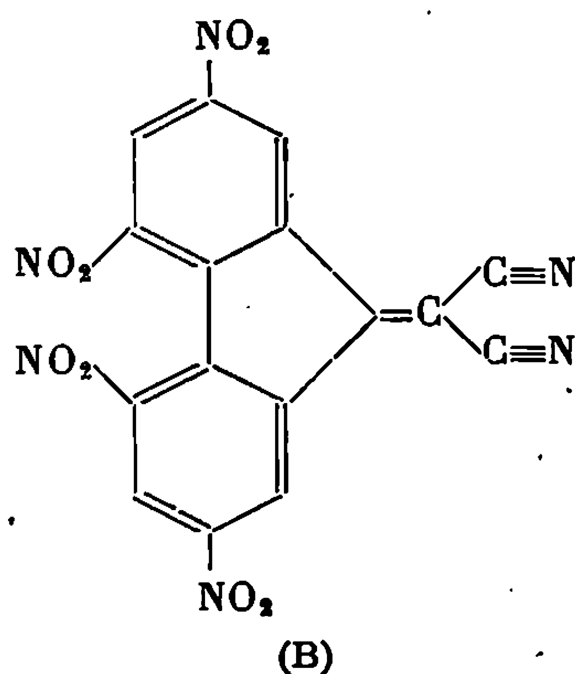
CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et propriétés de quelques complexes des dicyanométhylène-9 polynitrofluorènes.* Note (*) de MM. **Paul Dupuis** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le trinitro-2.4.7 et le tétranitro-2.4.5.7 dicyanométhylène-9 fluorène sont des composés électrophiles qui peuvent être réduits par les ions iodures en formant des anions radicaux. En les faisant réagir sur des iodures d'ammonium quaternaires, on obtient des associations stables, cristallisables, dont la stœchiométrie est généralement équimoléculaire.

1. Introduction. — Les dérivés nitrés du dicyanométhylène-9 fluorène sont connus pour leur haute électroaffinité [(1), (2), (3)]. Parmi eux, les composés trinitré en 2.4.7 (A) et tétranitré en 2.4.5.7 (B) peuvent être assez facilement réduits à l'état d'anion radical.



(A)



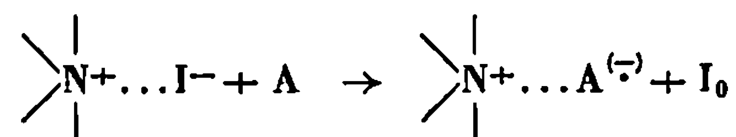
(B)

Ces deux espèces sont donc comparables au tétracyanoquinodiméthane dont nous avons déjà antérieurement décrit les propriétés (4). Le but des essais qui sont rapportés ci-après est de préciser dans quelle mesure ces deux réactifs électrophiles sont capables de former, avec les sels ammonium organiques, des complexes analogues à ceux que l'on obtient avec le tétracyanoquinodiméthane.

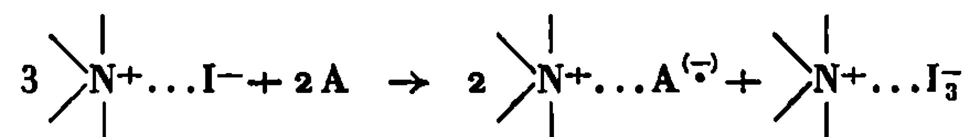
2. Préparation des réactifs. — *Dicyanométhylène-9 trinitro-2.4.7 fluorène :* A. — Ce composé a été synthétisé à partir de la trinitro-2.4.7 fluorénone en opérant suivant une méthode inspirée de celle qui a été décrite par T. K. Mukherjee et L. A. Levasseur (3). Un bon rendement est obtenu en employant le chlorure de zinc comme catalyseur de condensation. Le produit est recristallisé dans l'acétate d'éthyle ou l'acétonitrile. F 266-267°C.

Dicyanométhylène-9 tétranitro-2.4.5.7 fluorène : B. — Le même procédé est repris à partir de la fluorénone tétranitrée. Le réactif obtenu est recristallisé dans l'acétonitrile. F (déc) > 400°C.

3. Formation des complexes. — Nous avons cherché à opérer dans des conditions analogues à celles dans lesquelles on forme les associations correspondantes du tétracyanoquinodiméthane. Il suffit en principe d'oxyder un iodure d'ammonium quaternaire par le réactif électrophile qui se trouve ainsi transformé simultanément en anion-radical. L'équation la plus simple que l'on peut envisager est



En fait, dans le cas présent, il semble que l'halogène libéré s'associe avec les ions iodures qui restent en solution pour former l'anion complexe I_3^-. C'est pourquoi les rendements les plus élevés sont atteints lorsque les deux réactifs sont introduits dans des proportions qui correspondent à la stœchiométrie

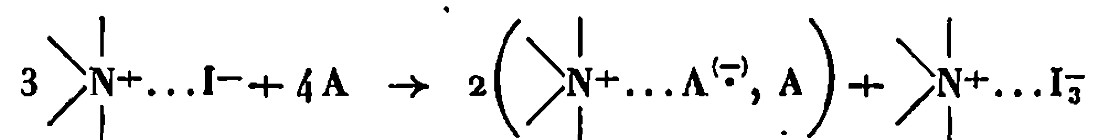


Ces remarques sont également valables pour le composé B.

La transformation est effectuée en mélangeant les solutions chaudes concentrées des deux réactifs dissous dans l'acétonitrile. La coloration brune de l'iode apparaît immédiatement et les complexes précipitent plus ou moins rapidement lors du refroidissement. Il s'agit de solides noirs. Certains sont microcristallins; d'autres se présentent sous la forme de fines aiguilles.

Dans la série A, les associations ainsi isolées correspondent rarement au rapport moléculaire exact 1 : 1. Elles contiennent généralement un excès de réactifs A qu'on ne peut éliminer qu'après plusieurs recristallisations dans l'acétonitrile. Malgré ces précautions, l'analyse élémentaire révèle souvent des écarts significatifs par rapport à la composition qui correspondrait théoriquement à une stœchiométrie rigoureusement équimoléculaire. Le rendement global de la synthèse est généralement médiocre (10 à 40 %).

Nous avons également cherché à former des complexes de stœchiométrie 1 : 2 analogues à ceux que l'on prépare à partir du tétracyanoquinodiméthane conformément à l'équation :



Ce résultat n'a pu être obtenu que dans un seul cas en choisissant comme ion associé le cation triméthyl-1.2.3 benzimidazolium.

A partir du dérivé B et quelle que soit la composition du mélange réactionnel, on obtient toujours l'association 1 : 1, mais, contrairement à ce que l'on observait précédemment, le complexe peut être isolé sans difficultés à l'état pur après une seule recristallisation dans le nitrométhane

ou le nitro-1 propane. Le rendement de la synthèse est relativement élevé (40 à 50 %).

4. Étude des complexes. — Les associations ainsi formées ont été caractérisées par une méthode spectroscopique analogue à celle qui est utilisée dans le cas du tétracyanoquinodiméthane ([8]). Une étude systématique du spectre d'absorption (visible et proche ultraviolet) de ces complexes dissous dans l'acétone nous a montré qu'il existe deux maximums

Tableau.

Caractéristiques des complexes obtenus.

Cation ammonium associé.	Complexes obtenus à partir de A. Type.	ε_{515}.	r.	Complexes obtenus à partir de B. Type.	ε_{515}.	r.
Quinoléinium	–	–	–	1 : 1	Insoluble	
Quinoléinium N-méthylé	1 : 1	10 300	0,64	1 : 1	10 500	0,84
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé	1 : 1	10 500	0,63	–	–	–
Quinoléinium N-éthylé	1 : 1	9 600	0,58	1 : 1	11 000	0,82
Méthyl-2 quinoléinium N-éthylé	1 : 1	10 100	0,62	–	–	–
Acridinium	–	–	–	1 : 1	Insoluble	
Acridinium N-méthylé	–	–	–	1 : 1	»	
Diméthyl-1.3 benzimidazolium	1 : 1	10 400	0,62	1 : 1	10 600	0,84
Méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium	1 : 1	10 200	0,64	1 : 1	10 500	0,82
Triméthyl-1.2.3 benzimidazolium	2 : 1	8 500	0,34	–	–	–
	1 : 1	10 200	0,63	1 : 1	11 000	0,83
Éthyl-1 diméthyl-2.3 benzimidazolium	1 : 1	10 800	0,63	–	–	–
Benzothiazolium N-méthylé	1 : 1	8 500	0,54	1 : 1	10 700	0,82
Benzothiazolium N-éthylé	1 : 1	9 700	0,59	1 : 1	10 600	0,78
Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé	–	–	–	1 : 1	11 300	0,83
Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé	–	–	–	1 : 1	10 500	0,82
Triméthylindoléninium N-méthylé	–	–	–	1 : 1	11 300	0,83
O-phénanthrolinium N-méthylé	1 : 1	10 200	0,63	–	–	–
O-phénanthrolinium N-éthylé	1 : 1	10 900	0,65	–	–	–
Méthyldiéthylcyclohexylammonium	1 : 1	11 200	0,64	1 : 1	Insoluble	

respectivement situés à 515 et 380 mμ dont l'intensité obéit à la loi de Beer et dont le rapport r des densités optiques ($r = D_{515}/D_{380}$) est caractéristique de la stœchiométrie des composés à l'état solide.

Dans la série A, les complexes 1 : 1 correspondent à une valeur r proche de 0,64 et à un coefficient d'extinction molaire à 515 mμ (ε_{515}) égal à 10 500 l.Mole^{-1}.cm^{-1}. Après recristallisation, toutes les associations dérivées de A satisfont à ces deux critères (tableau). Seul, l'iodure de triméthyl-1.2.3 benzimidazolium mis en présence d'un excès de A conduit directement à un complexe dont les cristaux bruts, analysés après séparation du milieu réactionnel, correspondent à la stœchiométrie 2 : 1 et pour lesquels r et ε_{515} sont respectivement égaux à 0,34 et 8 500. Précisons en outre que

les espèces qui contiennent un cation dérivé du benzothiazole sont généralement peu stables en solution.

Dans la catégorie des composés dérivés du réactif tétranitré B, le rapport moléculaire 1 : 1 se traduit, dans les mêmes conditions, par une valeur de r égale à 0,82 et un coefficient d'extinction ε_{515} voisin de 10 800. Il en est ainsi pour tous les complexes que nous avons réussi à isoler (tableau).

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) T. K. Mukherjee, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 721.
(2) T. K. Mukherjee, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3848.
(3) T. K. Mukherjee et L. A. Levasseur, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 644.
(4) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 688 et 777.
(5) L. R. Melby et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3374.

(*E. N. S. I. C., Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Chimie industrielle organique, C. N. R. S., E. R. A.*, n° 23, *E. N. S. I. C.*, 1, *rue Grandville*, 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de substituants et effet de solvant sur la dissociation des acides benzoïques.* Note (*) de MM. **Raymond Thuaire** et **Jean Juillard**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note récente (1), l'un d'entre nous a rapporté les valeurs des constantes de dissociation des acides benzoïques bromo, chloro, fluoro, nitro, méthyl et méthoxysubstitués dans un certain nombre de solvants mixtes eau-éthanol. Ce travail a été poursuivi par la détermination des solubilités à 25°C de ces mêmes acides dans les mêmes milieux. L'étude de ces solubilités permet par une méthode récemment décrite (2) de parvenir à la variation des potentiels chimiques normaux des molécules d'acides lors du passage de l'eau au solvant considéré.

Rappelons que l'enthalpie libre normale de la réaction de dissociation d'un acide de Brönsted :



$$AH \rightleftarrows A^- + H^+$$

est

$$\Delta G^\theta = \mu^\theta_{A^-} + \mu^\theta_{H^+} - \mu^\theta_{AH}.$$

Si l'on compare ces grandeurs pour un même acide dans deux solvants distincts α et β, la variation d'enthalpie libre est donc :

$$\Delta(\Delta G^\theta) = \Delta\mu^\theta_{A^-} + \Delta\mu^\theta_{H^+} - \Delta\mu^\theta_{AH}.$$

La grandeur $\Delta\mu^\theta_{AH}$ est obtenue à partir des résultats de mesure des solubilités moléculaires; il est possible de parvenir à la variation du potentiel chimique normal de l'anion $\Delta\mu^\theta_{A^-}$ si l'on peut estimer la variation du potentiel chimique normal du proton : $\Delta\mu^\theta_{H^+}$. Cette estimation fait l'objet d'un travail en cours de De Ligny, qui a eu l'amabilité de nous en communiquer les premiers résultats (3); ces résultats sont obtenus par une méthode identique à celle utilisée par l'auteur dans l'étude des mélanges eau-méthanol (4).

Nous groupons dans le tableau les grandeurs $\Delta\mu^\theta_{AH}$ et $\Delta\mu^\theta_{A^-}$ qui traduisent l'évolution de la solvatation respective de la molécule d'acide AH et de l'anion A^- lors du passage de l'eau à un mélange hydrométhanolique.

Toutes ces valeurs sont liées à l'échelle molale des activités. La précision sur la mesure de la première de ces grandeurs est de l'ordre de 50 cal; les valeurs données pour l'éthanol anhydre sont toutefois plus sujettes à caution du fait de la forte solubilité des acides dans l'éthanol et de la confusion opérée entre activité et concentration des molécules neutres.

Les courbes représentatives de la variation de solvatation des molécules d'acides et des anions avec la teneur en éthanol présentent une certaine analogie; la solvatation des molécules d'acide croît lors du passage de

TABLEAU.

Variation des potentiels chimiques normaux des molécules d'acides benzoïques substitués (1) et de leurs anions (2) dans les solvants eau-éthanol
(1) $\Delta\mu^{\theta}_{AH}$; (2) $\Delta\mu^{\theta}_{A^-}$ *en kilocalories.moles*$^{-1}$.

Alcool (%).	33,2 (1)	33,2 (2)	52,0. (1)	52,0. (2)	85,4. (1)	85,4. (2)	100. (1)	100. (2)
Benzoïque.....	—1,65	1,03	—2,56	2,47	—3,10	5,74	—3,12	6,48
o-nitro........	—1,51	1,12	—2,39	2,92	—2,95	6,16	—2,98	6,64
m-nitro.......	—1,73	0,52	—2,86	1,65	—3,44	4,70	—3,36	5,37
p-nitro........	—1,27	0,98	—2,09	2,39	—3,00	5,10	—3,08	5,84
o-bromo.......	—1,88	1,16	—2,75	2,69	—3,55	5,60	—3,70	5,94
m-bromo......	—1,94	0,65	—3,15	1,74	—4,12	4,59	—4,26	4,90
p-bromo......	—1,65	0,89	—2,67	2,10	—3,92	4,54	—3,98	5,42
o-méthyl.......	—1,74	1,34	—2,80	2,70	—3,57	5,68	—3,67	6,31
m-méthyl.....	—1,92	0,84	—3,02	2,13	—3,74	5,10	—3,80	5,98
p-méthyl......	—1,67	1,06	—2,89	2,23	—3,51	5,38	—3,64	6,15
o-chloro........	—1,65	1,40	—2,73	2,72	—3,37	5,74	—3,47	6,30
m-chloro......	—1,79	0,87	—3,00	2,00	—3,82	4,73	—3,94	5,40
p-chloro......	—1,60	0,92	—2,99	1,82	—3,71	4,84	—3,86	5,46
o-méthoxy.....	—1,43	1,46	—2,20	3,08	—2,55	6,40	—2,46	7,19
m-méthoxy....	—1,79	0,90	—2,72	2,40	—3,35	5,49	—3,60	6,10
p-méthoxy....	—1,56	1,15	—2,63	2,48	—3,10	5,84	—3,07	6,17
o-fluoro........	—1,74	1,36	—2,32	3,27	—2,67	6,67	—2,50	6,25
m-fluoro.......	—1,72	0,85	—2,72	2,22	—3,30	5,25	—3,37	6,07
p-fluoro.......	—1,40	1,07	—2,41	2,41	—3,14	5,41	—3,29	3,11

l'eau à l'éthanol, celle de l'anion décroît. Les effets présentent cependant une certaine spécificité avec l'acide considéré.

Soit δ un opérateur désignant la différence entre une propriété quelconque de l'acide non substitué et la même propriété de l'acide substitué. L'étude des grandeurs $\delta\Delta pK$, $\delta\Delta\mu^{\theta}_{AH}$ et $\delta\Delta\mu^{\theta}_{A^-}$ doit permettre de séparer dans l'évolution de l'effet de substituant sur la dissociation de l'acide, l'effet du solvant sur la molécule et sur l'anion. L'interprétation des résultats ainsi obtenus est actuellement en cours, mais d'ores et déjà un certain nombre de considérations peuvent être dégagées.

La présence des substituants méta étudiés accroît toujours la solvatation relative tant de l'acide que de l'anion en mélange hydroorganique. Pour un même substituant méta ces variations avec le milieu solvant pour l'acide et pour l'anion présentent une grande analogie; seule la solvatation relative de l'ion nitrobenzoate croît plus rapidement que celle de la molécule d'acide nitrobenzoïque avec la teneur en éthanol. Ces constatations nous amèneraient à conclure que l'essentiel de la variation de la solvatation relative due à la présence d'un substituant méta est la variation de la solvatation du radical, partie commune à l'acide et à l'anion, et non à la fonction.

Des considérations analogues peuvent être déduites de l'étude des courbes représentatives des variations de $\delta\Delta\mu^{\theta}_{AH}$ et $\delta\Delta\mu^{\theta}_{A^-}$ avec la teneur

en éthanol pour les acides para. Toutefois la croissance de la solvatation relative de la molécule et de l'anion n'est fortement marquée qu'à partir d'une concentration en éthanol supérieure à 50 %.

Les anions orthosubstitués présentent tous un abaissement important de la solvatation relative à celle de l'anion benzoate lors de l'addition d'éthanol; cela peut être attribué à l'existence d'un empêchement stérique de solvatation de la fonction plus grand pour les molécules d'alcool que pour les molécules d'eau. Après passage par un minimum, la solvatation relative croît, accroissement probablement de même origine que celui observé constamment avec les substituants para et méta.

L'ensemble de ce travail fera l'objet d'un Mémoire au *Journal de Chimie physique* comportant une analyse plus complète des résultats obtenus.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) R. THUAIRE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 993.
(2) J. JUILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1894.
(3) C. L. DE LIGNY, Communication personnelle.
(4) M. ALFENAAR et C. L. DE LIGNY, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 86, 1967, p. 929.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,*
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de substances chimisorbées sur la forme des isothermes d'adsorption de krypton.* Note (*) de MM. **Hervé Trivin** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude de la forme des isothermes d'adsorption montre que le changement de phase dans la deuxième couche de molécules de krypton adsorbées à 77°K sur la surface d'une poudre de nickel préparée par réduction disparaît lorsque la surface de la poudre est recouverte de quantités très différentes d'oxyde de carbone ou d'oxygène préalablement chimisorbés.

Des travaux antérieurs ont montré que la forme des isothermes d'adsorption de krypton à 77°K sur des poudres métalliques pouvait dépendre des conditions de préparation de l'adsorbant (1) et aussi de la présence d'oxygène chimisorbé à la surface de ces poudres [(2), (3), (4)]. La présente Note a pour objet d'étudier les évolutions de la forme des isothermes d'adsorption de krypton lorsque des substances telles que l'oxygène ou l'oxyde de carbone sont préalablement chimisorbées sur la surface d'une poudre de nickel préparée par réduction.

Deux échantillons de nickel pulvérulent ont été obtenus après réduction d'oxyde de nickel commercial (5) (oxyde de nickel anhydre R. P. « Prolabo » lot n° 61.326) par un courant d'hydrogène sous pression atmosphérique à des températures de 330°C (échantillon I) et 180°C (échantillon II); dans ces conditions, les isothermes d'adsorption de krypton à 77°K présentent une marche qui est due à un changement de phase dans la deuxième couche des molécules de krypton adsorbées sur la fraction homogène de la surface des échantillons.

La chimisorption d'oxygène et d'oxyde de carbone a été réalisée dans l'appareil même d'adsorption en mettant les échantillons maintenus généralement à température ambiante au contact de quantités connues de chacun des gaz. A seule fin de faciliter les comparaisons ultérieures, les degrés de recouvrement de la surface des échantillons sont calculés arbitrairement en admettant les deux hypothèses suivantes :

a. la surface de la poudre de nickel est constituée uniquement de plans cristallins (100);

b. une molécule d'oxyde de carbone (ou un atome d'oxygène) se fixe sur un seul atome superficiel de nickel.

Les isothermes d'adsorption de krypton obtenues sur l'échantillon (I) dont la surface est progressivement recouverte d'oxyde de carbone sont représentées sur la figure 1. On constate que la marche qui caractérise l'isotherme tracée sur l'échantillon fraîchement réduit (courbe *a*) disparaît progressivement (courbes *b*, *c*, *d*) lorsque le degré de recouvrement θ de la surface augmente; elle est complètement estompée (courbe *e*) lorsque θ est égal à 0,22. En outre, les quantités adsorbées aux différents points B_1

(correspondant d'après l'hypothèse de Emmett ([7]) à l'adsorption d'une monocouche complète de krypton) diminuent lorsque le degré de recouvrement augmente; ainsi l'aire de l'échantillon lorsque θ est égal à 0,22 (aire évaluée par la méthode du point B) serait inférieure de 10 % à celle de l'échantillon fraîchement réduit.

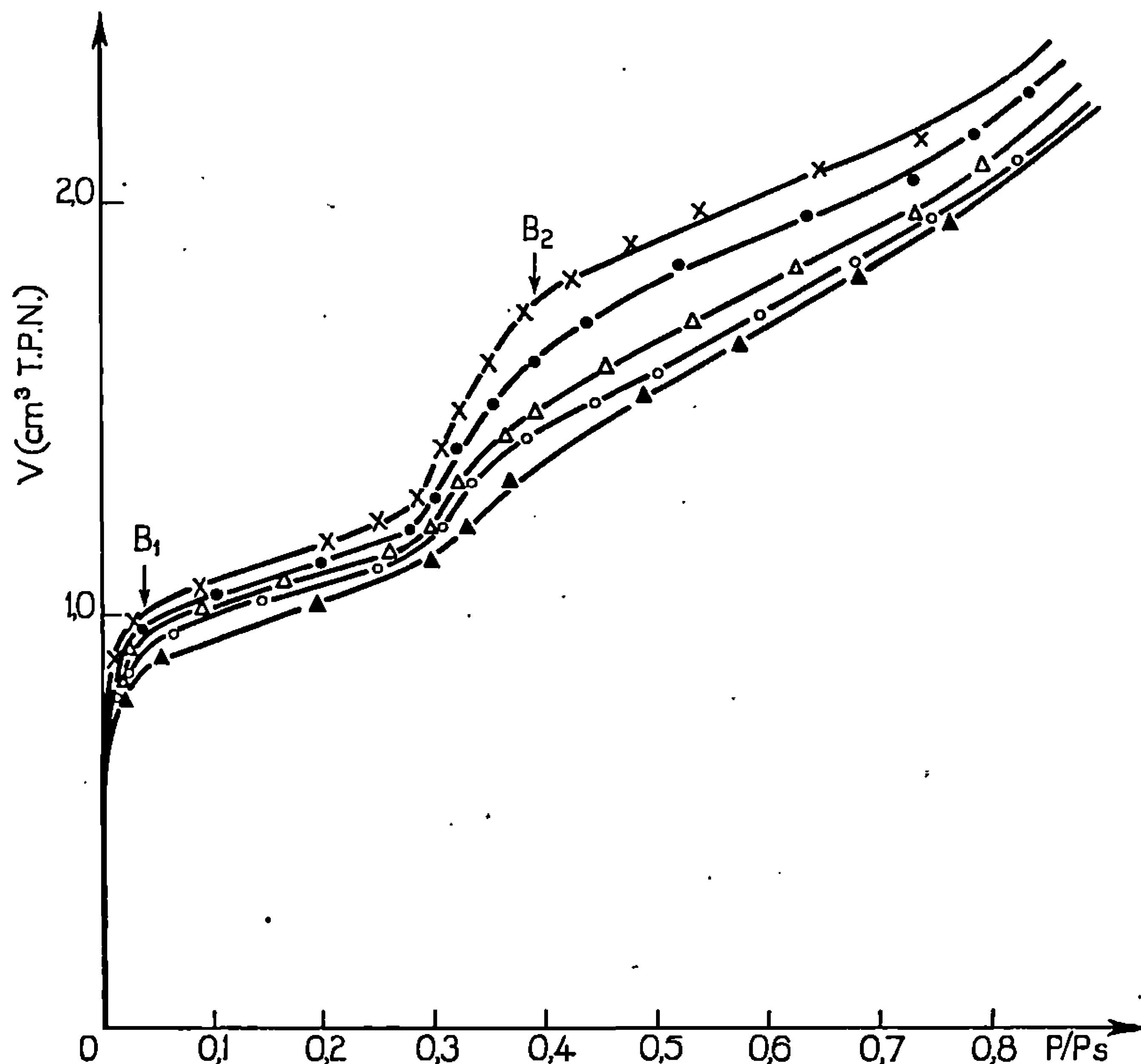


Fig. 1. — Influence du degré de recouvrement θ de la surface par CO sur les isothermes d'adsorption de krypton.

× Courbe *a* : Nickel fraîchement réduit;
● » *b* : θ = 0,06;
△ » *c* : θ = 0,14;
○ » *d* : θ = 0,19;
▲ » *e* : θ = 0,22.

Les résultats obtenus dans le cas de la chimisorption d'oxygène sont notablement différents des procédents comme le montre la figure 2 où sont représentées les isothermes d'adsorption de krypton sur l'échantillon II. En effet, on observe que les isothermes (*b'*), (*c'*), (*d'*) qui correspondent à des degrés de recouvrement de l'échantillon par l'oxygène égaux respectivement à 0,10, 0,35, 0,70 ne subissent pratiquement pas de modification par rapport à l'isotherme d'adsorption sur l'échantillon (II) fraîchement réduit (courbe *a'*) : la surface de l'échantillon n'a pas varié, et seule l'ordonnée des points B_2 indiquant la fin du changement de phase dans la deuxième couche de molécules de krypton diminue légèrement (moins de 5 %) lorsque θ augmente, ce qui indique une faible diminution de la fraction

homogène de la surface de l'échantillon. Lorsque le degré de recouvrement θ est de 0,90, valeur que l'on atteint en portant l'échantillon de nickel au contact d'oxygène à une température de 75°C, on constate que la marche s'estompe nettement (courbe *e'*) et que l'aire spécifique aurait augmenté de 10 % par rapport à sa valeur précédente (courbes *a'*, *b'*, *c'*, *d'*).

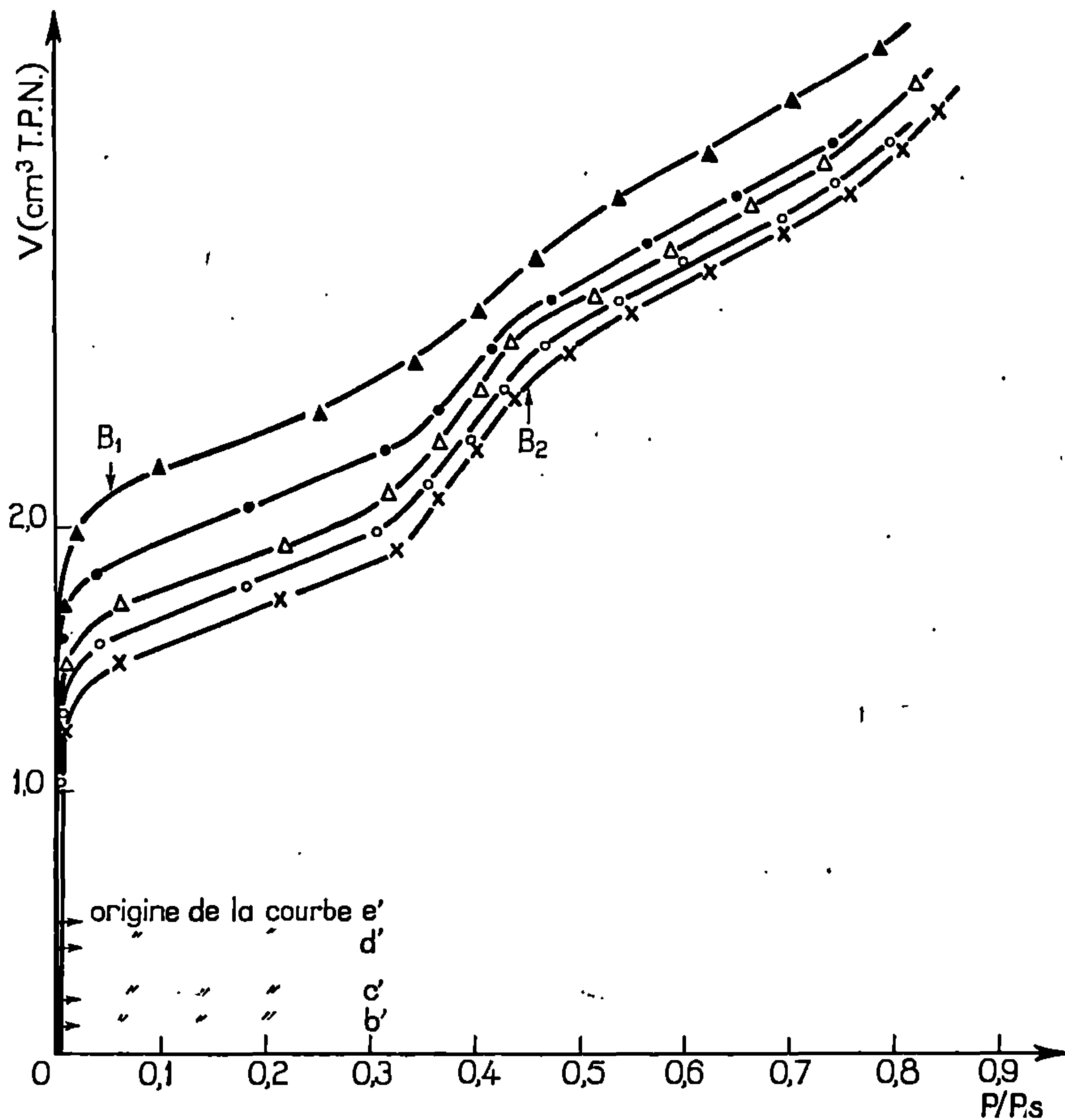


Fig. 2. — Influence du degré de recouvrement θ de la surface par l'oxygène sur les isothermes d'adsorption de krypton.

▲ Courbe *e'* : θ = 0,90;
● » *d'* : θ = 0,70;
△ » *c'* : θ = 0,35;
○ » *b'* : θ = 0,10;
× » *a'* : Nickel fraîchement réduit.

Ainsi, la disparition de la marche de l'isotherme d'adsorption est observée pour des degrés de recouvrement très différents suivant que le gaz chimisorbé est l'oxygène ou l'oxyde de carbone.

La disparition progressive de la marche de l'isotherme d'adsorption de krypton dans le cas de la chimisorption d'oxyde de carbone peut s'expliquer par une fixation au hasard des molécules CO sur toute la surface, ce qui perturbe puis détruit l'uniformité énergétique de la fraction de surface susceptible de donner lieu à un changement de phase. Par contre, une fraction de surface homogène subsiste tant que la surface de la poudre

de nickel n'est pas recouverte d'une monocouche d'oxygène comme cela a été observé dans le cas du cuivre (2). En raison de l'affinité de l'oxygène pour les surfaces métalliques fraîchement réduites, on pourrait penser que l'oxygène venant au contact du lit de poudre est entièrement fixé par les premières couches du lit, les parties plus profondes n'étant pas atteintes. Ce phénomène ne peut pas être retenu; en effet, à l'équilibre (du moins lorsque la vitesse de chimisorption est devenue pratiquement négligeable) les pressions résiduelles d'oxygène ont été généralement supérieures à 1 mm de mercure. L'explication la plus plausible est, semble-t-il, d'admettre que l'oxygène se fixe sur des sites particuliers localisés principalement sur la fraction non homogène de la surface et à partir desquels se développent des cristallites d'oxyde de nickel dont la croissance s'effectue en îlots suivant le modèle proposé par Rhodin (8).

En ce qui concerne les variations apparentes de surfaces, il est peu vraisemblable d'admettre que les aires spécifiques des poudres varient réellement lors de la chimisorption des substances O_2 ou CO, car les quantités fixées sont faibles. On doit plutôt penser que l'arrangement des molécules sur la surface dépend de la nature chimique de cette surface.

Les expériences précédentes ont montré l'influence de substances chimisorbées sur la forme des isothermes au delà de la première couche adsorbée. Par une étude complémentaire (qui est en cours) du changement de phase dans cette première couche, nous espérons avoir une meilleure connaissance de l'état de surface d'une poudre de nickel en présence d'oxygène et d'oxyde de carbone et pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques expérimentales faisant appel à la diffraction des électrons lents (9) ou à la spectroscopie infrarouge [(6), (9)].

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) H. Trivin et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1488.

(2) J. Cesmat, *Diplôme*, Grenoble 1966; *Journées d'Études sur les solides finement divisés*, Saclay, France, septembre 1967.

(3) B. Genot et X. Duval, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 285.

(4) Y. Larher et P. Maurice, *J. Chim. Phys.*, 65, nº 4, 1968, p. 669.

(5) Toutes les poudres commerciales d'oxyde de nickel ne donnent pas après réduction un nickel métallique ayant les mêmes propriétés adsorbantes.

(6) M. Courtois et S. J. Teichner, *J. Catalysis*, 1, 1962, p. 121.

(7) P. H. Emmett et S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1553.

(8) N. Rhodin, W. H. Orr et D. Walton, *Processus de nucléation dans les réactions des gaz sur des métaux et problèmes connexes*, Éd. C. N. R. S., Paris, 1965, p. 67-75.

(9) E. Bauer, *Adsorption et croissance cristalline*, Éd. C. N. R. S., Paris, 1965, p. 28-33.

(Laboratoire de Chimie minérale et Électrochimie,
Laboratoire associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G.,
39-41, *boulevard Gambetta,* 38-*Grenoble, Isère.)*

CATALYSE ORGANIQUE. — *Application de l'hydrogénation catalytique compétitive à l'identification des hydrocarbures éthyléniques.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel** et **Marcel Pecque**, transmise par M. Marcel Prettre.

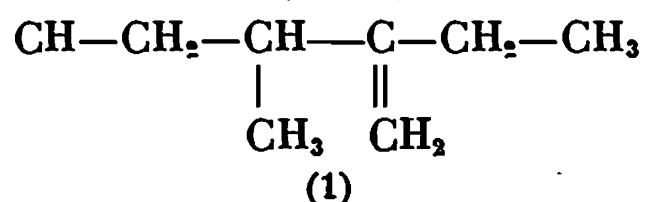
On montre sur deux exemples que l'étude de l'hydrogénation progressive d'un mélange d'hydrocarbures permet de préciser leur structure et quelquefois de déterminer leur formule développée, sans avoir à séparer les constituants du mélange.

Les hydrocarbures éthyléniques sont souvent obtenus au laboratoire par une réaction d'élimination : déshydratation d'un alcool, pyrolyse d'un acétate, ou déshydrohalogénation. Lorsque le composé de départ est secondaire ou tertiaire, le produit est en général un mélange de plusieurs hydrocarbures éthyléniques, isomères de position de la double liaison. L'identification des constituants d'un tel mélange n'est pas toujours aisée car les méthodes habituelles, faisant appel par exemple à la spectroscopie, nécessitent une séparation au préalable, par distillation ou chromatographie.

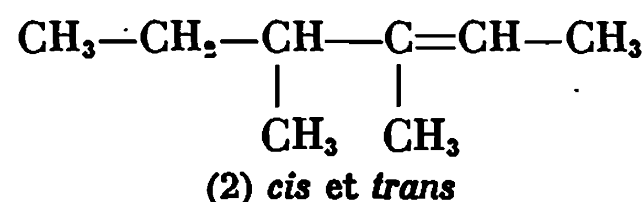
L'hydrogénation catalytique du mélange permet de préciser d'une façon simple la structure des différents isomères. On sait en effet que la réactivité relative pour l'hydrogénation en compétition, sur platine, varie fortement avec le degré de substitution de la double liaison [1]. En moyenne le rapport des vitesses $(d[A]/[A])/(d[B]/[B])$ est de l'ordre de 100 si la double liaison de B porte un substituant de plus que celle de A. Il peut être de l'ordre de 10^6 si A est du type $R—CH=CH_2$ et B tétrasubstituée. Cependant la vitesse d'absorption de l'hydrogène varie assez peu avec le degré de substitution de la double liaison [2]. En hydrogénant un mélange on verra donc les divers constituants disparaître successivement dans l'ordre des degrés de substitution de la double liaison. La vitesse globale d'hydrogénation diminuera progressivement, mais sans refléter la très grande sélectivité de la réaction, qu'on pourra mettre en évidence seulement en suivant la composition du mélange par de fréquentes analyses.

Pour illustrer les possibilités de cette méthode nous décrivons les résultats obtenus dans l'étude des mélanges de déshydratation du diméthyl-3.4 hexanol-3 et du triméthyl-2.3.4 hexanol-3.

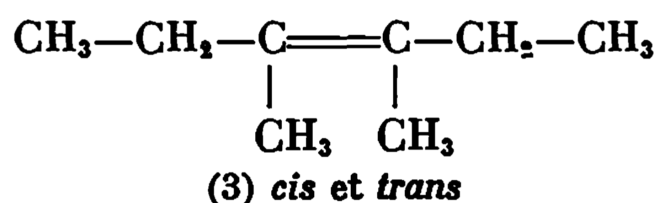
Mélange des diméthyl-3.4 hexènes. — La déshydratation du diméthyl-3.4 hexanol-3 par ébullition sur iode conduit en principe à un mélange de cinq oléfines [3] :



(1)



(2) *cis* et *trans*



(3) *cis* et *trans*

Nous obtenons en effet cinq pics (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) et (*e*) à la chromatographie.

La figure 1 montre l'évolution de la composition de ce mélange au cours d'une hydrogénation sur platine-silice ([4]) en phase liquide et à température ambiante : (*a*) disparaît le premier, ensuite (*b*) et (*c*); (*d*) et (*e*) ne sont touchés qu'en tout dernier lieu. Ces constatations permettent d'attribuer sans ambiguïté les formules : (1) à (*a*); (2) *cis* et *trans* à (*b*) et (*c*); (3) *cis* et *trans* à (*d*) et (*e*).

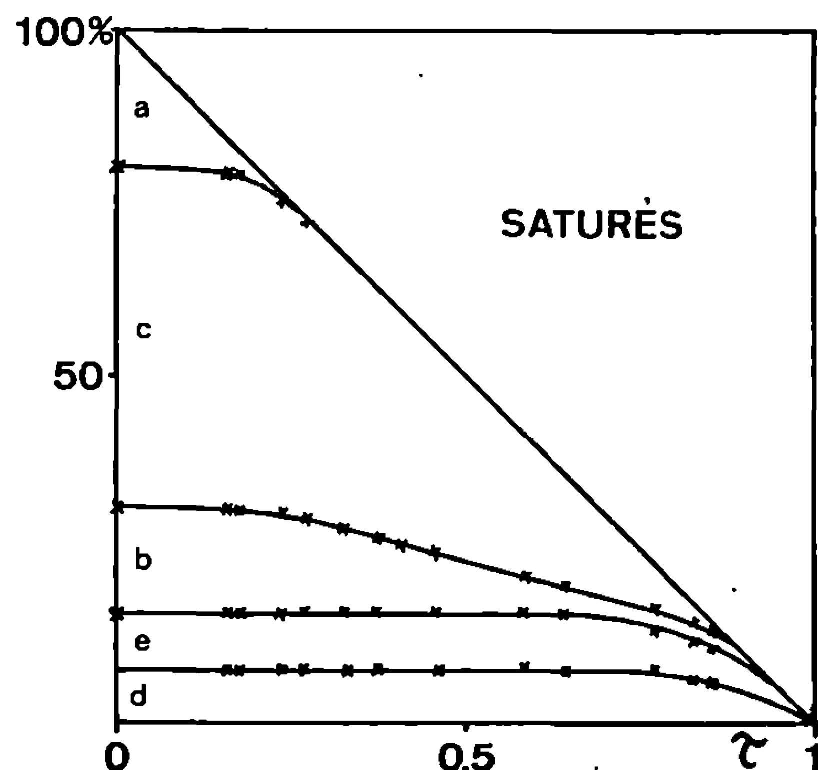


Fig. 1.

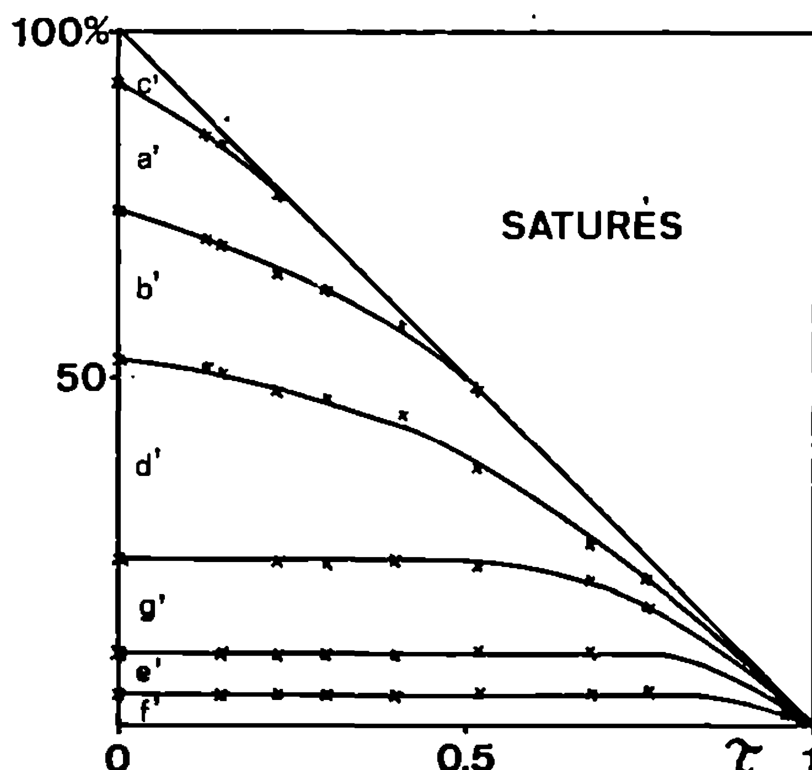


Fig. 2.

Fig. 1. — Hydrogénation du mélange des diméthyl-3.4 hexènes. % des oléfines restantes en fonction du taux d'hydrogénation τ.

Fig. 2. — Hydrogénation du mélange des triméthyl-2.3.4 hexènes. % des oléfines restantes en fonction du taux d'hydrogènation τ.

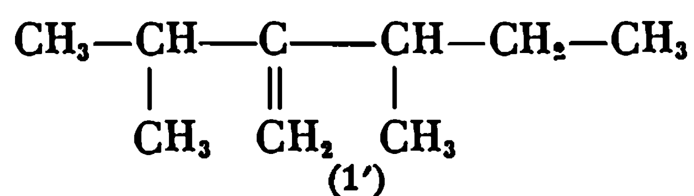
Cette attribution est confirmée par l'examen des spectres infrarouges des mélanges partiellement hydrogénés :

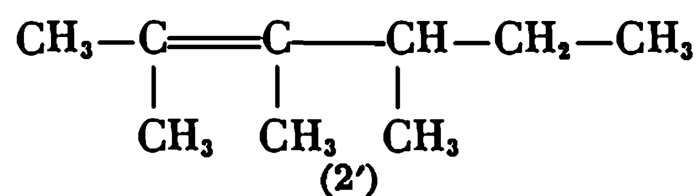
— la bande à 890 cm^{-1} caractéristique ([5]) du groupement méthylène $RR'C{=}CH_2$ disparaît en même temps que (*a*);

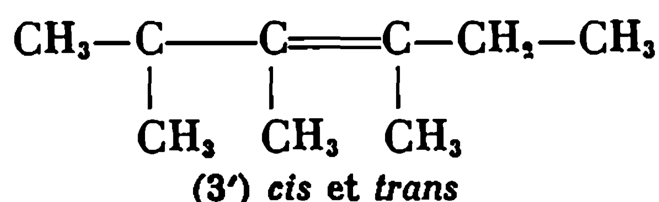
— la bande à 840 cm^{-1} caractéristique du groupement $RR'C{=}CR''H$ disparaît avec (*b*) et (*c*).

Ainsi dans ce cas simple, l'hydrogénation progressive suffit pour attribuer une formule développée à chacun des produits. Il resterait à choisir entre les configurations *cis* et *trans*, ce qui est beaucoup plus difficile.

Mélange des triméthyl-2.3.4 hexènes. — La déshydratation du triméthyl-2.3.4 hexanol-3 par ébullition en présence d'acide para-toluène sulfonique fournit, outre les produits de déshydratation directe :





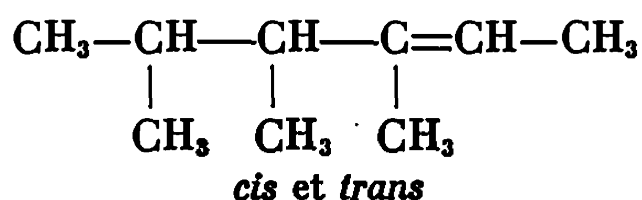


des produits de migration de la double liaison. Le mélange obtenu présente sept pics à la chromatographie sur colonne de squalane. Nous les avons désignés par (a')...(g') dans l'ordre dè leur élution.

Le mélange d'éthyléniques est hydrogéné en solution acétique sur platine-silice à pression normale. La figure 2 montre que les corps (c') et (a') disparaissent les premiers, puis (b') et (d') tandis que (g'), (e') et (f') restent présents en quantités presque invariables jusqu'à des taux d'hydrogénation élevés. Nous en déduisons que :

— les pics (g'), (e') et (f') correspondent aux trois structures tétrasubstituées possibles sur ce squelette : (2') et (3') *cis* et *trans*;

— les pics (b') et (d') aux structures trisubstituées



cis et *trans*

— les pics (a') et (c') correspondent à deux structures méthyléniques à choisir parmi les quatre qui sont possibles sur ce squelette.

Dans ce cas, l'hydrogénation ne permet d'attribuer sans ambiguïté une formule développée qu'à deux des isomères sur sept, les autres étant seulement répartis en deux groupes. Ces informations sont néanmoins suffisantes pour que le problème soit complètement résolu par l'étude du spectre de R. M. N. des isomères (a') et (g') qui sont les seuls à pouvoir être obtenus à un degré de pureté acceptable par une série de distillations en cascade sur colonne Podbielniak. Les résultats complets de ce travail seront détaillés dans une autre publication (6).

Ces deux exemples montrent que l'hydrogénation catalytique fournit dans certains cas, un moyen simple pour l'étude structurale des hydrocarbures éthyléniques en ne réclamant que de faibles quantités de produits et sans nécessiter de séparation préalable du mélange.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) R. Maurel et J. Tellier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4191.

(2) R. Maurel et J. Tellier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4650.

(3) R. Maurel, A. Choque et M. Pecque, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2650.

(4) Vandenneuvel, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 262.

(5) L. J. Bellamy, *Infrared Spectra of complex molecules*, 2e éd., S. Wiley and Sons, New-York, 1959.

(6) M. Pecque, Y. Delfolie-Bove, J. Degrave et R. Maurel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(Laboratoire de Catalyse organique,
Faculté des Sciences,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Séparation électrophorétique des ions isopolytungstiques.* Note (*) de MM. Charles-Michel Wolff et Jean-Paul Schwing, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Nous avons mis au point une méthode de séparation et d'identification de différents isopolyanions tungstiques par électrophorèse sur papier. L'action de la rhodamine B suivie d'une exposition aux rayons ultraviolets permet de révéler ces ions.

Nous utiliserons, pour les tungstates, la nomenclature et les formulations de Glemser [1] : cet auteur a en effet étudié les tungstates solides par R. M. N., ce qui lui permet de dénombrer les atomes d'hydrogène faisant partie de l'anion. Par ailleurs, ses études de solutions par ultracentrifugation donnent des indications très directes sur les degrés de condensation des ions tungstiques.

Nous appelons donc :

tungstate normal, l'ion WO_4^{2-} provenant de la dissolution du sel Na_2WO_4, $2H_2O$;

paratungstate A, l'ion $[W_6O_{20}(OH)]^{5-}$ obtenu par acidification récente à $x < 1{,}17$ [2] d'une solution de tungstate normal;

paratungstate B, l'ion $[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$ obtenu par dissolution récente de paratungstate solide préparé selon la méthode de Saddington [3];

métatungstate, l'ion $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ obtenu par dissolution du métatungstate solide;

Ψ-métatungstate, l'ion $[W_{24}O_{72}(OH)_{12}]^{12-}$ obtenu par acidification à $1{,}17 < x < 1{,}5$ d'une solution de tungstate normal.

Nous avons réussi à séparer, par électrophorèse, et à identifier ces cinq anions tungstiques : WO_4^{2-}, paratungstate A, paratungstate B, métatungstate et Ψ-métatungstate. Pour effectuer cette séparation nous avons opéré dans les conditions suivantes :

— l'échantillon à analyser contenait 0,1 at-g de tungstène par litre;

— l'électrolyte utilisé dans la cuve et dans le support était une solution aqueuse de sulfate de sodium à 20 g/l;

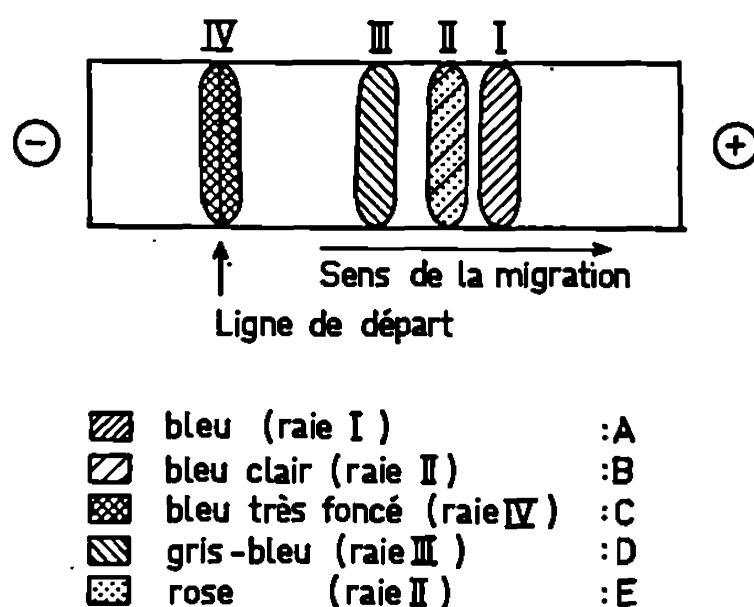
— le papier pour électrophorèse « Schleicher et Schull » n° 2045 *a* a donné les meilleurs résultats. Des essais, faits avec des membranes poreuses d'acétate de cellulose, ne permettaient pas de séparer le paratungstate A du tungstate normal : il semble donc que les groupements OH de la cellulose, dans le cas du papier, soient nécessaires pour réaliser cette séparation;

— la tension appliquée aux extrémités de la bande de papier était de 200 V, pour une longueur de la bande de 30 cm;

— la durée de la migration était fixée à 1 h.

Dans ces conditions il y a une évaporation non négligeable de la solution sur la bande. Cette évaporation provoque, par capillarité, un flux

hydrodynamique dans le papier, nul au milieu de la bande et maximal à ses deux extrémités. Chaque ion tend à s'immobiliser en un endroit où la vitesse de l'électrolyte dans le papier est égal et de signe opposé à sa vitesse électrophorétique. Dans ces conditions on observe un effet de focalisation des raies qui sont moins larges qu'en électrophorèse ordinaire. Les conditions dans lesquelles nous avons travaillé se rapprochent donc de la technique de l'électrorhéophorèse et certains facteurs sont difficiles à contrôler d'une migration à l'autre, entre autres la température de la bande de papier et son degré d'imprégnation de solvant. La distance de migration n'est donc pas parfaitement reproductible mais on peut faci-



A : formé par le tungstate normal;

B : formé par le paratungstate A;

C : formé par le Ψ-métatungstate; cet ion s'adsorbe fortement sur le papier et ne migre pas;

D : formé par le paratungstate B;

E : formé par le métatungstate. Immédiatement après irradiation cette raie présente une couleur légèrement bleutée. En l'absence de rayonnement ultraviolet cette couleur disparaît en quelques minutes pour ne laisser persister qu'une coloration rose.

lement identifier les différentes raies, d'une part par leur coloration caractéristique après révélation et, d'autre part, par leurs *positions relatives* sur une même bande après migration. Nous avons, pour cette raison, toujours ajouté à nos solutions une petite quantité de tungstate normal qui nous servait de repère après la migration.

Pour localiser les tungstates sur le papier après la migration, on pulvérise sur la bande une solution acide (HCl 0,3 N) de rhodamine B à 0,037 g/l et KCl à 11 g/l. La bande ainsi révélée est colorée en rose pâle; après séchage et exposition aux rayons ultraviolets, les tungstates complexés apparaissent en bleu ([4]) ou en rose violacé (*figure*).

Le dosage du tungstène, ainsi révélé sur le papier, par colorimétrie à l'aide d'un lecteur de bande est peu sûr. Le dosage, après élution, à l'aide du thiocyanate ([5]) ne convient pas ici; en effet, le paratungstate B est peu réactif et ne se complexe pas de façon quantitative avec ce réactif.

Pour pouvoir doser de façon simple le tungstène dans les différents isopolyanions séparés par électrophorèse nous avons travaillé avec des solutions où le tungstène était marqué de façon homogène à l'aide de son isotope radioactif ^{185}W, émetteur β^- ($E_{max} = 0{,}432$ MeV) d'une période de 76 jours.

Une seule migration ne suffit pas pour doser séparément le paratungstate A et le métatungstate dans un mélange de ces deux ions puisqu'on les retrouve dans le même raie après électrophorèse. Pour séparer et doser ces deux ions nous avons exploité leur différence de réactivité vis-à-vis de la soude : le métatungstate réagit lentement avec ce réactif, alors que le paratungstate A réagit, au contraire, très rapidement pour donner, au virage de la phénolphtaléine, le tungstate normal. Ainsi pour doser les ions paratungstiques A et métatungstiques dans un mélange, nous avons opéré de la façon décrite ci-après.

Une première migration, effectuée sur l'échantillon prélevé, donne les pourcentages de tungstène dans le paratungstate B, dans le tungstate normal et le pourcentage correspondant à la somme du paratungstate A et du métatungstate. On effectue alors une deuxième électrophorèse sur un échantillon prélevé au même instant, puis neutralisé par la soude jusqu'au virage de la phénolphtaléine. Ainsi l'ion paratungstique A se trouve transformé en tungstate normal migrant plus loin que l'ion métatungstique. On peut ainsi doser l'ion métatungstique seul, et par différence l'ion paratungstique A.

En marquant le tungstène de façon homogène, nous avons pu étudier les transformations se produisant dans différentes solutions de ces ions.

En marquant l'une des espèces ioniques seule dans un mélange de composition connue, nous avons pu étudier l'échange isotopique du tungstène entre quelques-uns de ses isopolyanions (6).

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 725.

(2) On appelle x le rapport x = nombre de moles HCl/nombre de moles Na_2WO_4.

(3) K. Saddington et R. W. Cahn, *J. Chem. Soc.*, IV, 1950, p. 3526.

(4) V. Miketuková, *J. Chromatog.*, 24, 1966, p. 302.

(5) G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique*, 4e éd., Masson et Cie, Paris, 1960, p. 945.

(6) Ch. M. Wolff et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie physique*
et d'Électroanalyse,
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise-Pascal,* 67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHOTOCHIMIE. — *Chimiluminescences dans la réaction de l'hydrogène atomique sur les halogénures de bore. Attribution d'une émission inconnue au radical triatomique* B_3. Note (*) de M. **Bernard Vidal**, Mlle **Odile Dessaux**, MM. **Jean-Pierre Marteel** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Georges Champetier.

Une chimiluminescence, de longue durée, émise dans la réaction de H (^{2}S) sur BCl_3 est mise en évidence. Son spectre est composé de bandes dont la structure vibrationnelle d'une part, l'absence de déplacement dû aux substitutions de D à H ou de Br à Cl d'autre part, conduit les auteurs à proposer le radical B_3 comme émetteur.

Introduction. — Dans un précédent travail deux d'entre nous (O. D. et P. G.) [(1), (2)] ont signalé l'existence d'une réaction lumineuse entre l'hydrogène atomique H(^{2}S) et le trichlorure de bore BCl_3. Une émission attribuée au radical triatomique BCl_2 est mise en évidence dans le dard jaune localisé à la zone de mélange des deux gaz réagissant.

Lorsque l'hydrogène atomique est en excès par rapport à BCl_3 une chimiluminescence orangée de longue durée envahit la chambre à réaction et se poursuit dans les canalisations du montage. Nous avons entrepris son étude spectroscopique.

Dispositif et résultats expérimentaux. — Les dispositifs expérimentaux ont déjà été décrits (1). Les émissions sont enregistrées grâce à un spectromètre « C.O.D.E.R.G. M.S.V. » et un photomultiplicateur « E. M. I. 9558 A ».

BCl_3 et BBr_3 donnent lieu avec H(^{2}S) à des chimiluminescences de longue durée d'aspect identique. La substitution de BF_3 à ces deux halogénures ne donne lieu à aucune réaction notable.

Dans le but d'élucider le mécanisme de la formation de la chimiluminescence orange, nous avons fait réagir de l'hydrogène moléculaire sur le radical BCl_2 produit par action de BCl_3 sur un plasma d'argon : aucune émission n'a pu être perçue.

Observations spectroscopiques. — Trente bandes sont enregistrées au sujet desquelles on peut souligner :

1° Les flammes de BCl_3 et BBr_3 entraînent des émissions de bandes de fluctuations dont certaines diffèrent d'un spectre à un autre, mais se classent dans le même schéma vibrationnel. Les intensités différentes de bandes dans les deux émissions s'interprètent par des effets de « température » différents dans les deux flammes.

2° La substitution de deutérium à l'hydrogène comme comburant n'implique aucun déplacement isotopique; par contre, le spectre présente alors un aspect continu. Seules quatre bandes de fluctuations apparaissent,

situées vers 6 493, 6 373, 6 199 et 5 593 Å. L'interprétation de ce phénomène est la même que celle proposée ci-dessus.

3° Les fréquences des maximums d'intensité de 15 bandes, pour le spectre obtenu à partir de BCl_3, et de 10 bandes, pour celui obtenu à partir de BBr_3, ont pu être mesurées avec une reproductibilité moyenne de $\pm$ 5 cm^{-1}. Pour les cinq autres leur maximum étant moins marqué les mesures sont beaucoup moins précises. Il s'agit de bandes situées vers 7 887, 7 625, 7 465, 7 238 et 7 100 Å provenant de la réaction de BCl_3 sur $H(^2S)$.

Analyse vibrationnelle. — Nous proposons dans le tableau ci-dessous une tentative d'analyse vibrationnelle des bandes dont la fréquence a pu être mesurée avec une certaine précision. Les fréquences en cm^{-1} sont données dans le vide.

Trois vibrations peuvent être impliquées dans cette analyse :

$$\nu_a = 467\ cm^{-1},\quad \nu_b = 211\ cm^{-1},\quad \nu_c = 839\ cm^{-1}.$$

Les bandes marquées d'un astérisque sont obtenues uniquement dans le spectre de la réaction de BBr_3 sur $H(^2S)$.

Å.	cm^{-1}.	Attribution.	$\Delta\nu$ exp. (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ calc. (cm^{-1}).	$\Delta^2\nu$
6 965.........	14 354	ν_0	0	0	0
6 745.........	14 821	$\nu_0+\nu_a$	467	467	0
6 671*.........	14 985	$\nu_0+3\nu_b$	631	633	2
6 650.........	15 033	$\nu_0+\nu_a+\nu_b$	679	678	1
6 493.........	15 397	$\nu_0+\nu_b+\nu_c$	1 043	1 050	7
6 380.........	15 670	$\nu_0+\nu_a+\nu_c$	1 316	1 306	10
6 373*.........	15 686	$\nu_0+\nu_a+4\nu_b$	1 332	1 311	21
6 328*.........	15 798	$\nu_0+3\nu_b+\nu_c$	1 444	1 472	28
6 199.........	16 127	$\nu_0+2\nu_a+\nu_c$	1 773	1 773	0
6 145.........	16 269	$\nu_0+\nu_b+2\nu_c$	1 915	1 889	26
6 070.........	16 470	$\nu_0+2\nu_b+2\nu_c$	2 116	2 100	16
6 045*.........	16 538	$\nu_0+2\nu_a+2\nu_b+\nu_c$	2 184	2 195	11
5 911.........	16 913	$\nu_0+\nu_a+2\nu_b+2\nu_c$	2 559	2 567	8
5 883*.........	16 987	$\nu_0+2\nu_a+4\nu_b+\nu_c$	2 633	2 617	16
5 768.........	17 332	$\nu_0+\nu_a+4\nu_b+2\nu_c$	2 978	2 989	11
5 736*.........	17 429	$\nu_0+3\nu_a+4\nu_b+\nu_c$	3 075	3 084	9
5 644.........	17 713	$\nu_0+4\nu_b+3\nu_c$	3 359	3 361	2
5 593*.........	17 874	$\nu_0+3\nu_a+6\nu_b+\nu_c$	3 520	3 506	14
5 486.........	18 222	$\nu_0+2\nu_a+6\nu_b+2\nu_c$	3 868	3 878	10
5 377.........	18 593	$\nu_0+\nu_a+6\nu_b+3\nu_c$	4 239	4 250	11
5 347*.........	18 697	$\nu_0+3\nu_a+6\nu_b+2\nu_c$	4 343	4 345	2
5 239.........	19 083	$\nu_0+2\nu_a+6\nu_b+3\nu_c$	4 729	4 717	12
5 183*.........	19 289	$\nu_0+2\nu_a+3\nu_b+4\nu_c$	4 935	4 923	12

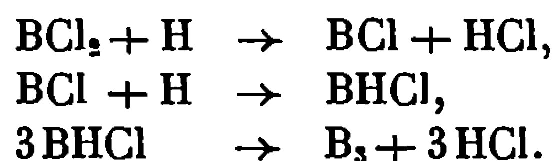
Interprétation : attribution du spectre a l'émetteur triatomique B_3. — La substitution de BBr_3 à BCl_3 provoque l'apparition de bandes différentes; le fait qu'elles obéissent au même classement vibrationnel que les précédentes indique qu'il s'agit dans les deux cas du même émetteur dans le même état électronique mais excité vibrationnellement

de manière différente. D'autre part, la substitution de D(^{2}S) à H(^{2}S) ne provoquant aucun déplacement isotopique on peut en conclure que l'émetteur ne contient ni halogène ni hydrogène. Le seul élément constituant possible pour l'émetteur serait le bore. Le fait que plus de deux degrés de vibration soient mis en évidence nous incite à penser que l'émetteur responsable contient plus de deux atomes de bore. Il s'agit probablement de B_3.

D'après la théorie de Walsh ([3]) cette molécule B_3 contenant moins de 16 électrons de valence est linéaire tant dans son état fondamental que dans son premier état excité. A l'appui de cette hypothèse on peut remarquer que le rapport de deux des fréquences mises en évidence ν_c/ν_a est de 1,80 alors qu'il est possible de prévoir théoriquement 1,73 ([4]).

Pour étayer cette attribution le spectre de la chimiluminescence orange sera étudié sous une dispersion plus forte. En particulier, l'étude du déplacement isotopique dû aux deux isotopes ^{10}B et ^{11}B devrait permettre de proposer une analyse vibrationnelle complète du système.

Mécanisme de la chimiluminescence. — Les expériences préliminaires montrent que l'hydrogène atomique est à tout moment nécessaire à la formation de l'émetteur dans un état électroniquement excité. La longue durée de vie de la luminescence suggère que l'émetteur se produit à un état excité, soit par un mécanisme de préassociation, soit par un processus trimoléculaire. Le fait que le spectre ait son aspect modifié par la substitution de Br à Cl et de D à H conduit à penser que ces deux éléments interviennent dans une étape transitoire. Le mécanisme le plus probable dans la formation de B_3 serait alors le suivant :



$$BCl_2 + H \rightarrow BCl + HCl,$$
$$BCl + H \rightarrow BHCl,$$
$$3\,BHCl \rightarrow B_3 + 3\,HCl.$$

Un tel processus trimoléculaire statistiquement peu favorisé (ici : $Z_3/Z_2 = 10^{-6}$) est en fait énergétiquement plus efficace qu'un choc bimoléculaire puisque, pour une vitesse donnée, les énergies d'activation dans les deux cas seraient telles que $E_3 = E_2 - 7,5$ kcal.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) O. Dessaux, P. Goudmand et G. Pannetier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 480.

(2) O. Dessaux, P. Goudmand et G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim.*, 1969 (sous presse).

(3) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2266.

(4) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, édité par Van Nostrand Company, Inc., 1956, p. 172.

(B. V., J. P. M. et P. G. : *Laboratoire de Photochimie, Chimie-Physique, U. E. R. de Chimie,*
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord;*
O. D. : *Laboratoire de Cinétique chimique,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse,* 75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la sensibilité des propriétés mécaniques du fer à la présence de certaines impuretés.* Note (*) de MM. **Pierre Jolly** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de résilience ont été entrepris sur un fer électrolytique industriel et un fer purifié par une technique d'extraction. La purification diminue très sensiblement la fragilité intergranulaire. Dans les deux types de fer, la présence de carbone est bénéfique; l'influence de l'oxygène n'apparaît pas clairement; la différence de comportement entre les deux fers est attribuée à la présence, dans le fer électrolytique, de certaines impuretés métalloïdiques ségrégées aux joints de grains.

De nombreuses études ont montré que les propriétés mécaniques du fer sont liées principalement à la présence d'impuretés métalloïdiques [(1) à (7)]. Le carbone en solution solide est généralement reconnu comme ayant un rôle bénéfique [(2) à (5)]. On attribue au contraire à l'oxygène un rôle fragilisant (6). Mais il est souvent malaisé de faire varier la teneur en un élément indépendamment des autres éléments, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats.

Nous avons essayé de préciser cette question en utilisant deux types de fer, d'une part un fer électrolytique industriel et, d'autre part, un fer obtenu à partir du précédent par purification suivant une technique d'extraction par solvant (8). Des analyses-types de ces deux fers sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau.

Teneurs en impuretés après fusion et laminage (en 10^{-4} %).

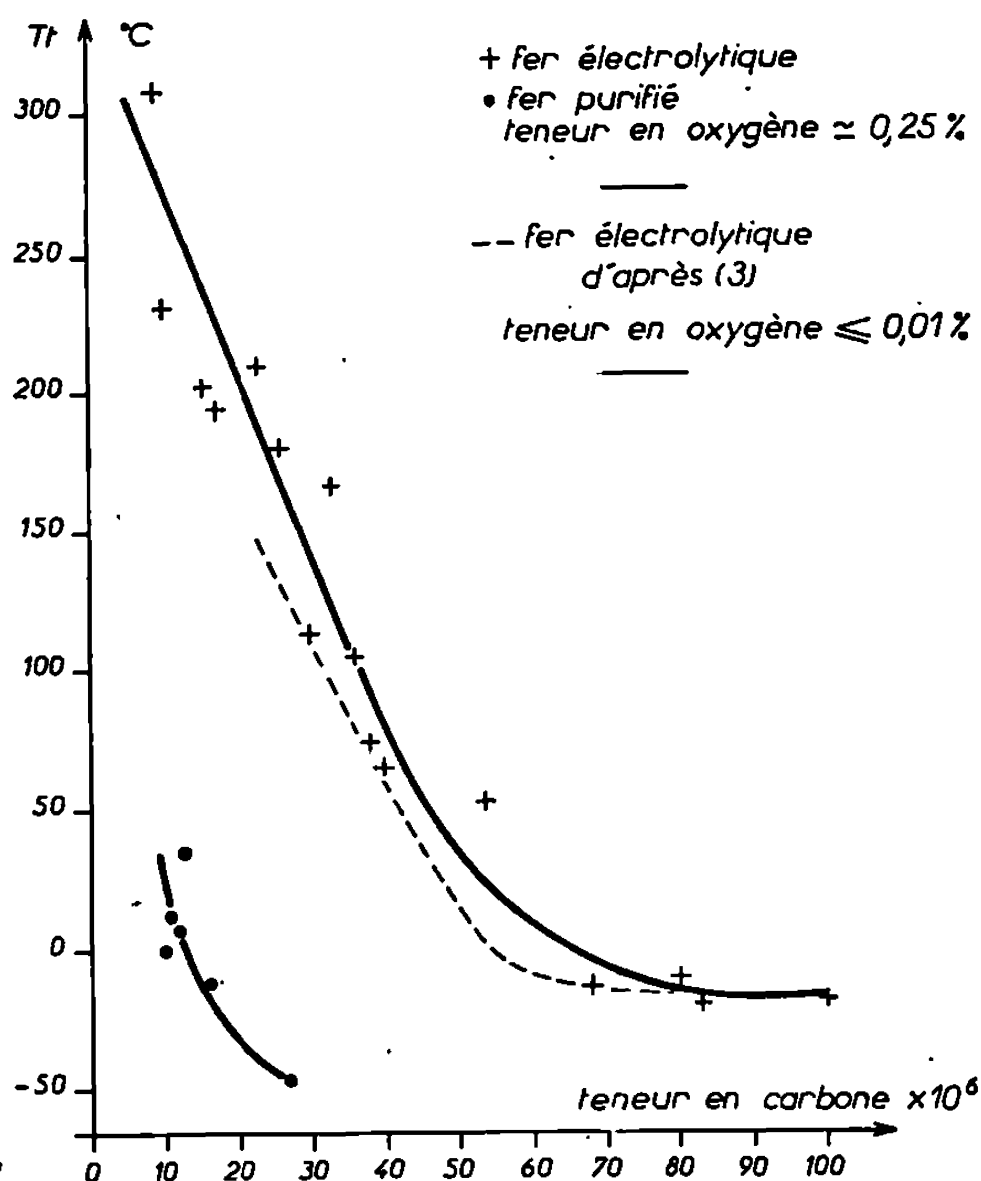
	C.	P.	S.	As.	H.	O.	Al.	Ti.	Mn.	Co.	Ni.	Cu.	Mo.
Fer électrolytique industriel...	30	2,5	35	1,3	0,5	# 2 500	< 3	# 50	12	90	50	3	1,9
Fer purifié.	10	0,5	2	0,6	0,5	# 2 500	1	< 0,5	< 1	< 1	0,5	< 1	0,1

N. B. — Pour les éléments suivants : V, Cr, Zr, Sn, Sb et W, les teneurs dans l'un et l'autre fers sont inférieures à 1.10^{-4} %.

A partir de ces matériaux, nous avons préparé diverses coulées en faisant varier les teneurs en carbone entre 10 et 100.10^{-4} %. Les élaborations ayant été réalisées par fusion à l'air, la teneur en oxygène est très élevée, mais sensiblement constante et voisine de 0,25 %.

Nos expériences ont consisté en essais de résilience sur éprouvettes U. F. normalisées. La susceptibilité de chaque alliage à la fragilité a été caractérisée par sa température de transition; cette dernière a été définie comme étant la température pour laquelle la résilience est égale à la moitié de la résilience maximale.

Sur la figure ci-dessous nous avons consigné les résultats concernant la variation de la température de transition en fonction de la teneur en carbone pour des éprouvettes trempées à l'eau après maintien à 800°C. En plus des courbes relatives aux deux fers étudiés, nous avons porté les résultats obtenus par d'autres auteurs à l'aide d'un fer électrolytique élaboré sous vide (3). Ce dernier matériau ne se différencie du fer électro-



Variation de la température de transition T_t
en fonction de la teneur en carbone.

lytique de notre étude que par sa teneur en oxygène considérablement plus faible (inférieure à 100.10^{-4} %).

La comparaison des courbes de la figure conduit d'abord aux trois remarques suivantes :

— malgré leur énorme différence de teneur en oxygène, les deux fers électrolytiques donnent des résultats similaires;

— le fer purifié par extraction est nettement moins fragile que le fer électrolytique malgré sa teneur élevée en oxygène. On observe, par exemple, que pour une teneur en carbone de 10.10^{-4} % la purification abaisse la température de transition de 250°C, tandis que la rupture fragile qui est entièrement intergranulaire dans le fer électrolytique devient presque totalement transgranulaire dans le fer purifié;

— dans tous les cas, une augmentation de la teneur en carbone accroît la ductilité; elle favorise aussi la rupture par clivages aux dépens de la rupture intergranulaire.

Il apparaît ainsi que, du moins dans les conditions expérimentales précédemment indiquées, l'oxygène n'a qu'une influence limitée et il convient peut-être de rapprocher cette observation de la très faible solubilité de l'oxygène dans le fer pur (9). Il n'est pas exclu cependant que cette influence dépende largement de la présence d'autres impuretés.

L'influence du carbone est particulièrement marquée et de très faibles additions suffisent pour faire disparaître entièrement la fragilité intergranulaire. Il est possible que le carbone agisse indirectement en chassant l'oxygène des joints de grains, c'est-à-dire en supprimant la fragilité due à l'oxygène (6). Cependant, l'influence du carbone restant très sensible dans des alliages désoxydés par une forte teneur en silicium (2), il semblerait plutôt que le carbone agisse directement en renforçant la résistance des joints de grains.

On peut ajouter que les différences de teneurs en éléments métalliques du fer électrolytique et du fer purifié n'ont probablement qu'une influence restreinte. En effet, des additions de molybdène, nickel ou chrome, à des teneurs voisines de 100.10^{-4} % dans du fer purifié, n'ont pas modifié sensiblement la température de transition. Par contre, quelques expériences préliminaires ont montré une influence très accusée du soufre et il n'est pas exclu que cette influence soit ici exacerbée par la présence d'oxygène.

Les résultats précédents et leur confrontation avec ceux d'autres auteurs montrent que des interactions entre éléments dissous interviennent même pour de très faibles teneurs. C'est donc seulement en partant d'un fer de très haute pureté que l'influence propre d'une impureté pourra être étudiée et c'est dans ce sens que nous poursuivons nos essais.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) O. Dimitrov, *Mém. scient. Rev. Mét.*, n° spécial, 15 juin 1968, p. 13 (Colloque international 1966 du C. N. R. S. : *Le fer de très haute pureté*).
(2) G. Odin et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 623.
(3) W. A. Fischer et A. Hoffmann, *Stahl. Eisen*, 82, 1962, p. 1541.
(4) J. R. Low et R. G. Feustel, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 185.
(5) C. J. Mac Mahon Jr, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 839.
(6) W. P. Rees et B. E. Hopkins, *J. Iron Steel Inst.*, 172, 1952, p. 403.
(7) C. de Beaulieu, *Rev. Mét.*, 55, 1958, p. 495.
(8) J.-M. Duranseaud, F. Gayte, G. Odin et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 469.
(9) F. Jamin-Changeart, *Mém. scient. Rev. Mét.*, n° spécial, 15 juin 1968, p. 407 (Colloque international 1966 du C. N. R. S. : *Le fer de très haute pureté*).

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Modèle de naissance des fissures dans un joint de grain.*

Note (*) de M. **Dominique François**, transmise par M. Paul Bastien.

Un modèle nouveau est proposé pour expliquer l'observation de nombreuses fissures intergranulaires parallèles à l'axe de traction dans des éprouvettes de béryllium filé rompues sous pression ou à 200°C. Il repose sur les contraintes exercées par deux bandes de glissements situées dans deux grains adjacents et peu inclinées par rapport à l'axe de traction. Une explication qualitative est donnée pour la naissance de la fissure. Un critère quantitatif est donné pour sa propagation.

1. Introduction. — Des observations micrographiques effectuées sur des éprouvettes filées de béryllium et rompues, soit aux environs de 200°C [1], soit sous pression, montrent l'existence de nombreuses fissures qui suivent les joints de grains et dont, pour la plupart, les normales sont perpendiculaires à l'axe de traction. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour rendre compte de la naissance des fissures de clivage [[2] à [6]]. Ils n'apportent aucune explication satisfaisante aux observations précédentes car ils prédisent tous que ce sont les fissures dont la normale est parallèle à l'axe de traction qui sont les plus faciles à ouvrir. Le mécanisme de Zener [[7], [8]], actif à haute température, ne paraît pas convenir pour expliquer la fissuration du béryllium sous pression pour lequel les glissements aux joints des grains semblent peu importants; ainsi le but de la présente Note est d'exposer un modèle théorique qui permettrait d'en rendre compte. S'inspirant des modèles de Stroh [[2], [3]], il est basé sur les concentrations de contraintes qui apparaissent à la rencontre des lignes de glissement de deux grains adjacents. La figure 1 montre un schéma du modèle dans lequel, pour simplifier, les intersections des bandes de glissement et du joint sont confondues et perpendiculaires au plan de la figure. Les conditions de naissance et de propagation de la fissure vont être examinées à tour de rôle.

2. Naissance des fissures. — Smith et Barnby [9] ont calculé, de façon rigoureuse, la contrainte nécessaire pour faire naître des fissures en tête de deux empilements perpendiculaires, comme dans le modèle de Cottrell. Si les empilements font un angle quelconque 2α, la contrainte qu'ils exercent dépend de la position d'équilibre des dislocations qu'il est difficile de calculer. Si les deux empilements sont symétriques par rapport au champ de contraintes appliquées, ils sont identiques et le champ de contraintes qu'ils exercent résulte de la superposition des champs de contraintes produits par des couples de dislocations homologues D_1 et D_2 disposées comme le montre la figure 2. Il est facile alors de calculer les

contraintes normale σ et de cisaillement τ exercées par un tel couple sur les plans bissecteurs des empilements :

$$\sigma = \frac{\mu b}{\pi(1-\nu)} \frac{\sin(\alpha+\theta)}{R\sin\alpha}[\sin\theta - \sin 2(\alpha+\theta)\cos\theta],$$
$$\tau = 0.$$

L'angle θ est représenté sur la figure, R est la distance des dislocations à l'intersection des empilements, μ est le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson, b le vecteur de Burgers.

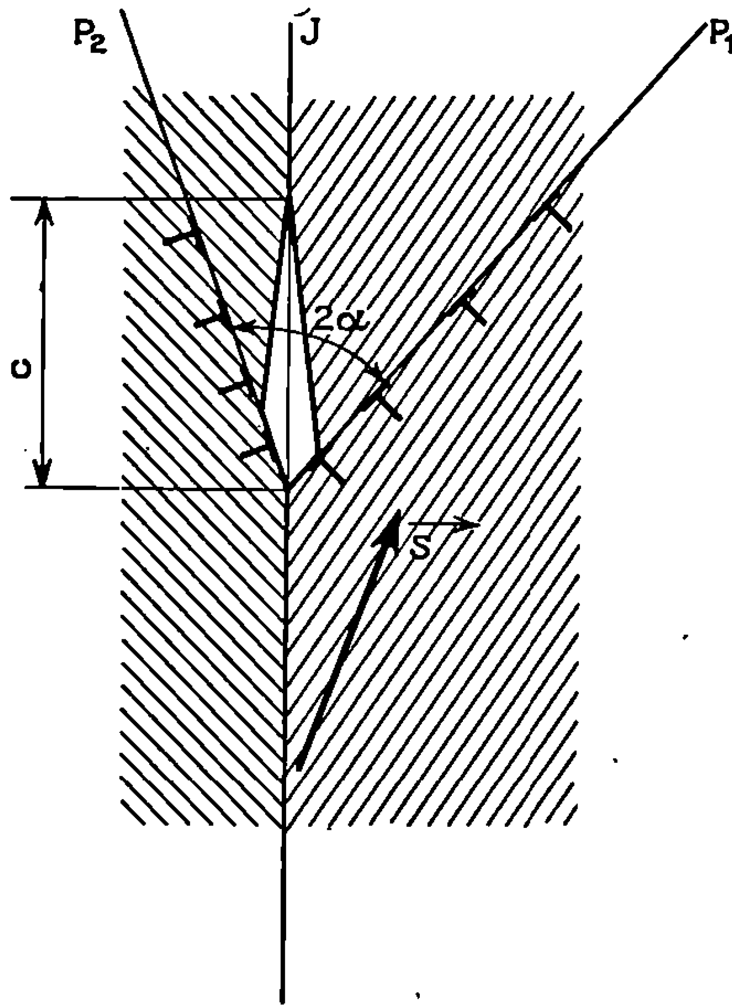


Fig. 1. — Shéma du modèle proposé.

La variation de σ est représentée sur la figure 2. Dans le cas considéré sur cette figure, qui est celui où la normale au joint est perpendiculaire à l'axe de traction, une moitié du joint est soumise à une contrainte normale de tension dont le maximum, sensiblement au droit des deux dislocations, est supérieur à $[\mu b/2\pi(1-\nu)]\,(1/R)\,\text{Cotg}\,\alpha$. Le cas où la normale au joint est parallèle à l'axe de traction correspond à la même figure mais en changeant le signe des dislocations. Les contraintes de traction, susceptibles d'ouvrir une fissure, ne dépassent guère alors $[\mu b/2\pi(1-\nu)]\,(1/R)$ quel que soit α.

La texture de filage des éprouvettes de béryllium où furent observées les fissures présentait une forte densité de pôles des plans de glissement (0001) au voisinage du plan perpendiculaire à l'axe de traction. Ces plans de glissement formaient donc des angles α petits qui faisaient ainsi apparaître des contraintes de traction très importantes sur les joints dont la normale était perpendiculaire à l'axe de traction.

3. Propagation des fissures. — Selon Stroh, le bilan énergétique quand la fissure s'ouvre, peut être écrit comme suit :

$$W = [(n_1 b_1)^2 + (n_2 b_2)^2] \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \operatorname{Log} \frac{C}{c} + 2\gamma c - \frac{\pi(1-\nu)\vec{S}^2}{8\mu} c^2 - \frac{1}{2}\left(n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2\right)\vec{S}c.$$

Dans cette expression, W est le travail requis par unité de longueur perpendiculairement au plan de la figure 1 pour créer la fissure de longueur c. C est la dimension du champ de contraintes, γ est l'énergie superficielle, $\vec{S}$ représente la contrainte appliquée sur le joint, n_1 et n_2 sont

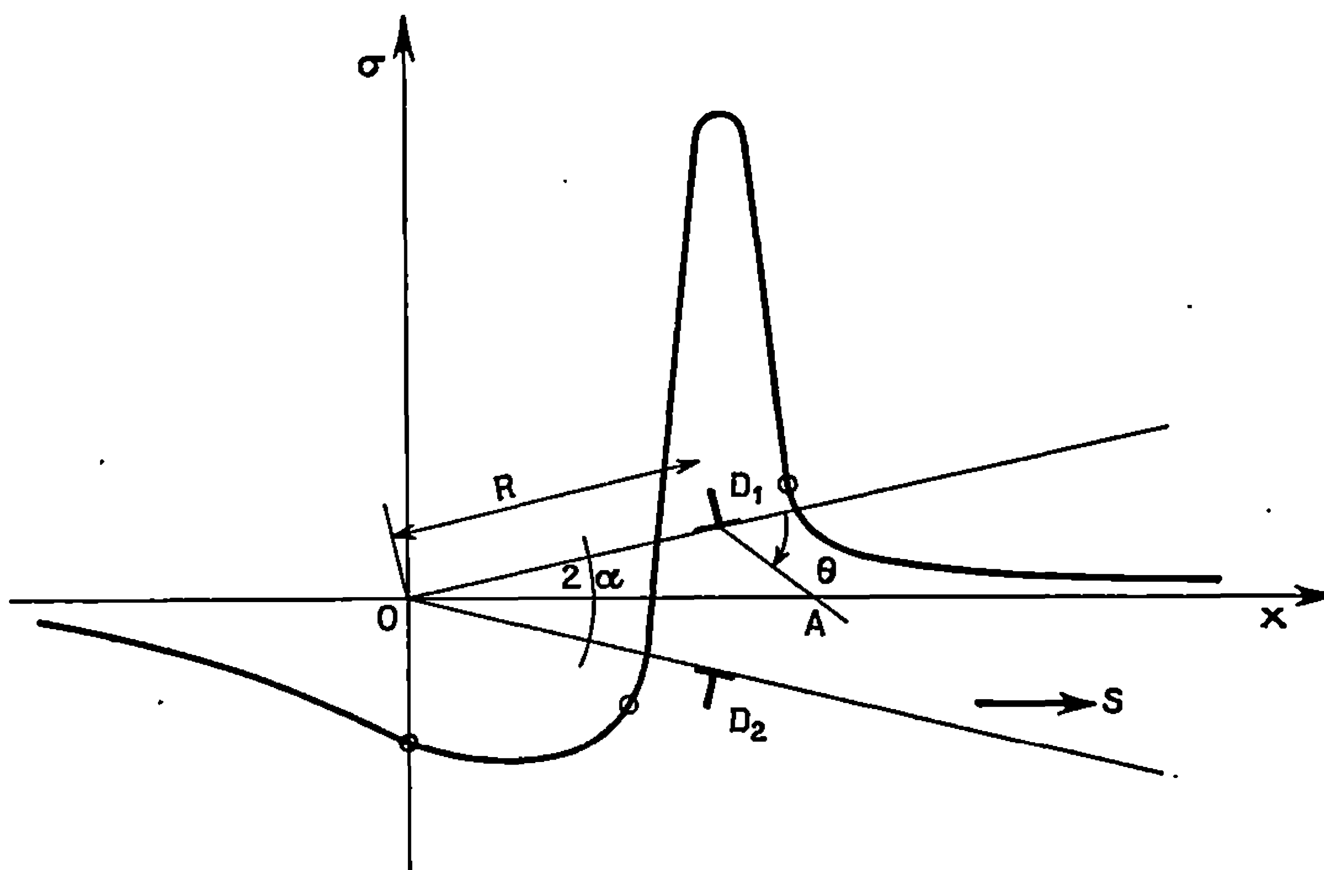


Fig. 2. — Contrainte produite par deux dislocations homologues D^1 et D_2.

respectivement les nombres de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ dans les bandes de glissement situées dans les deux grains adjacents.

La microfissure produite se propagera si $\delta W/\delta c$ est négatif. Cette condition est réalisée quel que soit c, si

$$\vec{B}.\vec{S} + |\vec{B}|.|\vec{S}| \geq 4\gamma,$$

en posant $\vec{B} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2$.

Quand les empilements sont symétriques, $\vec{B}$ est perpendiculaire au joint. La formule précédente montre alors qu'il suffit que la contrainte appliquée atteigne $4\gamma/B$ pour qu'une fissure formée dans un joint dont la normale est perpendiculaire à l'axe de traction puisse se propager.

n_1 et n_2 sont liés à la taille L des empilements, c'est-à-dire à la taille de grain, par une formule du type

$$n = \frac{\pi(1-\nu)}{\mu} \frac{L}{b} (\tau_a - \tau_s),$$

où $\tau_a - \tau_s$ est la contrainte effective de cisaillement appliquée sur les dislocations de l'empilement.

Pour le mécanisme proposé comme pour d'autres [(2), (3), (4)], on obtient donc pour la propagation une formule du type

$$\frac{1}{2} S(S - S_i) = a \frac{\gamma\mu}{(1-\nu) L},$$

où S_i est une contrainte interne, a est ici du même ordre de grandeur que pour d'autres mécanismes. La propagation des fissures dans les joints est donc vraisemblable surtout si γ, l'énergie superficielle, est abaissée dans le joint par suite de la ségrégation d'impuretés.

4. Conclusion. — Le modèle proposé permet d'expliquer la naissance et la propagation de fissures dans des joints dont la normale est perpendiculaire à l'axe de traction, comme celles, en particulier, qui furent observées dans des éprouvettes de béryllium filé rompues à 200°C ou sous haute pression.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) D. Carpentier et D. François, *J. of Nuclear Materials*, 23, 1967, p. 320.
(2) A. N. Stroh, *Advances in Physics*, 6, 1957, p. 418.
(3) A. N. Stroh, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 597.
(4) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964.
(5) A. H. Cottrell, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 192.
(6) A. S. Argon et E. Orowan, *Nature*, 192, 1961, p. 447.
(7) A. N. Stroh, *Proc. Roy. Soc.*, A, 223, 1954, p. 404.
(8) H. C. Chang et N. J. Grant, *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 544.
(9) E. Smith et J. T. Barnby, *Metal Science J.*, 1, 1967, p. 56.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Centre d'Études de Bruyères-le-Châtel,
Section Métallurgie physique,
B. P. n° 61,
92-*Montrouge, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le caractère autocatalytique de la réaction de déshydrochloruration du chlorure de polyvinyle en solution dans le N-diméthylformamide.* Note (*) de MM. **Henri Luthereau** et **Jean Petit**, présentée par M. Georges Champetier.

En dosant exactement l'acide chlorhydrique dégagé au cours de la réaction de déshydrochloruration du chlorure de polyvinyle en solution dans le N-diméthylformamide, il est possible de prouver que la réaction est autocatalytique avec une énergie d'activation de 22,2 kcal/mole.

Certains amides substitués à l'azote, bons solvants du chlorure de polyvinyle, tels que la N-méthylpyrrolidone, le N-diméthylacétamide et le N-diméthylformamide favorisent, même à des températures peu élevées, le départ d'acide chlorhydrique avec formation de séquences polyéniques conjuguées, apparition de colorations caractéristiques et insolubilisation du polymère ([1]).

Au cours de ce travail nous avons étudié par une méthode de dosage appropriée la quantité d'acide chlorhydrique dégagé au cours de la déshydrochloruration du chlorure de polyvinyle en présence de N-diméthylformamide (DMF).

L'acide chlorhydrique se combine au DMF pour donner un chlorhydrate ([2]) totalement ionisé dans ce solvant ([3]). Il est donc dosable par une méthode potentiométrique, en vérifiant préalablement que le DMF, le polymère et le précipitant éventuellement utilisé (méthanol) d'une part, le chauffage de la solution d'autre part, ne perturbent pas le dosage.

Ces expériences préalables ont été réalisées comme suit :

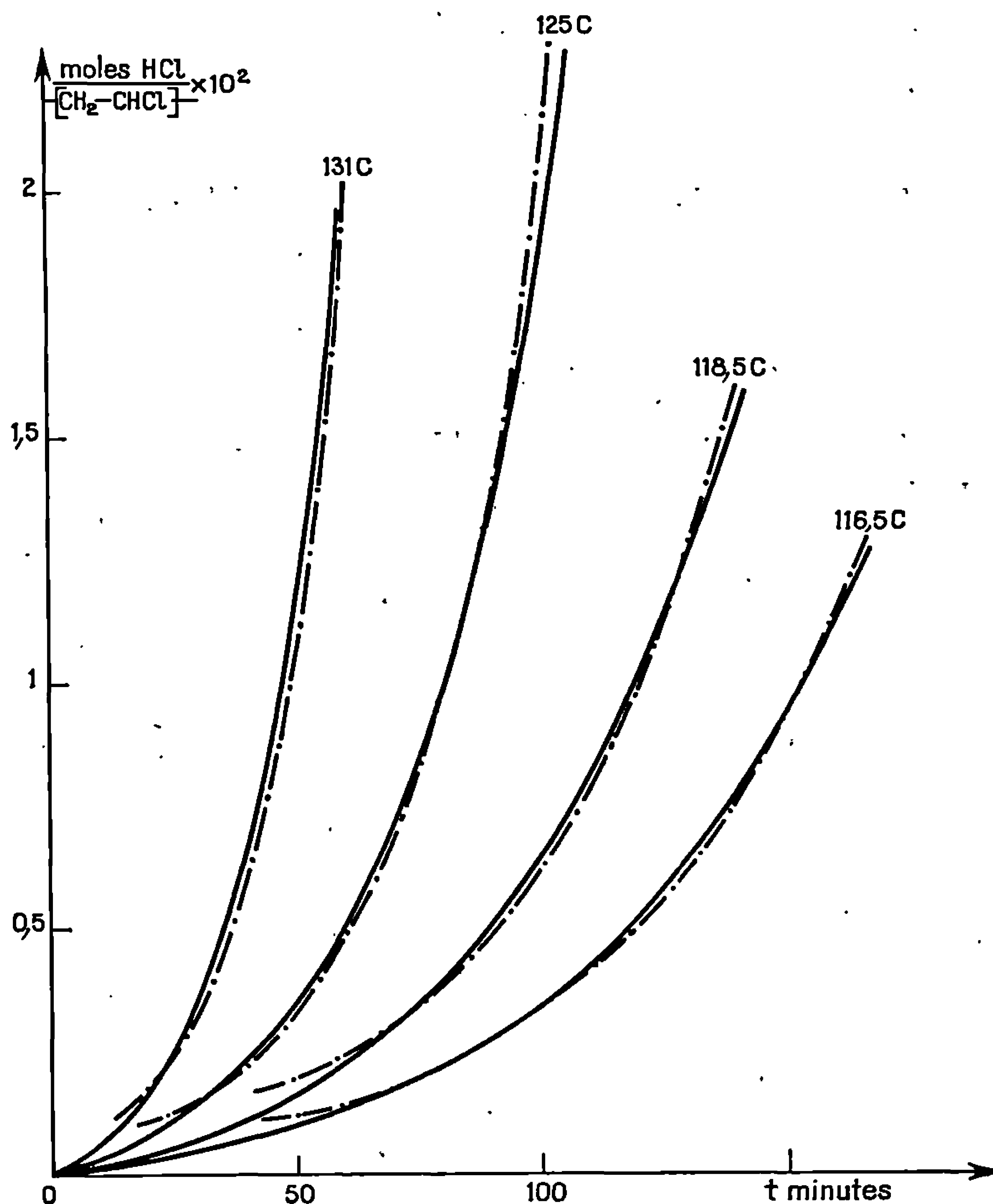
1° *Influence éventuelle du solvant, du polymère et du précipitant.* — Sans détailler ici le mode expérimental exact, le principe de la méthode est le suivant :

— dans une première expérience, une solution aqueuse chlorhydrique diluée (0,03 N environ), rendue légèrement nitrique, est normalement titrée par le nitrate d'argent;

— dans une deuxième expérience, ce dosage est effectué sur un même volume total de solution contenant en plus du DMF et du chlorure de polyvinyle; ce dernier est issu de la précipitation par le méthanol de sa solution dans le DMF (le méthanol précipitant reste dans le mélange à titrer, contenant la même quantité d'acide chlorhydrique total que dans la première expérience).

L'examen des courbes potentiométriques obtenues montre que le point d'inflexion est atteint dans les deux cas pour une même valeur du volume de nitrate d'argent ajouté. Le dosage n'est donc pas perturbé par la présence de N-diméthylformamide, de polymère et de méthanol.

2° *Influence éventuelle du chauffage.* — Dans un appareillage permettant d'éviter toute perte accidentelle d'acide chlorhydrique, une solution anhydre de cet acide dans le DMF est maintenue à l'ébullition à reflux pendant 3 h sous courant d'argon sec.



Isothermes de la déshydrochloruration du chlorure de polyvinyle en présence du N-diméthylformamide :
——— courbes expérimentales;
—·—·— courbes théoriques.

Les dosages avant ou après chauffage donnent des résultats absolument identiques, prouvant que la quantité de chlore ionisable n'a pas varié par un tel traitement.

Des solutions à 4 % de polymère dans le DMF sont chauffées à 116,5, 118,5, 125 et 131°C et des prises d'essai faites à des temps croissants. Le polymère est précipité par du méthanol et l'acide chlorhydrique est dosé suivant la méthode indiquée ci-dessus. La représentation graphique de la quantité d'acide chlorhydrique dégagé, exprimée en moles par unité monomère $—CH_2—CHCl—$, en fonction du temps exprimé en minutes, permet de conclure que la réaction est autocatalytique.

Nous avons de plus cherché à établir une équation cinétique représentant le phénomène et de la forme

$$\frac{dx}{dt} = kx(1 - x),$$

où x représente le nombre de moles d'acide chlorhydrique libéré par unité monomère et k la constante de vitesse. Les valeurs de k obtenues sont réunies dans le tableau ci-dessous :

Température (°C).	k mole⁻¹.t⁻¹.
116,5	$2,1 .10^{-2}$
118,5	2,36 »
125	3,6 »
131	5,78 »

Les courbes intégrales des courbes $dx/dt = kx(1 - x)$ correspondant aux valeurs de k ainsi obtenues sont représentées en pointillé. La concordance avec les courbes expérimentales justifie amplement l'équation que nous avons déterminée. L'énergie d'activation, calculée d'après l'équation d'Arrhénius est, pour ce réseau de courbes : 22,2 kcal.mole^{-1}.

En conclusion, nous avons mis en évidence le caractère autocatalytique de la réaction de déshydrochloruration du chlorure de polyvinyle en présence de N-diméthylformamide. Certains auteurs, en étudiant la même réaction, ont souligné ce point particulier (4), et attribuent au chlorhydrate de diméthylamine, formé par décomposition du chlorhydrate de diméthylformamide le rôle principal dans cette catalyse. Cependant cette hypothèse précise n'est étayée par aucun résultat expérimental décrit (5). Bien que nous ayons mis en évidence la formation de chlorhydrate de diméthylamine au cours de la réaction (1), il est certainement possible d'envisager un mécanisme d'autocatalyse ne mettant pas uniquement en jeu ce chlorhydrate de diméthylamine, produit très secondaire de la réaction totale.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) H. LUTHEREAU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 400.
(2) M. HALMOS et T. MOHACSI, *Acta Univ. Szegediens Acta Phys. Chem.*, 6, 1960, p. 99.
(3) M. TEZE et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1372.
(4) W. I. BENGOUGH et G. F. GRANT, *Europ. Polym. J.*, 4, 1968, p. 521.
(5) W. I. BENGOUGH et G. F. GRANT, *Vide supra* : résultats non publiés.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Groupe des Laboratoires de Vitry-Thiais, 2 à 8, rue Henri-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des combinaisons d'addition de l'urée avec les polyesters à base d'acide sébacique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Rosso, Francis Raffelini** et Mlle **Michèle Dubusc**, présentée par M. Georges Champetier.

Les polyesters choisis pour cette étude sont à base d'acide sébacique et de différents dialcools : éthylène glycol, 1.2-propylène glycol, 1.4-butane diol, 1.3-butane diol, 2.3-butane diol et diéthylène glycol.
Les composés d'addition sont préparés en faisant agir l'urée finement broyée sur les polyesters en solution dans du monochlorobenzène. Ils sont identifiés par voie chimique, par radiocristallographie et par spectrographie infrarouge. Quelques-unes de leurs propriétés sont étudiées.

Plusieurs combinaisons d'addition de l'urée avec des hydrocarbures saturés [1] et des macromolécules type polyoxyéthylène [[2], [3]] ou polyester [4] ont été décrites. Mais, jusqu'à présent, aucune étude systématique n'a été entreprise sur les sébaçates et sur les polyesters comportant des groupements méthyles; c'est ce que nous avons voulu réaliser dans ce travail.

Les polyesters utilisés sont obtenus par polycondensation de mélanges stœchiométriques d'acide sébacique et d'un dialcool que nous représenterons, dans la suite de l'exposé, par une lettre : éthylène glycol (A), 1.4-butane diol (B), diéthylène glycol (C), 1.2-propylène glycol (D), 1.3-butane diol (E), 2.3-butane diol (F). Leur degré de polycondensation moyen en nombre est égal à 10.

Les composés d'addition urée-polyesters sont obtenus en agitant de l'urée finement broyée dans une solution du produit macromoléculaire dans le monochlorobenzène; la concentration de la solution est voisine de 30 % et la masse d'urée est égale à celle du polyester dissous.

Le taux d'absorption du polyester par l'urée croît dans le temps pour atteindre une valeur limite indépendante des conditions opératoires. Il est atteint assez rapidement et dans les meilleures conditions en portant le mélange réactionnel à 80°C pendant 100 h, en le maintenant ensuite à 53°C pendant 250 h et à la température ambiante pendant 50 h.

Cette méthode de préparation est plus rapide que celle de nos prédécesseurs qui faisaient agir l'urée sur des solutions benzéniques contenant 2 % de polyester, à 25°C, pendant environ 1000 h [4].

Après réaction, le produit est séparé de la solution par centrifugation, lavé abondamment par du benzène de manière à dissoudre le polyester en excès, puis séché. Il se présente alors sous forme d'une poudre blanche.

Toutes les combinaisons isolées sont solubles dans l'acétone, l'alcool, le formamide. Elles sont décomposées par l'eau avec précipitation du polyester. Les solvants aromatiques sont sans action.

La quantité d'urée combinée a été déterminée par analyse chimique élémentaire. Dans le tableau I, nous donnons, pour chaque composé, le taux maximal de polyester absorbé par 100 g d'urée.

TABLEAU I.

	Polyester absorbé.					
	(A).	(B).	(C).	(D).	(E).	(F).
Taux d'absorption (en g) de polyester pour 100 g d'urée...............	51,2	49,1	50,4	47,5	47,1	46,2

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à partir de suspensions dans l'huile et à partir de pastilles de KBr. Le tableau II donne les gammes de fréquence d'absorption de l'urée (en cm^{-1}) pour l'urée pure et l'urée des composés d'addition.

TABLEAU II.

Urée.	Urée des composés d'addition.	Nature de la vibration.
3 412.............	3 420-3 360	(NH) a. symtr.
3 315.............	3 220-3 210	(NH) symtr.
1 600.............	1 590-1 580	(NH) déformat.
1 458.............	1 480-1 470	(CN)
1 150.............	1 165-1 155	(NH) rot.
1 000.............	1 010	(CN)
786.............	790	(CNN)

L'étude radiocristallographique a été effectuée sur des poudres à l'aide du rayonnement K_α du cuivre. Quel que soit le polyester de départ, les spectres sont exactement identiques. Le tableau III donne les valeurs des distances réticulaires.

TABLEAU III.

d (Å).	Intensité.	Indexation hexagonale *h k l*.	d (Å).	Intensité.	Indexation hexagonale *h k l*.
7,132.........	f	1 0 0	2,736.........	ttf	1 1 3
5,980.........	tf	1 0 1	2,696.........	tf	2 1 0
4,355.........	m	1 0 2	2,615.........	f	2 1 1
4,111.........	TTF	1 1 0	2,555.........	m	2 0 3
3,854.........	m	1 1 1	2,415.........	ttf	2 1 2
3,559.........	TF	2 0 0	2,375.........	ttf	3 0 0
3,386.........	F	2 0 1	2,288.........	f	1 1 4
3,258.........	F	1 0 3	2,17..........	m	2 1 3
2,990.........	tf	2 0 2			

Alors que l'urée possède un réseau quadratique, tous ces produits cristallisent dans le système hexagonal avec les paramètres suivants : $a = 8{,}230$ Å; $b = 11{,}004$ Å. Ce sont des composés d'insertion semblables à ceux que donnent le *n*-octadécane ([1]) et certains autres polyesters ([4]) (les molécules d'urée s'ordonnent en formant un réseau hexagonal autour des chaînes macromoléculaires).

Les températures de fusion (T°C), déterminées par micro-analyse thermique différentielle, sont consignées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

	Combinaisons.						
	(A).	(B).	(C).	(D).	(E).	(F).	Urée.
T (°C)................	150	151	140	125	119	100	132,7

Les trois premières combinaisons (A), (B), (C) donnent une fusion congruente, dont la température est supérieure à celle de l'urée pure, tandis que les trois autres, (D), (E), (F), se décomposent aux températures indiquées en donnant le polyester liquide et de l'urée solide (dans tous les cas, après fusion de la combinaison, l'urée reprend sa structure quadratique sans se recombiner directement au polyester). On peut donc constater que la présence de groupements méthyles (latéraux) dans les chaînes de polyesters, diminue sensiblement la stabilité des combinaisons sans pour autant avoir d'influence sur la structure cristalline.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) A. E. SMITH, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 224.
(2) J. PARROD, A. KOHLER et G. HILD, *Makromol. Chem.*, 75, 1964, p. 397.
(3) G. HILD, A. KOHLER et J. PARROD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1966, p. 2284.
(4) R. MAYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1966, p. 2998.

(*Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire, Centre Universitaire de Marseille-Luminy, 70, route Léon-Lachamp, 13-Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation statistique anionique des épisulfures.* Note (*) de Mlle **Sylvie Boileau** et M. **Fouad Borsali**, présentée par M. Georges Champetier.

Les rapports de réactivité des systèmes sulfure d'éthylène-sulfure de propylène et sulfure d'isobutène-sulfure de propylène ont été déterminés en utilisant un amorceur anionique. Les épisulfures se classent de la manière suivante du point de vue de leur réactivité en polymérisation anionique : sulfure d'éthylène > sulfure de propylène = sulfure d'isobutène.

Une étude de la copolymérisation statistique des épisulfures amorcée par le système diéthylzinc-eau et par l'éthérate de fluorure de bore a déjà été effectuée dans notre laboratoire [(1), (2)]. Les couples de monomères examinés étaient les systèmes sulfure de cyclohexène-sulfure de propylène et sulfure d'isobutène-sulfure de propylène. Nous avons entrepris une étude analogue, en utilisant des amorceurs anioniques, sur les systèmes sulfure d'éthylène-sulfure de propylène et sulfure d'isobutène-sulfure de propylène. Pour un même mécanisme de polymérisation, la détermination des rapports de réactivité permet de classer les monomères. Nous avons essayé de comparer les classements obtenus avec des amorceurs anioniques et cationiques d'une part, et, d'autre part, nous avons comparé l'ordre trouvé en polymérisation anionique avec la basicité des épisulfures.

Copolymérisations statistiques. — On a montré [(3), (4)] que la polymérisation anionique du sulfure de propylène est une réaction de polymérisation sans terminaison, si l'on se place dans des conditions de grande pureté des réactifs et en absence d'agents de destruction des groupements thiolate. D'autre part, la synthèse de copolymères séquencés du sulfure de propylène avec le sulfure d'éthylène (5) et avec le sulfure d'isobutène (6) a permis de conclure à l'absence de réactions de terminaison ou de transfert dans le cas de la polymérisation anionique de ces deux monomères. Les centres actifs thiolate provenant du sulfure de propylène amorcent la polymérisation du sulfure d'éthylène et celle du sulfure d'isobutène et réciproquement.

Les copolymérisations ont été effectuées dans un appareil scellé sous vide poussé, en faisant réagir un mélange des deux monomères en solution dans le tétrahydrofuranne avec une solution de carbazylsodium. Au bout d'un temps convenable, la polymérisation a été arrêtée par introduction de bromure d'éthyle. Le copolymère a été ensuite récupéré par évaporation et sa composition a été déterminée par analyse élémentaire du carbone et du soufre. Dans la plupart des expériences, nous avons pu obtenir des conversions en copolymères inférieures à 10 %. Ceci nous a permis d'utiliser directement l'équation différentielle pour calculer les rapports de réactivité. Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I.

Rapports de réactivité des épisulfures.

Amorceur c (mole/l).	r_1.	r_2.
10^{-4}	Sulfure de propylène : 0,65 ± 0,1	Sulfure d'éthylène : 1,9 ± 0,2
10^{-5}	Sulfure de propylène : 0,5 ± 0,1	Sulfure d'isobutène : 0,6 ± 0,1

DÉTERMINATION DE LA BASICITÉ DES ÉPISULFURES. — Plusieurs méthodes [7] ont été utilisées pour évaluer la basicité des sulfures cycliques. Par exemple, l'étude, au moyen de l'infrarouge et de la R. M. N., de la complexation de ces composés avec le phénol, a permis une comparaison entre des sulfures cycliques à trois, quatre, cinq et six atomes.

Nous avons étudié la complexation du chloroforme avec les sulfures d'éthylène, de propylène et d'isobutène par R. M. N. Cette méthode a été mise au point par M. Martin [8] et appliquée par la suite à de nombreux composés. Nous avons mesuré le déplacement chimique du proton du chloroforme par rapport au tétraméthylsilane pour différents rapports : chloroforme-épisulfure. L'extrapolation pour la dilution infinie de chloroforme permet d'obtenir une valeur δ_∞ du déplacement chimique. Toutefois, il faut tenir compte de la désassociation du chloroforme qui se superpose à la complexation. Nous donnons dans le tableau II les valeurs de $\Delta\delta_\infty$ pour les trois sulfures étudiés.

TABLEAU II.

Complexation du chloroforme avec les épisulfures.
Étude par R. M. N.

Épisulfure.	$\Delta\delta_\infty$ (p.p.m.).
Sulfure d'éthylène	0,31
» de propylène	0,34
» d'isobutène	0,39

DISCUSSION. — D'après les valeurs de r_1 et de r_2, l'ordre de réactivité des épisulfures en polymérisation anionique est le suivant : sulfure d'éthylène > sulfure de propylène = sulfure d'isobutène. Pour ces deux derniers monomères, on trouve des valeurs des rapports de réactivité inférieures à 1, ce qui se traduit par une forte tendance à l'alternance dans la composition des copolymères. Nous avons effectivement constaté que tous les copolymères statistiques préparés sont solubles dans le tétrahydrofuranne même lorsque la proportion dans le mélange initial de sulfure d'isobutène (qui donne un homopolymère insoluble) est élevée, tandis que des copolymères séquencés contenant une séquence très courte de polysulfure d'isobutène sont insolubles.

Avec un amorceur de polymérisation cationique, N. Spassky [2] a trouvé que le sulfure de propylène était plus réactif que le sulfure d'isobutène.

Par ailleurs, Y. Ishii ([9]) a comparé récemment les vitesses de polymérisation des sulfures d'éthylène et de propylène et de la thioépichlorhydrine amorcée par le système triéthylaluminium-eau, qui se comporte comme un amorceur cationique. L'ordre de réactivité est le suivant : sulfure de propylène > sulfure d'éthylène > thioépichlorhydrine.

D'autre part, nous avons trouvé que les épisulfures se classaient dans l'ordre de basicité décroissante suivant : sulfure d'isobutène > sulfure de propylène > sulfure d'éthylène.

Le sulfure d'éthylène est plus réactif que le sulfure de propylène lorsqu'on utilise un amorceur anionique; il est moins réactif dans le cas d'un amorceur cationique. Ce comportement est en accord avec l'ordre trouvé pour la basicité de ces deux monomères. Par contre, le sulfure d'isobutène qui est plus basique que le sulfure de propylène devrait avoir une réactivité plus grande vis-à-vis d'un amorceur cationique et une réactivité plus faible vis-à-vis d'un amorceur anionique. Il semble donc que la basicité ne soit pas le seul facteur qui intervienne, ni même le facteur prédominant. Il faut tenir compte également de l'encombrement stérique et de la tension des cycles. L'ouverture du cycle se produit entre l'atome de carbone le moins substitué et l'atome de soufre avec un amorceur anionique, alors que, pour un amorceur cationique, on devrait s'attendre à une ouverture entre l'atome de carbone le plus substitué et l'atome de soufre. Ceci semble confirmé par les résultats de la polymérisation du sulfure de propylène optiquement actif ([10]). Dans le cas du sulfure d'isobutène, les deux groupements méthyle peuvent provoquer un encombrement stérique qui gênerait l'attaque par un réactif cationique. Cet effet n'intervient pas lors de l'attaque du carbone non substitué par un amorceur anionique.

Il faut remarquer enfin que les rapports de réactivité des copolymérisations ioniques peuvent dépendre fortement de la nature du solvant et de la concentration en centres actifs. Ces derniers peuvent exister, en effet, sous la forme d'ions libres et de paires d'ions plus ou moins solvatées qui contribuent à la réaction de propagation avec des vitesses différentes. On peut donc s'attendre à des variations des rapports de réactivité en fonction des conditions expérimentales.

(*) Séance du 10 février 1969.

([1]) M. F. Bouvier, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1968.
([2]) N. Spassky, Résultats non publiés.
([3]) S. Boileau, G. Champetier et P. Sigwalt, *Makromol. Chem.*, 69, 1963, p. 180.
([4]) S. Boileau, *Thèse*, Paris. 1964.
([5]) S. Boileau et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 132.
([6]) S. Boileau et P. Sigwalt, Communication à paraître au Congrès de Budapest, août 1969.
([7]) J. K. Stille et J. A. Empen, *J. Pol. Sci.*, A 1, 5, 1967, p. 273.
([8]) M. L. Martin, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 35.
([9]) H. Ito, S. Sakai et Y. Ishii, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, 1968, p. 288.
([10]) N. Spassky et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4617.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

BIOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Évolution de la masse moléculaire de la cellulose au cours de la dégradation enzymatique.* Note (*) de Mme MARGUERITE RINAUDO et M. JEAN-PIERRE MERLE, présentée par M. Georges Champetier.

Une cellulose native ou prégonflée par un traitement à la soude est soumise à l'action hydrolytique d'une préparation enzymatique à forte activité cellulolytique; par filtration sur gel on suit, en fonction du temps d'attaque enzymatique, la modification de la répartition en longueur de chaîne dans la cellulose résiduelle. Nous mettons en évidence l'influence primordiale du degré de prégonflement à la soude et nous montrons l'importance essentielle de l'accessibilité dans la rapidité de l'action dépolymérisante des complexes enzymatiques.

Le but de ce travail était de confirmer un mécanisme d'action que nous avons proposé antérieurement pour l'hydrolyse enzymatique des celluloses [1]. Par action de la soude dans différentes conditions, on a modifié le substrat initial et l'on essaie de voir si le facteur enzymatique E_1 mis en évidence a une action spécifique indépendante du degré de prégonflement de la cellulose; nous avons, en effet, émis l'hypothèse qu'il existe dans le complexe enzymatique utilisé un facteur E_1 qui transforme les chaînes de haute masse moléculaire en une espèce intermédiaire de $\overline{DP}_p \simeq 330$.

Un second point de ce travail consiste à confirmer l'influence prédominante de l'accessibilité de la structure de l'agent hydrolytique. Dans ce but, on a précisé les modifications subies par la cellulose en suivant l'attaque enzymatique en fonction du temps, et ceci après différents traitements chimiques de prégonflement du coton natif utilisé comme substrat. A cet effet, la cellulose résiduelle est isolée, nitrée puis étudiée par une technique de filtration sur gel.

L'incubation a lieu à 40°C sous agitation dans les conditions suivantes : 300 mg de substrat sont dispersés dans 30 ml de tampon acide acétique-acétate de sodium 0,1 M à pH 5 contenant 4 mg/ml d'extrait enzymatique commercial [2]. Les substrat choisis sont utilisés après 24 h d'hydratation; ce sont successivement :

— du coton natif extrait à l'alcool/benzène (40/60, V/V) (CN);

— du coton prégonflé (CG_1 et CG_2) obtenus respectivement par traitement à la soude 3 N et 6 N pendant 1 h à 0°C du coton CN, et lavage abondant sans séchage avant mise en contact avec l'enzyme.

La nitration de la cellulose résiduelle est effectuée pendant 1 h 30 mn à 2°C par le mélange $AcOH/NO_3H$ (36/64 en poids) [3]; la courbe de distribution en masses moléculaires est obtenue par filtration sur gel de polystyrène à l'aide d'un équipement « Waters » (U. S. A.) [4]; un jeu de cinq colonnes est utilisé avec les porosités suivantes : 10^6, 10^5, 3.10^4, 10^4, 250 Å; le solvant des nitrocelluloses est le THF.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

— en ce qui concerne la distribution en masses moléculaires, sur le substrat CN, même en présence d'une concentration en enzyme sept fois supérieure (28 mg/ml), et malgré 10 % de perte de poids en 48 h, on n'observe pratiquement pas de modification du chromatogramme correspondant à la cellulose initiale; les résultats sont d'ailleurs identiques sur une cellulose divisée (poudre de linters);

— les chromatogrammes sont nettement différents en ce qui concerne les substrats prégonflés : le pic correspondant au produit initial se dédouble et disparaît progressivement en donnant naissance à un pic correspondant à une espèce de masses moléculaires intermédiaires [5]. Les chromatogrammes sont dépouillés afin de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre $(\overline{M}_n)$ et en poids $(\overline{M}_p)$ en utilisant la courbe d'étalonnage universelle en $\log|\eta|M$ proposée par Benoit [6] et la loi de viscosité $|\eta| = 1{,}50\,\overline{M}_p$ pour les nitrocelluloses dans le THF [7].

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous; la décomposition du chromatogramme en deux parties permet de calculer le pourcentage d'espèce I de masse élevée $(\overline{DP}_p \sim 4\,400$ correspondant au coton initial$)$ et celui de l'espèce II ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 100 000, soit un $\overline{DP}_p \sim 330$ et une polydispersité voisine de 2. Nous notons une évolution beaucoup plus rapide du chromatogramme pour le substrat CG_2, ce qui peut être attribué au rôle de la soude qui disloque le réseau d'autant plus que la solution est plus concentrée.

Dégradation enzymatique des cotons prégonflés CG_1 *et* CG_2.

Période d'incubation (h).	Aire du pic I en % de l'aire totale du chromatogramme.		Caractéristiques de l'espèce II obtenues à partir du chromatogramme.					
			CG_1.			CG_2.		
	CG_1.	CG_2.	$\overline{M}_p$.	$\overline{M}_n$.	$\overline{M}_p/\overline{M}_n$.	$\overline{M}_p$.	$\overline{M}_n$.	$\overline{M}_p/\overline{M}_n$.
1.....	38	10	114 400	52 000	2,19	118 000	58 500	2,02
2.....	–	–	–	–	–	98 500	46 800	2,10
4.....	14	–	104 400	43 500	2,39	–	–	–
10.....	10	3	93 900	44 400	2,11	102 200	50 500	2,02
24.....	8,5	–	98 300	43 500	2,26	–	–	–
48.....	5	~0	79 800	42 400	1,88	60 230	39 730	1,51

Caractéristiques de la cellulose initiale (CN) : $\overline{M}_p = 1\,456\,000$; $\overline{M}_n = 678\,000$; $\overline{M}_p/\overline{M}_n = 2{,}15$.

Ces résultats ont été complétés par une étude biométrique des fibres résiduelles qui permet d'établir l'effet de coupe provoquée par l'enzyme. Si, dans le cas du substrat CN, en présence d'enzyme à raison de 4 mg/ml aucun effet de coupe n'est observé, en présence d'une solution sept fois plus concentrée on peut observer une évolution des longueurs de fibres;

le maximum de la courbe de fréquence passe de 30 à 9.10^{-2} mm en 48 h, ce qui, en moindre, présente une analogie avec le graphique que l'on obtient pour le substrat CG_1 [1]; cependant, l'effet de coupe et les pertes de poids sont toujours beaucoup plus importants sur le coton prégonflé. Nous avons également comparé les résultats obtenus par une mesure du degré de gonflement (indice de rétention d'eau W. R. V.) qui est un bon indice de l'attaque enzymatique parce qu'il traduit les modifications de l'accessibilité et de la structure du substrat [1] et permet de comparer également l'accessibilité initiale des substrats.

L'ensemble de ces résultats nous permet de tirer différentes conclusions en ce qui concerne la dégradation enzymatique des celluloses. Nous confirmons sur les différents substrats le mécanisme que nous avions proposé, à savoir en un premier stade l'action d'un facteur enzymatique qui coupe les chaînes cellulosiques en éléments de longueur moyenne ayant un $\overline{DP}_p \sim 330$. C'est la première fois que cette phase initiale de la dégradation est établie sans ambiguïté. Le degré d'avancement de cette dégradation est conditionné essentiellement par l'accessibilité du substrat à l'enzyme; dans une phase ultérieure de la dégradation, il y a transformation de la cellulose en espèces solubles; cette étape dépend moins du degré de prégonflement et elle existe sur les substrats non gonflés sur lesquels elle peut entraîner des effets de coupe. La cinétique de ce deuxième processus est rapide puisqu'il n'y a pas d'évolution de la masse moléculaire de l'espèce II, au moins pendant une période de 24 h de contact. On peut également conclure qu'il ne s'agit pas d'un simple mécanisme d'hydrolyse au hasard ou en bout de chaîne et que la diffusion de l'enzyme et parallèlement sa localisation dans la structure ne doivent pas être dissociées du mécanisme d'attaque à l'échelle moléculaire.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) M. Rinaudo, F. Barnoud et J. P. Merle, 6e *Conférence sur la cellulose*, Syracuse, octobre 1968.

(2) Fourni par la Société d'Études et d'Applications biochimiques, 78-Jouy-en-Josas, Yvelines.

(3) J. Cyrot, *Bull. Inst. Text. France*, 77, 1958, p. 27-54.

(4) Étude réalisée au C. R. M. à Strasbourg.

(5) M. Rinaudo et J. P. Merle, *Distribution Analysis and Fractionation of Polymers*, Microsymposium de Prague, septembre 1968.

(6) H. Benoit, Z. Grubisic et P. Rempp, *Polymer Letters*, 5, 1967, p. 753-759.

(7) J. P. Merle, *Thèse Doctorat Spécialité Sciences*, Université de Grenoble, 1968.

(*Faculté des Sciences,*
Centre de Recherches sur les Macromolécules végétales,
CEDEX, n° 53, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Application de la méthode de Pariser-Parr-Pople à l'étude du spectre électronique du styrène.* Note (*) de M. **Claude Leibovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre de travaux en cours sur la structure électronique de composés vinyliques, la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [(1), (2)] a été appliquée à l'étude théorique du spectre ultraviolet du styrène dont l'analyse a été récemment effectuée jusqu'à 8 eV (3).

En l'absence de données structurales suffisamment précises, nous avons, dans un premier stade, déterminé la longueur des diverses liaisons par itérations successives sur les indices de liaison correspondants, suivant une méthode empirique précédemment décrite et appliquée (4). En supposant la molécule plane et les angles entre atomes contigus égaux à 120°, nous avons ainsi retenu le modèle géométrique suivant : liaison éthylénique de longueur égale à 1,36 Å, liaisons aromatiques égales à 1,40 Å et liaison « simple » égale à 1,48 Å. Ces distances sont en excellent accord avec celles que l'on peut déduire des indices de liaison calculés pour l'état fondamental autocohérent de la molécule.

Les intégrales de cœur associées aux diverses liaisons chimiques ont été supposées proportionnelles aux intégrales de recouvrement correspondantes ($\beta^c_{CC} = -9{,}728\, S_{CC}$). Pour les paramètres atomiques, nous avons retenu les valeurs de Hinze et Jaffe (5)

$$W(C) = -11{,}16\ \text{eV}, \qquad A(C) = 0{,}03\ \text{eV},$$

d'où, selon Pariser (6), la valeur $(CC/CC) = 11{,}13\ \text{eV}$ pour l'intégrale biélectronique monocentrique.

Pour l'évaluation des intégrales bicentriques, nous avons adopté deux formulations différentes : celle de Pariser-Parr (1) (calcul I) et celle de Mataga-Nishimoto (7) (calcul II).

Enfin, il a été tenu compte de l'interaction des configurations singulets résultant de toutes les monoexcitations possibles du système π.

Le tableau suivant reproduit les résultats de chacun des calculs (énergies et forces d'oscillateur associées aux neuf premières transitions) ainsi que les données spectroscopiques correspondantes.

Si les calculs effectués traduisent l'allure générale du spectre d'absorption du styrène, les énergies expérimentales font cependant ressortir l'avantage, dans le cas présent, d'utiliser, pour l'évaluation des intégrales biélectroniques bicentriques, des formules à décroissance plus rapide que celle de Pariser et Parr [(8), (9)]. On retrouve, en particulier, un problème similaire à celui de la séparation théorique des deux premiers singulets excités du benzène (4) : dans le cas du styrène, pour une séparation expé-

Spectre d'absorption du styrène.

Calcul I.		Calcul II.		Expérience ([3]).	
ΔE (eV).	f (C. G. S.).	ΔE (eV).	f (C. G. S.).	ΔE (eV).	f (C. G. S.).
0,000	Référence	0,000	Référence	0,00	Référence
4,714	0	4,629	0	4,42	0,02
4,813	0,257	5,189	0,642	5,21	0,24
5,884	0,583	6,254	0,454	(6,20)	2,4
6,669	0,960	6,486	0,685	6,32	
7,203	0	6,564	0	(6,57)	
7,453	0,103	7,173	0	6,88	
7,862	0,241	7,522	0,385	7,60	
7,961	0	7,710	0,439		
8,167	0,172	8,194	0	–	–

rimentale de 0,8 eV, le calcul I laisse prévoir une différence d'énergie de 0,1 eV alors que le calcul II conduit à une séparation de 0,6 eV. Par contre, cette amélioration des énergies de transition semble s'effectuer au détriment des forces d'oscillateur théoriques.

(*) Séance du 10 février 1969.

([1]) R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
([2]) J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
([3]) K. KIMURA et S. NAGAKURA, *Theoret. Chim. Acta*, 3, 1965, p. 164.
([4]) C. LEIBOVICI, *Thèses*, Bordeaux, 1967.
([5]) J. HINZE et H. H. JAFFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.
([6]) R. PARISER, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 568.
([7]) N. MATAGA et K. NISHIMOTO, *Z. Physik. Chem.*, 13, 1957, p. 140.
([8]) C. LEIBOVICI, *Theoret. Chim. Acta*, 12, 1968, p. 34.
([9]) P. YVAN et O. CHALVET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1351.

(Laboratoires de Chimie physique,
Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
Centre de Recherches de Pau,
avenue du Président Pierre-Angot,
64-*Pau, Basses-Pyrénées.)*

STÉRÉOCHIMIE. — *Sur la configuration des complexes ternaires des ions* Ni(II) *tris*-2.2′-*dipyridyle et* Ni(II) *tris*-1.10-*phénantroline.* Note (*) de MM. **Jacques Bolard** et **François Plicque**, présentée par M. René Lucas.

Le signe positif de l'effet Cotton de la transition $^3A_{2g} \rightarrow {}^3E_a$ des complexes (—) [Ni(dipyridyle)$_3$]$^{++}$ et de (—) [Ni(phénantroline)$_3$]$^{++}$ permet de leur attribuer la configuration P(C_3).

La configuration absolue des complexes métalliques tris-2.2′-dipyridyle et tris-1.10-phénantroline a été déterminée par Hidaka et Douglas [1] et Mc Caffery, Mason et Norman [2] mais avec des résultats contradictoires. En particulier, les diastéréoisomères les moins solubles des deux complexes de Ni(II) obtenus à partir du potassium antimonyl (*d*) tartrate, ayant des courbes de dichroïsme circulaire inverses entre 250 et 600 nm, les premiers auteurs donnent la configuration M(C_3) à (—)[Ni(dip.)$_3$]$^{++}$ et P(C_3) à (+)[Ni(phén.)$_3$]$^{++}$ alors que les seconds attribuent à ces deux ions la même configuration M(C_3).

Nous donnons ici les dispersions rotatoires de ces deux complexes entre 600 et 900 nm, région inaccessible aux dichrographes utilisés par les auteurs précités. Dans cette région se trouve la bande due à la transition $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (champ octaédrique) qui se dédouble ici, dans un champ trigonal, en $^3A_1 \leftarrow {}^3A_2$ et $^3E \leftarrow {}^3A_2$; ces transitions sont toutes deux autorisées par dipôle magnétique et électrique : en effet, dans le groupe D_3 les moments de dipôles magnétiques et électriques se transforment selon A_2 et E qui correspondent aux symétries de ces deux transitions, puisque $\Gamma A_2 . \Gamma A_1 = \Gamma A_2$ et $\Gamma A_2 . \Gamma E = \Gamma E$. On démontre [3] que les forces rotationnelles des deux transitions sont telles que $R(A_2) + R(E) = 0$.

Dans tous les complexes ternaires, on retrouve ce dédoublement de la bande de plus grande longueur d'onde, et l'on admet [5] que des composés de même configuration ont des effets Cotton de même signe; encore faut-il être certain que l'on compare bien les transitions A_2 d'une part, et les transitions E d'autre part.

En fait, on a observé que d'une manière générale $R(E) > R(A_2)$ avec une seule exception à cette règle, dans (—)[Cr(mal.)$_3$]$^{---}$. Hall et Douglas [6] ont montré que (+)[Rh R(—) (*pn*)$_3$]$^{+++}$ suivait bien la règle générale.

En dispersion rotatoire, on n'observe qu'un effet Cotton, celui de la transition $E \leftarrow A_2$, dont la force rotationnelle est la plus forte; si bien que l'on peut [4] attribuer la même configuration aux composés dont l'effet Cotton est de même signe.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

(—)[Ni(dip.)$_3$]Cl_2, 6H_2O et (—)[Ni(phén.)$_3$]$(ClO_4)_2$, 3H_2O ont été préparés et résolus selon la méthode de Dwyer et Gyarfas (7). Les courbes de dispersion rotatoire ont été obtenues sur un spectropolarimètre construit par l'un de nous. Pour (—)[Ni(dip.)$_3$]$^{++}$, les mesures ont été faites dans un mélange eau-éthanol à 50 % et extrapolées au temps $t = 0$ de dissolution, pour tenir compte de la racémisation. (—)[Ni(phén.)$_3$]$^{++}$ était dissous dans l'acétone.

Les deux courbes sont semblables et donnent un *effet Cotton positif vers* 800 nm.

Les mesures pour (—)[Ni(dip.)$_3$]$^{++}$ sont données dans le tableau.

TABLEAU.

λ (nm).	—[α].	λ (nm).	—[α].
600	4 130	770	2 300
620	3 900	780	2 050
640	3 680	790	1 800
660	3 530	800	1 600
670	3 450	810	1 400
680	3 400	820	1 300
690	3 400	830	1 250
700	3 325	840	1 200
710	3 250	850	1 175
720	3 175	860	1 100
730	3 000	870	950
740	2 930	880	875
750	2 775	890	750
760	2 650	900	700

INTERPRÉTATION. — Si l'on se fonde uniquement sur l'effet Cotton vers 800 nm, on en déduit que (—)[Ni(dip.)$_3$]$^{++}$ et (—)[Ni(phén.)$_3$]$^{++}$ ont la même configuration, ce qu'indiquent aussi les faibles dichroïsmes circulaires vers 500 nm correspondant aux bandes *d-d* interdites par dipôle magnétique.

En comparant ensuite les signes des effets Cotton des bandes *d-d* de plus grande longueur d'onde ou bien des bandes *p* de l'orthophénantroline dans les complexes, on peut attribuer la même configuration P(C_3) à (—)[Ni(phén.)$_3$]$^{++}$ et (+)[Fe(phén.)$_3$]$^{++}$ celle de ce dernier ayant été déterminée aux rayons X (8).

Nous voyons que nos conclusions sont inverses de celles de Hidaka et Douglas, parce que ceux-ci avaient adopté la configuration M(C_3) pour (—)[Ru(phén.)$_3$]$^{++}$, proposée par Mc Caffery et Mason (9) mais qui ne fut pas retenue par la suite (2). D'autre part, la configuration proposée ici pour (—)[Ni(dip.)$_3$]$^{++}$ ne s'accorde pas avec celle de Mc Caffery, Mason et Norman (2), parce que nous supposons que le dédoublement des niveaux des bandes *p* de l'orthophénantroline et du dipyridyle dans

le complexe ternaire s'effectue de la même manière, par couplage des trois transitions, la bande A_2 étant celle de plus basse fréquence. Dans les articles initiaux de Mc Caffery et coll. [(3), (9)] ce dédoublement étant dû à la liaison métal (orbitale *d*)-ligande (orbitale π), la théorie d'Orgel (10) amenait à croiser les niveaux A_2 et E selon que le ligande était le dipyridyle ou l'orthophénantroline. Par la suite, ces auteurs paraissent avoir accordé plus d'importance à la théorie du couplage pour expliquer le spectre de $[Co(phén.)_3]^{+++}$ (11), de $[Si(acétonylacétonate)_3]^{+}$ (12) et de $[As(catéchyl)_3]^{+}$ (13). Quant à la règle de solubilité, on peut penser, comme Hidaka et Douglas, qu'elle s'applique pour relier, séparément, les configurations des complexes que forment divers métaux avec l'orthophénantroline et ceux qu'ils forment avec le dipyridyle.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) J. Hidaka et B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1180.
(2) A. J. Mc Caffery, S. F. Mason et B. J. Norman, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 259.
(3) H. Poulet, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 584.
(4) J. P. Mathieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1936, p. 463.
(5) A. J. Mc Caffery, S. F. Mason et R. E. Ballard, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2883.
(6) S. K. Hall et B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 533.
(7) F. P. Dwyer et E. C. Gyarfas, *J. Proc. Roy. Soc.*, 85, 1951, p. 135.
(8) D. H. Templeton, A. Zalkin et T. Ueki, *Acta Cryst.*, 21 A, 1966, p. 154.
(9) A. J. Mc Caffery et S. F. Mason, *Proc. Chim. Soc.*, 1963, p. 211.
(10) Orgel, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3683.
(11) S. F. Mason et B. J. Norman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3, 1967, p. 285.
(12) E. Larsen, S. F. Mason et G. H. Searle, *Acta Chim. Scand.*, 20, 1966, p. 191.
(13) J. Mason et S. F. Mason, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 1919.

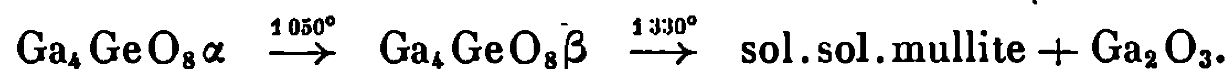
*(Département de Recherches physiques
de la Faculté des Sciences,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 71,
9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* GeO_2-Ga_2O_3. *Comparaison avec les systèmes* GeO_2-Al_2O_3 *et* GeO_2-Fe_2O_3. Note (*) de Mme **Monique Perez y Jorba** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système GeO_2-Ga_2O_3 fait apparaître l'existence de quatre phases intermédiaires : $Ga_4Ge_3O_{12}$, Ga_2GeO_5, Ga_4GeO_8 qui présente une transformation allotropique, et une solution solide de type mullite. Le composé Ga_4GeO_8 possède aussi une forme métastable hexagonale appartenant au groupe $P6_3mc$ isomorphe de Fe_4GeO_8 également métastable.

Dans plusieurs publications précédentes [(1), (2), (3)] nous avons étudié les systèmes formés par l'oxyde de germanium avec l'alumine et l'oxyde Fe_2O_3. Nous avons mis en évidence plusieurs phases nouvelles $A_2^{3+}Ge_2O_7$ ($A^{3+} = Al$), $A_2^{3+}GeO_5$ type cyanite ($A^{3+} = Al$, Fe), $A_4^{3+}GeO_8$ ($A^{3+} = Fe$) et une solution solide de type mullite dans le système Al_2O_3-GeO_2. Nous nous sommes proposé de compléter cette étude par celle du système GeO_2-Ga_2O_3 (*figure*).

1° En dessous de 1000°C apparaît le premier composé nouveau du système contenant 66,6 moles % de Ga_2O_3 : Ga_4GeO_8. Ce composé rigoureusement stœchiométrique présente une transformation allotropique à 1050°C. La forme de haute température $Ga_4GeO_8\beta$ se décompose à 1330°C en oxyde Ga_2O_3 et une seconde phase intermédiaire du système de type mullite,



$$Ga_4GeO_8\alpha \xrightarrow{1050^\circ} Ga_4GeO_8\beta \xrightarrow{1330^\circ} \text{sol.sol.mullite} + Ga_2O_3.$$

Un composé de même formule, Fe_4GeO_8 avait été mis en évidence dans le système Fe_2O_3-GeO_2. Cependant il ne présente aucune analogie de structure avec l'une ou l'autre forme de Ga_4GeO_8.

Il n'existe pas de composé Al_4GeO_8 stable dans le système Al_2O_3-GeO_2. Cependant par coprécipitation et cristallisation à 1000°C nous avons obtenu une phase métastable isomorphe de $Ga_4GeO_8\beta$.

2° Au-dessus de 1000°C se forme une deuxième phase nouvelle de composition voisine de $Ga_4Ge_3O_{12}$ (40 moles % Ga_2O_3). Son domaine de stabilité en température est fort réduit (1000-1100°C), ce qui explique l'extrême difficulté d'obtenir ce composé pur. Ce composé est stœchiométrique. Nous ne pouvons actuellement proposer une interprétation de sa structure.

Aucune phase analogue n'a pu être préparée dans les autres systèmes.

3° A 1080°C se forme le composé Ga_2GeO_5 de structure andalousite se rattachant aux silicates d'aluminium déjà signalé par Muller-Hesse (4). Il est stable de 1080 à 1300°C. La structure orthorhombique appartient au groupe $Pnnm$ (5). Les paramètres sont les suivants :

$$a = 8,119 \text{ Å}, \quad b = 8,276 \text{ Å}, \quad c = 5,824 \text{ Å}.$$

Le composé Ga_2GeO_5 type andalousite est stœchiométrique.

4° Enfin à 1300°C apparaît une phase de type mullite analogue à celle déjà rencontrée dans le système Al_2O_3-GeO_2. Son domaine d'homogénéité est extrêmement réduit (solubilité de l'oxyde de gallium inférieure à 2 moles %, solubilité de l'oxyde de germanium nulle). La structure de la mullite est orthorhombique et appartient au groupe P*bam* (6).

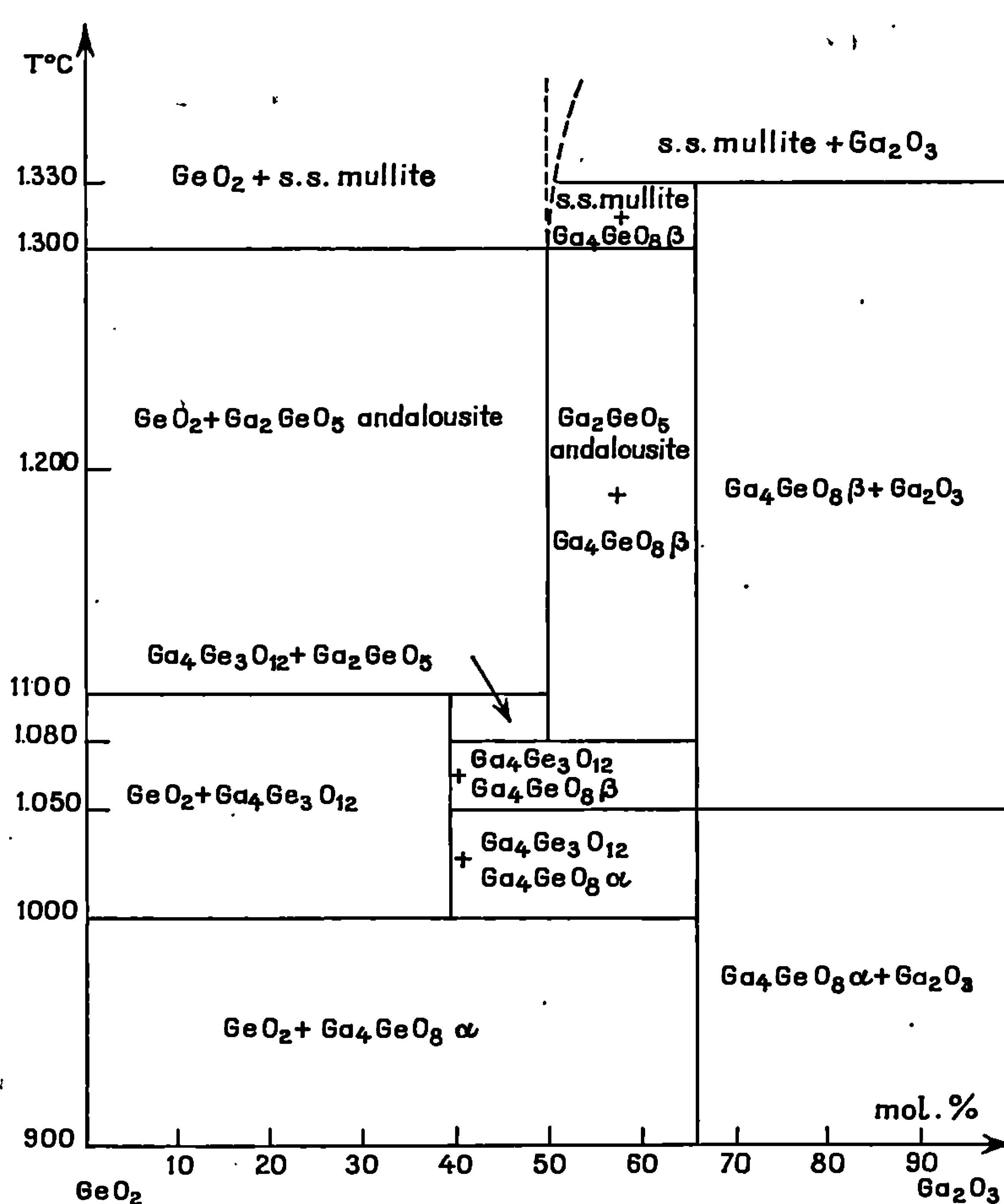


Diagramme d'équilibre du système GeO_2-Ga_2O_3.

A la composition Ga_2GeO_5 les paramètres sont les suivants :

$$a = 7,881 \text{ Å}, \quad b = 8,157 \text{ Å}, \quad c = 3,014 \text{ Å}.$$

D'autre part, par cristallisation à 910°C d'un coprécipité de composition $2Ga_2O_3.GeO_2$ nous avons pu préparer une forme métastable du composé Ga_4GeO_8. Nous avons pu interpréter le diagramme de ce composé à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres : $a = 5,728$ Å, $c = 9,195$ Å. Une phase métastable analogue a pu être préparée dans le système $Fe_2O_3 - GeO_2$ ($a = 5,794$ Å, $c = 9,351$ Å).

Les phases Ga_4GeO_8 et Fe_4GeO_8 ainsi observées sont isomorphes d'une série de composés de formule générale $A_2^{II}Mo_3^{IV}O_8$. La structure du

composé $Zn_2Mo_3O_8$ hexagonal groupe $P6_3mc$ [7] est constituée d'un réseau double hexagonal compact d'oxygène; les couches d'oxygène ainsi formées sont séparées par des couches alternées de zinc et de molybdène. Les atomes de molybdène sont en positions octaédriques. La moitié des atomes de zinc est en position octaédrique alors que l'autre moitié est en position tétraédrique. On peut supposer que dans les composés $A_4^{3+}GeO_8$ la répartition est la suivante :

Tétraèdre.	Octaèdre.	Octaèdre.	
Zn_I	Zn_{II}	Mo_3	O_8
Ge	Ga	Ga_3	O_8
Ge	Fe	Fe_3	O_8

On remarque l'absence dans le diagramme GeO_2-Ga_2O_3 de phase type cyanite (coordination de $A^{3+}= 6$) existant dans les systèmes GeO_2-Al_2O_3, GeO_2-Fe_2O_3 et dans les solutions solides $(Al, Fe)_2GeO_5$. Les composés à base de gallium que nous avons préparés, dont la structure est connue, et dans lesquels, l'ion Ga^{3+} est uniquement hexacoordiné n'existent qu'à l'état métastable.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 275.
(2) M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3417.
(3) M. Perez y Jorba, *Silicates industriels*, n° 1, 1968, p. 1-7.
(4) G. Gelsdorf et H. Muller-Hesse, *Sprechsaal für Keramik*, 10, 1962, p. 289-291.
(5) C. W. Burnham et M. J. Buerger, *Z. Kristallographie*, 115, n°s 3-4, 1961, p. 270-290.
(6) R. Sadanaga, M. Tokonami et Y. Takeuchi, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 65-68.
(7) G. B. Ansell et L. Katz, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 482.

*(Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide,
Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des oxyfluorures de cérium.* Note (*) de MM. **Jean Pannetier** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyfluorure cubique CeOF a été préparé par réaction à 900°C pendant 6 jours en tube scellé de nickel du mélange $Ce + 3\,CeO_2 + 2\,CeF_3$ CeOF cristallise dans le système cubique faces centrées type fluorine sans surstructure. Les solutions solides fluorine $CeOF\text{-}CeO_2$ et $CeOF\text{-}CeF_3$ ont été étudiées à 1150 et 1000°C.

Les deux seules méthodes de préparation de CeOF que donne la littérature sont :

— celle de Finkelnburg et Stein ([1]) qui portent un mélange $CeO_2 + CeF_3$ à 3 000°C pendant 5 à 30 mn dans le cratère d'un arc électrique : le composé obtenu est à structure fluorine de paramètre a variant de 5,66 à 5,73 Å;

— celle de Popov et Knudson [([2]), ([3])] qui utilisent la pyrohydrolyse de CeF_3 sous courant d'ammoniac ou d'hydrogène humide. Leur composé est fluorine de paramètre $a = 5{,}703 \pm 0{,}001$ Å, mais l'analyse de leur produit donne la composition $CeO_{1,14}F_{0,88}$.

Plus récemment, Besse ([4]) a préparé CeOF par la réaction $Ce_2O_3 + CeF_3$; il propose une maille rhomboédrique : $a_{hex} = 4{,}010$ Å, $c_{hex} = 20{,}05$ Å (soit $a_{rh} = 7{,}075$ Å, $\alpha = 33°$).

Les résultats concernant CeOF étant assez divergents et les méthodes de préparation mal définies, nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation de CeOF analogue à celle utilisée pour la synthèse de ThOF ([5]). Le mélange $Ce + 2\,CeF_3 + 3\,CeO_2$ est chauffé à 900°C sous argon en tube scellé de nickel. Les copeaux de cérium utilisés se désagrègent après un premier chauffage de 3 jours; après rebroyage, le mélange est reporté à 900°C pendant 3 jours puis trempé. Toutes les manipulations sont effectuées en boîte à argon. On obtient un composé gris violet très foncé.

L'analyse radiocristallographique au compteur proportionnel nous a montré (*fig.* 1) que CeOF présente une structure fluorine sans surstructure correspondant à une répartition désordonnée des oxygène et des fluor.

Le paramètre de la maille est $a = 5{,}697 \pm 0{,}003$ Å. Nous donnons dans le tableau suivant les distances réticulaires observées :

h k l.	$d_{calc.}$	$d_{exp.}$	I.
1 1 1	3,289	3,294	100
2 0 0	2,848	2,850	30
2 2 0	2,014	2,013	50
3 1 1	1,717	1,717	30
2 2 2	1,644	1,643	9
4 0 0	1,424	1,424	9
3 3 1	1,307	1,307	9
4 2 0	1,274	1,274	8
4 2 2	1,163	1,163	10

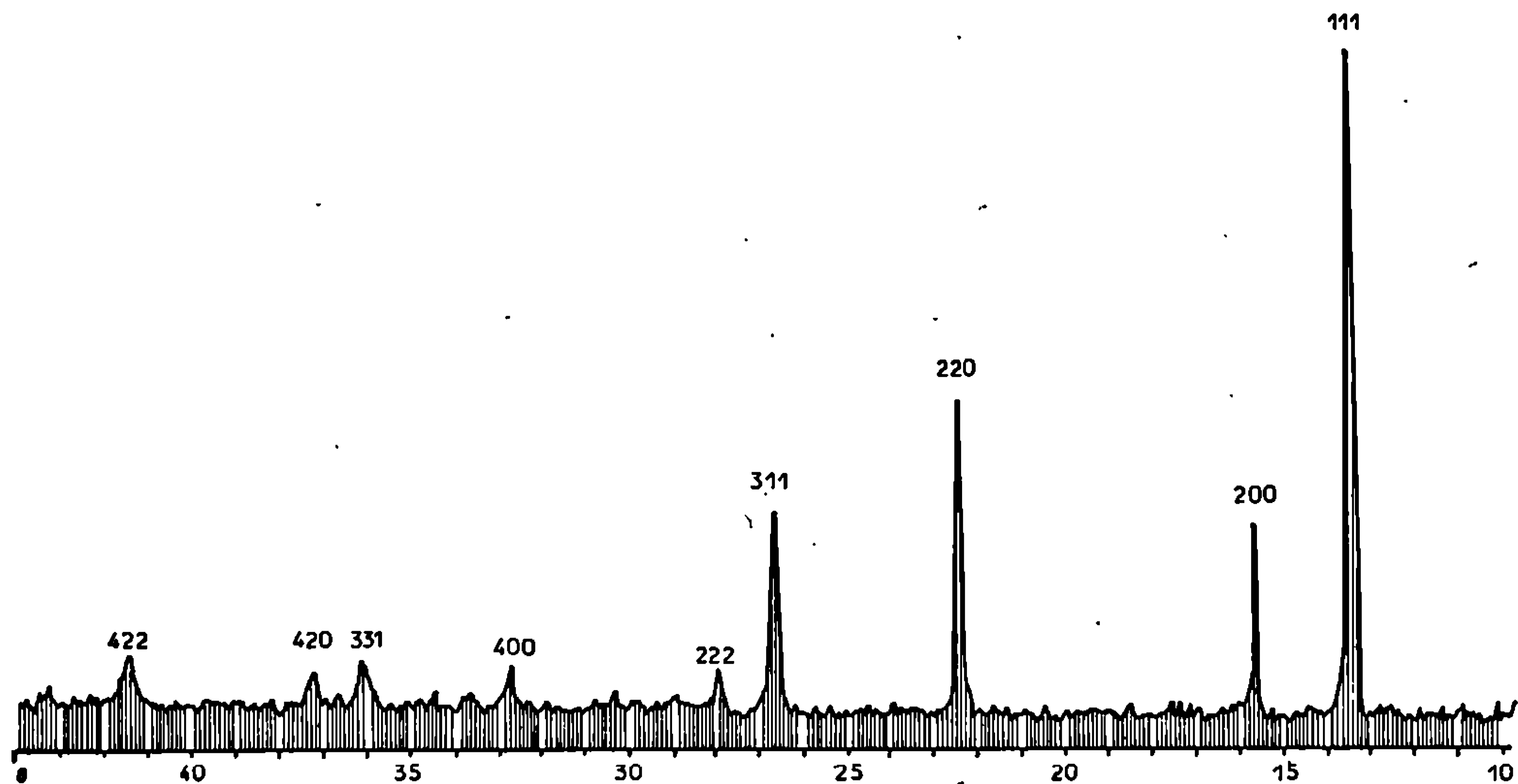


Fig. 1.

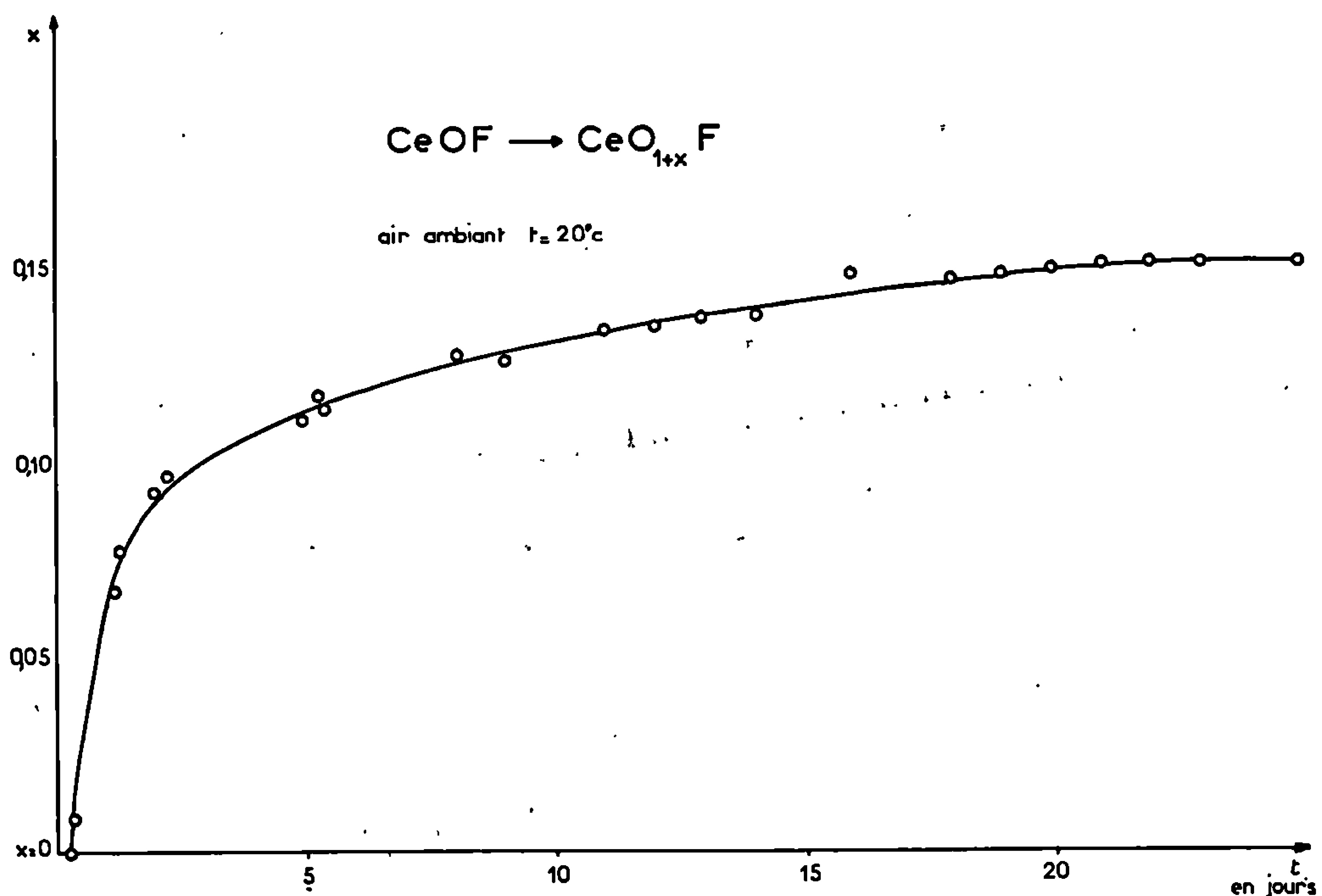


Fig. 2.

Des recuits de plusieurs jours effectués à diverses températures ne nous ont pas permis de mettre en évidence une structure ordonnée.

Dosages. — Après attaque alcaline oxydante en creuset de platine, le cérium est dosé à l'état de CeO_2, les ions F^- restant dans la solution sont dosés par ionométrie. Le degré d'oxydation du cérium est vérifié après attaque sulfurique de CeOF en présence d'un excès de sel de Mohr

et dosage en retour de l'excès par $KMnO_4$. Les analyses montrent que le composé obtenu est un composé du cérium III et que le rapport Ce/F est égal à $1 \pm 0{,}01$.

L'oxyfluorure de cérium n'est pas stable à l'air (*fig.* 2) : il absorbe l'oxygène et conduit à des phases $CeO_{1+x}F$. A 20°C, l'absorption d'oxygène se poursuit jusqu'à la valeur $x = 0{,}15$. L'analyse thermogravimétrique sous oxygène montre deux paliers (*fig.* 3) : le premier correspond à la

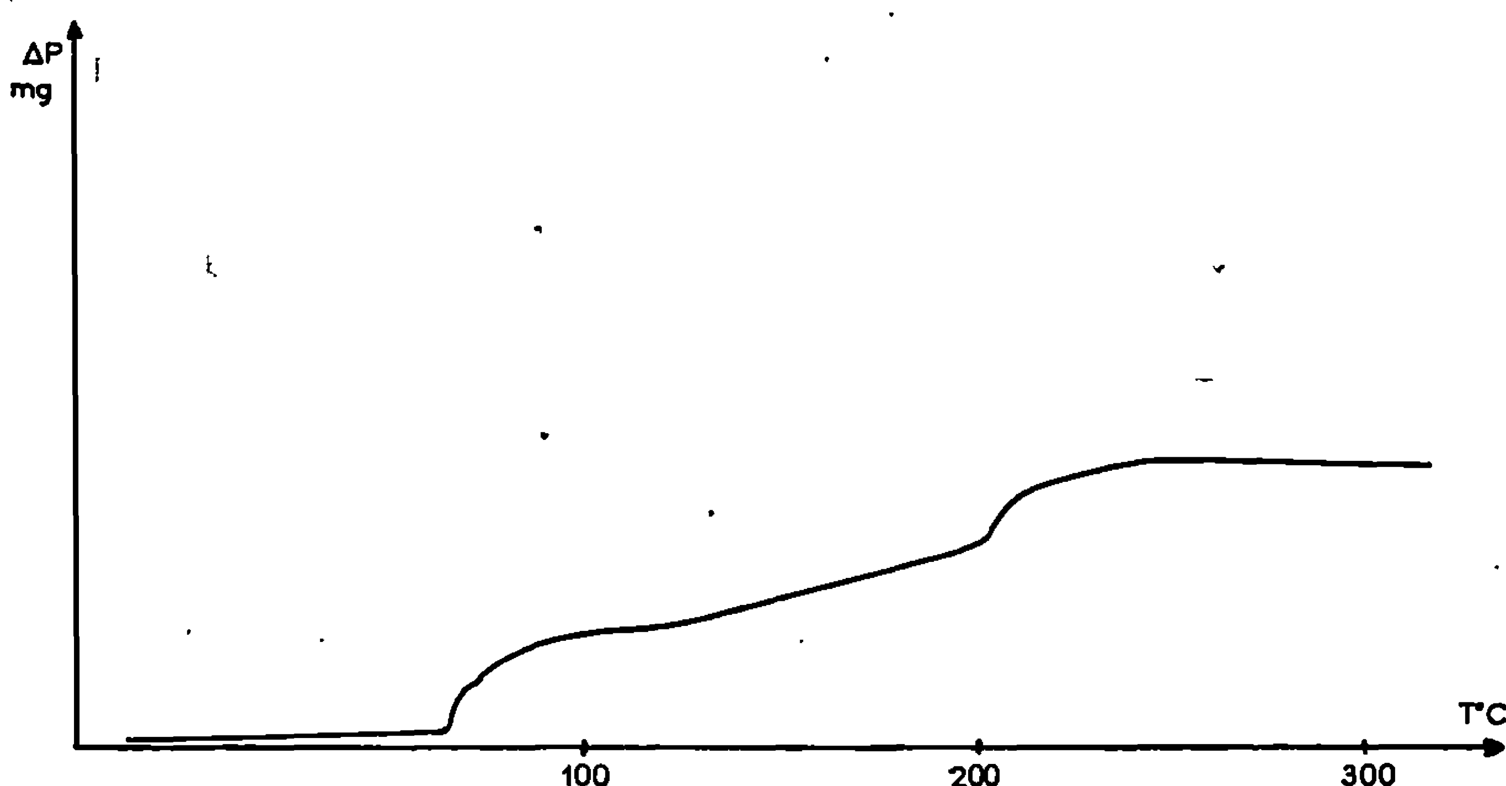


Fig. 3.

phase $CeO_{1.15}F$ déjà obtenu à l'air à 20°C; pour une température inférieure à 100°C, la réaction ne dépasse pas ce stade. Le second palier correspond à la composition globale $CeO_{1,33}F$, mais l'analyse radiocristallographique montre un mélange diphasique $CeO_2 + CeF_3$ ($3\,CeO_{1.33}F \rightarrow 2\,CeO_2 + CeF_3$). Au-dessus de 200°C, ces phases libèrent du fluor et conduisent à CeO_2. Le diagramme de rayons X des phases $CeO_{1+x}F$ présente des raies larges et mal définies, ce qui laisse supposer une légère déformation de la maille. Pour $x = 0{,}145$, nous avons indexé la maille en fluorine avec $a = 5{,}66$ Å.

Les deux composés CeOF ($a = 5{,}697$ Å) et CeO_2 ($a = 5{,}411$ Å) présentant tous deux une structure fluorine, nous avons envisagé la possibilité d'une solution solide continue entre CeO_2 et CeOF. L'étude, effectuée à 1150°C nous a montré qu'il n'existe qu'une zone étroite de solution solide, de CeOF à $CeO_{1,1}F_{0,0}$.

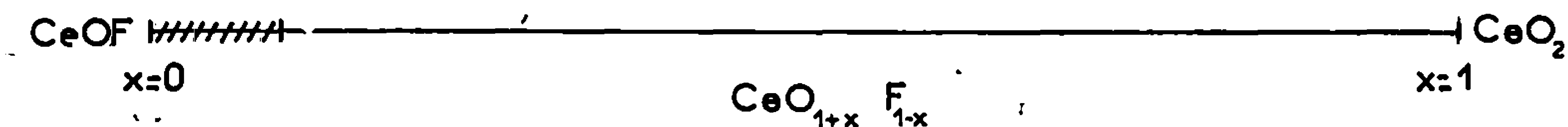


Fig. 4.

Au-delà de cette composition ($x > 0{,}1$), nous avons toujours observé un mélange diphasique $CeO_2 + CeO_{1,1}F_{0,0}$. Cette absence de solution solide continue entre CeOF et CeO_2 peut s'expliquer par la différence de rayon

ionique entre Ce^{3+} (1,034 Å) et Ce^{4+} (0,92 Å), contrairement à ce qui a lieu pour le système $ThOF-ThO_2$ (Th^{3+} : 1,08 Å, Th^{4+} : 1,02 Å).

Le paramètre de la phase $CeO_{1,1}F_{0,9}$ est un peu inférieur à celui de CeOF ($a = 5,68$ Å), ce qui s'explique par l'introduction dans le réseau d'ions Ce^{4+} plus petits que les ions Ce^{3+}.

Nous avons également entrepris l'étude du système $CeOF-CeF_3$ à 1000°C. Le domaine de solution solide est ici plus étendu que dans le cas du système $CeOF-CeO_2$.

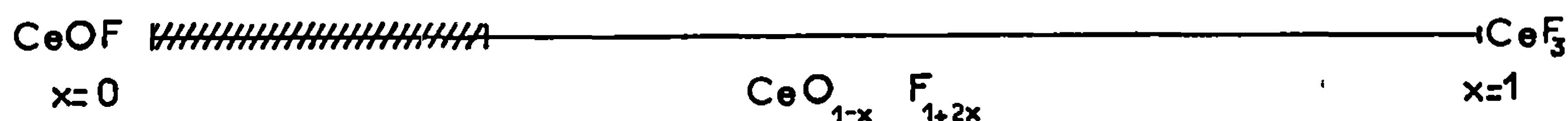


Fig. 5.

Ces phases ont une structure fluorine à déformation tétragonale analogue à la variété tétragonale de LaOF mise en évidence par Zachariasen [6]. Ceci se traduit par le dédoublement de certaines raies de la fluorine (200, 220, 311) et par l'apparition de raies de surstructure. La phase limite $x = 0,25$ a pour paramètres $a = 4,08$ Å, $c = 5,74$ Å. Au-delà de cette composition, nous avons toujours observé un mélange diphasique $CeO_{0,75}F_{1,50} + CeF_3$.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) W. FINKELNBURG et A. STEIN, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1296.
(2) A. L POPOV et G. E. KNUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3921.
(3) N. C. BAENZIGER, J. R. HOLDEN, G. E. KNUDSON et A. I. POPOV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4734.
(4) J. P. BESSE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1968, p. 3095.
(5) J. LUCAS et J. P. RANNOU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1056.
(6) W. H. ZACHARIASEN, *Acia Cryst.*, 4, 1951, p. 231.

(Laboratoire de Chimie minérale D, Équipe associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence et étude cristallographique du composé d'addition :* As_2O_3, SO_3. Note (*) de MM. **René Mercier**, **François Théobald** et **Jean Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

Le composé défini As_2O_3, SO_3 a pu être obtenu par de nombreuses méthodes et son individualité mise en évidence par la reproductibilité des diffractogrammes de rayons X correspondants. L'isolement de monocristaux a permis de déterminer les paramètres de la maille. La stabilité thermique de ce composé est remarquable.

Au cours du siècle dernier, Weber [1], puis Adie [2] ont signalé l'existence de nombreuses combinaisons du type As_2O_3, n-SO_3. Malgré quelques études partielles dues en particulier à Oddo [3] et à Bernard [4], il ne semble pas que ces composés aient fait l'objet d'études systématiques récentes, tant en ce qui concerne leur existence que leur structure. Nous nous sommes proposé de reprendre d'abord les recherches de Weber qui, par distillation de solutions de As_2O_3 dans SO_3, prétendait avoir obtenu deux composés définis de formules respectives As_2O_3, 6 SO_3 et As_2O_3, 3 SO_3.

La technique utilisée est la suivante : le tube laboratoire a la forme d'un tube en U renversé. Dans l'une des branches, se trouve la solution de As_2O_3 dans SO_3 maintenue à une température T_1 supérieure à la température critique de démixtion [5]; l'autre branche, où se condense l'anhydride sulfurique pur, joue le rôle d'une paroi froide maintenue à une température T_2. Cette température T_2 impose une tension de vapeur en SO_3

TABLEAU.

d(Å).	I.	*h k l*.	*d*(Å).	I.	*h k l*.
5,77	F	0 2 0	2,21	f	2 2 0
4,79	TF	1 0 0	2,16	m	0 2 2
4,32	F	0 1 1	2,80	f	1 5 0 1 0 2
3,685	m	1 2 0			
3,625	F	0 2 1	2,07	f	0 5 1
3,34	m	1 0 1	2,06	f	1 1 2
3,21	TF	1 1 1	2,035	tf	2 3 0
3,00	F	1 3 0	1,99	f	0 3 2 2 2 1
2,885	F	0 4 0 1 2 1			
			1,925	f	0 6 0
2,52	m	1 3 1	1,89	f	1 5 1
2,47	f	1 4 0	1,84	m	1 3 2 2 4 0
2,45	m	0 4 1			
2,395	f	2 0 0	1,715	m	2 4 1
2,34	f	2 1 0	1,66	m	2 5 0
2,33	f	0 0 2	1,605	f	2 2 2
2,28	f	0 1 2	1,595	m	3 0 0

déterminée dans le tube; ainsi, si T_2 est égale à 20°, cette pression de vapeur est de 200 mm de mercure (6).

De multiples essais ont été réalisés pour des températures T_1 variant de 60 à 250°. Quelle que soit la durée de ces essais, il n'a jamais été possible d'obtenir de composés définis sous une tension de vapeur de 200 mm de mercure. On obtient des mélanges complexes dont la teneur en SO_3 décroît en fonction inverse de la température T_1. Les analyses chimiques et la comparaison des diffractogrammes de rayons X suggèrent toutefois l'existence d'au moins trois composés définis : les deux premiers corres-

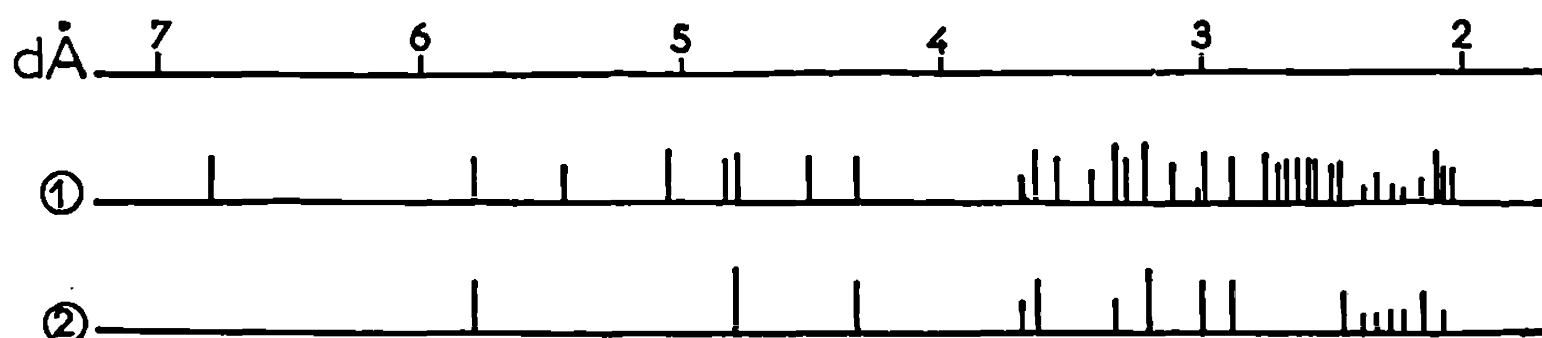


Fig. 1.

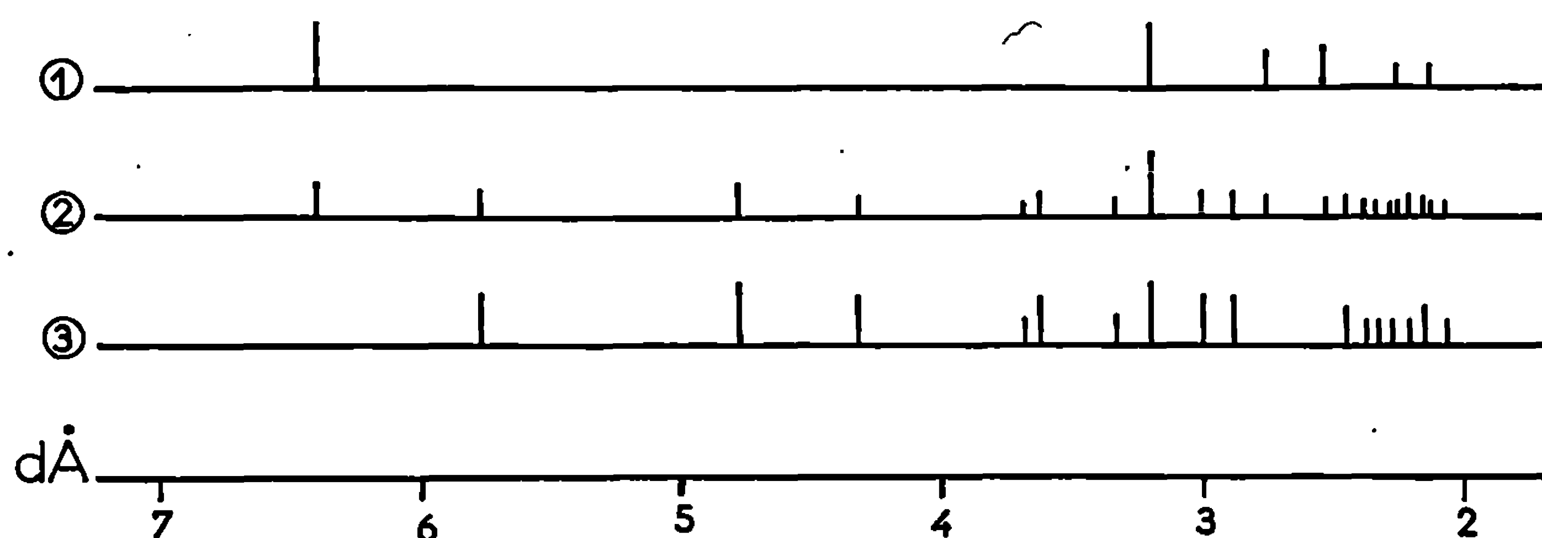


Fig. 2.

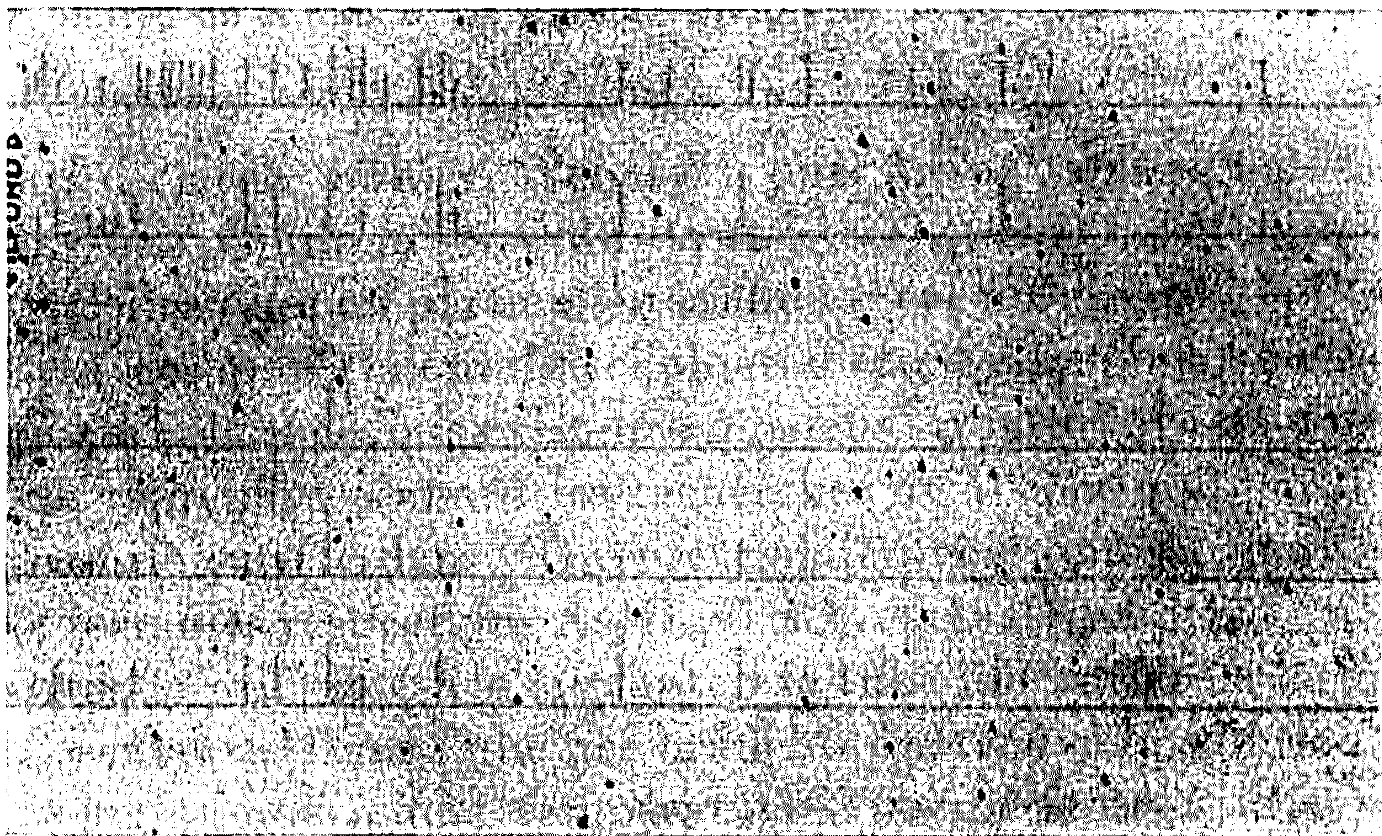
1. As_2O_3 cubique.
2. As_2O_3, 0,55 SO_3.
3. As_2O_3, SO_3 orthorhombique.

pondant sans doute à ceux signalés par Weber, le troisième, qui fait l'objet de la suite de cette étude, répond vraisemblablement à la formule As_2O_3, SO_3.

En modifiant convenablement les conditions opératoires, c'est-à-dire en opérant sous une pression de SO_3 de 1 mm de mercure à une température T_1 de 100° pendant 12 h, il est effectivement possible d'obtenir un produit solide dont la composition chimique est très voisine de As_2O_3, SO_3 et dont le diffractogramme est reproductible; ce dernier présente un nombre de raies très réduit par rapport aux diffractogrammes des mélanges évoqués précédemment (*fig.* 1, le spectre 1 est celui d'un produit obtenu à 200° sous 200 mm de mercure; le spectre 2 est celui de As_2O_3, SO_3 obtenu à 100° sous 1 mm de mercure). Ces observations sont confirmées par l'étude

de la décomposition thermique, à 100° sous 1 mm de mercure, d'un substrat de composition voisine de As_2O_3, 3 SO_3 en thermobalance Mac Bain. On observe une dissociation rapide qui aboutit au bout de 1 h à un palier de très grande durée correspondant à la formation du composé As_2O_3, SO_3.

La remarquable stabilité thermique de ce corps nous a suggéré de le préparer à température plus élevée par action directe de SO_3 gazeux maintenu à une pression de 1 atm sur As_2O_3 sublimé porté à des températures variant de 250 à 400°. Selon la température de réaction, la poudre obtenue voit sa composition varier entre As_2O_3, 0,55 SO_3 et As_2O_3, SO_3.



Les diffractogrammes de rayons X correspondant aux substrats non stœchiométriques (*fig.* 2, spectre 2) résultent de la superposition des deux spectres : l'un étant celui de As_2O_3 cubique ou arsénolite (*fig.* 2, spectre 1), l'autre pouvant être attribué sans ambiguïté au produit As_2O_3, SO_3 (*fig.* 2, spectre 3). Ce fait écarte la possibilité de formation de composés intermédiaires. La phase As_2O_3, SO_3 est obtenue à l'état pur pour des températures voisines de 350°.

Afin de préciser la structure de As_2O_3, SO_3, nous avons alors cherché à préparer des monocristaux de ce corps, ce que les méthodes précédentes ne permettaient pas de faire. Nous y sommes parvenus en utilisant une technique assez voisine de celle qu'avait employée Adie ([2]). Une solution saturée de As_2O_3 dans divers oléums, de compositions comprises entre 0 et 20 % de SO_3 libre, est chauffée en tube scellé à 150°. On obtient au refroidissement des cristaux incolores de longueur voisine de 2 mm et dont la composition chimique varie entre As_2O_3, 1,1 SO_3 et As_2O_3, 1,2 SO_3. Ce léger excès de SO_3 par rapport à la stœchiométrie doit être dû à du SO_3 de mouillage. Le cristal est introduit, sous boîte à gants, dans un tube de

Lindemann de telle sorte que son petit axe *c* coïncide sensiblement avec l'axe du tube; il est orienté de façon précise par les méthodes du cristal tournant et oscillant. Les différentes strates *h*, *k*, *l* ($l = 0, 1, 2$) sont ensuite analysées en chambre de Weissenberg ($2\pi R = 180$ mm). La photo reproduit le cliché de Weissenberg de la strate *h k* 0. L'étude des diagrammes de diffraction obtenus montre que la maille est orthorhombique (presque quadratique) et définie par les paramètres :

$$a = 4{,}79\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å}, \quad b = 11{,}54\ \text{Å} \pm 0{,}03\ \text{Å}, \quad c = 4{,}66\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

La seule condition de diffraction particulière semble être : $00l$ ($l = 2n$); le groupe spatial du composé As_2O_3, SO_3 serait alors D_2^2. La connaissance de cette maille permet d'indexer facilement les raies des diffractogrammes de poudres obtenus par les méthodes précédentes.

Une autre voie d'accès intéressante semble être l'utilisation de SO_2 liquide comme milieu réactionnel. La possibilité de partir de solutions homogènes, la facilité avec laquelle SO_2 peut être éliminé et le fait que SO_3 n'existe en solution suffisamment diluée que sous forme monomère ([7]) permet d'espérer isoler aisément des phases solides du type envisagé. Quoique l'étude systématique de ce système ternaire soit loin d'être terminée, il nous a cependant été possible d'identifier par diffraction aux rayons X le composé As_2O_3, SO_3.

Une étude structurale plus détaillée de ce corps, faisant intervenir la spectrométrie infrarouge et la diffractométrie rayons X est actuellement en cours.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

([1]) R. Weber, *Ber.*, 19, 1886, p. 3185.
([2]) R. H. Adie, *J. Chem. Soc.*, 55, 1889, p. 157.
([3]) G. Oddo et A. Casalino, *Gazz. Chim. Ital.*, 57, 1927, p. 40.
([4]) J. L. Bernard, *Thèse*, Paris, 1957.
([5]) R. Mercier et J. Bernard, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 421.
([6]) F. D. Miles, H. Niblock et G. L. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 345.
([7]) R. Mercier et J. Bernard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1674.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand*, 25-*Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique de monohydrates de trithiocarbonates alcalins.* Note (*) de MM. **Étienne Philippot**, **Michel Ribes** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les monohydrates des trithiocarbonates de potassium, rubidium et césium cristallisent dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1$ ou $P\,2_1/m$ avec quatre motifs par maille. Les paramètres des mailles sont déterminés.

Les trithiocarbonates anhydres ont été préparés suivant la méthode mise au point au laboratoire [(1), (2)]. Les monocristaux des hydrates sont formés par addition d'éther éthylique anhydre à une solution aqueuse saturée de ces trithiocarbonates. On constate alors un développement rapide d'aiguilles monocristallines. Les monocristaux, déliquescents à l'air, sont protégés dans des tubes de Lindemann.

L'étude radiocristallographique des monocristaux a été conduite à l'aide d'un rétigraphe de Rimsky et d'une chambre de cristal tournant. Nous avons pu ainsi déterminer une valeur approchée des paramètres *a*, *b* et *c*; par contre, l'angle β voisin de 90° et non situé dans le plan des rétigrammes n'a pu être précisé par cette méthode.

La difficulté a été contournée à l'aide des spectres Debye-Scherrer de ces monohydrates. Nous avons tout d'abord calculé, à l'aide d'un programme de calcul sur ordinateur « I. B. M. 360 » utilisé au laboratoire, la

TABLEAU I. — K_2CS_3, $1\,H_2O$.

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	*h k l.*
20.....	5,9724	5,9842	0 1 1
20.....	5,2789	5,2867	1 2 0
10.....	5,1097	5,1150	0 2 1
15.....	4,3475	4,3462	1 3 0
10.....	4,2913	4,2901	1 1 1
–	3,6986	3,6993	$\bar{1}$ 3 1
60.....	3,5475	3,5487	0 4 1
–	3,4927	3,4966	1 3 1
10.....	3,2995	3,3035	2 1 0
55.....	3,1356	{ 3,1403	{ 0 1 2
		{ 3,1322	{ 2 2 0
40.....	3,0475	{ 3,0512	{ $\bar{2}$ 1 1
		{ 3,0450	{ 1 5 0
100.....	2,9916	2,9921	0 2 2
–	2,9134	2,9147	$\bar{2}$ 2 1
70.....	2,8437	2,8449	0 6 0
–	2,8262	2,8280	$\bar{1}$ 2 2
–	2,7927	2,7952	$\bar{1}$ 5 1
20.....	2,7208	2,7202	2 2 1
15.....	2,7080	2,7046	1 5 1
10.....	2,6488	2,6494	1 2 2
20.....	2,6096	2,5990	0 6 1
30.....	2,5600	{ 2,5624	{ 2 3 1
		{ 2,5575	{ 0 4 2
25.....	2,5074	2,5087	$\bar{2}$ 4 1
–	2,4569	2,4563	$\bar{1}$ 6 1
50.....	2,4345	2,4354	$\bar{2}$ 0 2
20.....	2,1710	2,1709	3 2 0
25.....	2,0655	{ 2,0665	{ 0 2 3
		{ 2,0650	{ 2 3 2
10.....	2,0221	{ 2,0238	{ 0 8 1
		{ 2,0204	{ 2 6 1
10.....	1,4230	1,4225	0 12 0

TABLEAU II. — Rb_2CS_3, $1 H_2O$.

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.	I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.
10.....	7,4305	7,4366	0 1 1	40.....	3,0125	3,0113	0 3 2
—	5,7305	5,7390	0 2 0	10.....	2,9311	2,9323	2 2 0
—	5,1475	5,1473	$\bar{1}$ 1 1	60.....	2,8719	2,8703 2,8695	1 0 3 0 4 0
25.....	4,0635	4,0651	$\bar{1}$ 2 1	65.....	2,8523	2,8496	$\bar{2}$ 2 1
15.....	3,9430	3,9479	1 2 1	55.....	2,7533	2,7530	0 4 1
10.....	3,8531	3,8520	$\bar{1}$ 1 2	20.....	2,4766	2,4737	0 4 2
70.....	3,7211	3,7183	0 2 2	10.....	2,3783	2,3768	$\bar{2}$ 1 3
15.....	3,6566	3,6591	1 1 2	50.....	2,2460	2,2461	0 2 4
30.....	3,5643	3,5622	0 3 1	10.....	2,1227	2,1247 2,1240	2 4 1 2 2 3
10.....	3,4112	3,4112	2 0 0	10.....	2,0577	2,0577	0 3 4
30.....	3,2780	3,2829 3,2698	$\bar{2}$ 0 1 2 1 0	25.....	1,7390	1,7392	0 3 5
100.....	3,1304	3,1309 3,1294	0 1 3 1 3 1	15.....	1,3430	1,3437	2 3 6

TABLEAU III. — Cs_2CS_3, $1 H_2O$.

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.	I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.
10.....	5,2020	5,2077	1 1 1	25.....	2,8141	2,8142	0 4 1
60.....	4,1258	4,1258	1 2 1	10.....	2,6062	2,6069	$\bar{2}$ 2 2
30.....	3,9002	3,8999	1 1 2	45.....	2,5636	2,5640	0 3 3
30.....	3,8420	3,8459	0 2 2	15.....	2,5390	2,5398	2 3 1
25.....	3,6478	3,6459	0 3 1	30.....	2,3993	2,3990	2 1 3
15.....	3,5475	3,5420	2 0 0	45.....	2,3321	2,3338 2,3316	$\bar{2}$ 3 2 2 3 2
20.....	3,4202	3,4190	1 3 0	20.....	2,2580	2,2581	$\bar{3}$ 1 1
20.....	3,3781	3,3783	1 2 2	10.....	2,2025	2,2029	2 4 1
40.....	3,3457	3,3476 3,3444	$\bar{2}$ 0 1 2 0 1	15.....	2,1912	2,1900	3 2 0
100.....	3,2662	3,2653	0 1 3	10.....	2,1328	2,1349	0 3 4
80.....	3,1003	3,0999	0 3 2	15.....	2,1171	2,1178	$\bar{1}$ 4 3
10.....	3,0293	3,0307	2 2 0	15.....	2,1147	2,1166	1 4 3
30.....	2,9635	2,9637	1 1 3	15.....	2,0394	2,0394 2,0387	$\bar{2}$ 1 4 $\bar{1}$ 5 2
25.....	2,9070	2,9071	2 0 2	10.....	1,7452	1,7453	$\bar{4}$ 0 1

liste des valeurs interréticulaires *d* correspondant à nos ensembles de valeurs des paramètres *a*, *b* et *c* (β étant fixé arbitrairement à 92°).

La comparaison des valeurs calculées et expérimentales de *d* nous a permis de raffiner la valeur de nos paramètres *a*, *b* et *c* et de préciser l'angle β à l'aide d'un autre programme de calcul sur ordinateur « I. B. M. 360 » réalisé au laboratoire.

Les paramètres étant alors connus avec précision on peut recalculer la série des distances interréticulaires *d* du réseau cristallin des différents monohydrates et indexer ainsi l'ensemble des raies de nos diagrammes de poudre.

Les tableaux I à III groupent pour chaque sel les intensités relatives, les distances interréticulaires expérimentales et calculées et les indexations des raies les plus significatives.

Les intensités relatives moyennes avancées pour les deux derniers sels ne sont pas rigoureuses car de très nettes orientations préférentielles persistent malgré un tamisage des échantillons à 40 μ.

Les conditions limitant les réflexions possibles sont pour les tâches $0k0$; $k = 2n$, ce qui limite les groupes spatiaux possibles à 2 : $P\,2_1$ ou $P\,2_1/m$.

TABLEAU IV.

a.	*b*.	*c*.	β.	Z.	d_{calc}.	$d_{exp}^{20°C}$.	Groupe spatial.
Sel : K_2CS_3, 1 H_2O.							
6,759 ±0,005 Å	17,066 ± 0,004 Å	6,418 ± 0,002 Å	95,42 ± 0,05°	4	1,83	1,82 ±0,01	$P\,2_1$, $P\,2_1/m$
Sel : Rb_2CS_3, 1 H_2O.							
6,830 ±0,005 Å	11,473 ± 0,005 Å	9,780 ± 0,002 Å	93,46 ± 0,05°	4	2,58	2,57 ±0,02	$P\,2_1$, $P\,2_1/m$
Sel : Cs_2CS_3, 1 H_2O.							
7,079 ±0,005 Å	11,712 ± 0,002 Å	10,201 ± 0,002 Å	90,12 ± 0,07°	4	3,08	3,06 ±0,03	$P\,2_1$, $P\,2_1/m$

De plus, la bonne concordance entre densités expérimentales et calculées à 20°C permet de conclure à un nombre de motifs par maille : $Z = 4$. Le tableau récapitulatif IV rassemble pour les trois monohydrates les valeurs des paramètres, le nombre de motifs, les densités expérimentales et calculées et les groupes spatiaux possibles.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) M. MAURIN et P. SILBER, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 99.
(2) E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 643.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques oxopentabromocomplexes d'éléments de transition pentavalents* (Cr, Mo, W, Nb). Note (*) de M. **François Pétillon**, Mlle **Marie-Thérèse Youinou** et M. **Jacques-E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont déterminé le paramètre de la maille cubique à faces centrées de quelques oxobromocomplexes du niobium et du tungstène : $Cs_2(NbOBr_5)$, $a = 10,69 \pm 0,02$ Å; $Rb_2(NbOBr_5)$, $a = 10,43 \pm 0,02$ Å; $Cs_2(WOBr_5)$, $a = 10,64 \pm 0,02$ Å.

Le but de ce travail était de connaître les données physiques suffisantes pour entreprendre une étude des oxoperoxobromocomplexes et peroxobromocomplexes, car la coexistence des coordinats « peroxo » et « bromo » n'a pas été prouvée jusqu'à présent. Nous verrons prochainement (1) que nous avons été conduits à conclure à la formation de cristaux mixtes des complexes peroxydés bromés du molybdène ou du tungstène avec les oxobromocomplexes que nous allons étudier dans cette Note. Sur ces composés de formule $M_2(MeOBr_5)$ (Me = Mo, W, Nb), la littérature mentionne de nombreuses études : magnétiques [(2) à (5)], spectroscopiques dans l'infrarouge (6) et le visible [(2), (3)] d'une part, de réflectance dans le proche infrarouge (5), de résonance électronique de spin (14) d'autre part. Par contre, aucune donnée cristallographique n'existait à notre connaissance. Aussi, il était intéressant de vérifier, en faisant un choix judicieux de cations, si certains composés contenant le coordinat « bromo » cristallisent dans le système cubique à faces centrées malgré la présence d'un atome d'oxygène à côté de cinq atomes de brome dans l'octaèdre de coordination du métal. Dans un article récent (7), nous avons montré que c'était le cas des cristaux de l'oxopentabromomolybdate de césium $Cs_2(MoOBr_5)$.

Les oxopentabromoniobates de césium et de rubidium $Cs_2(NbOBr_5)$ et $Rb_2(NbOBr)_5$ ont été *préparés* suivant la méthode de R. F. Weinland et L. Storz (8). Les essais d'isolement des oxopentabromochromates $M_2(CrOBr_5)$ n'ont pu aboutir par suite de la réduction très rapide du chrome VI par les ions bromures Br^- en milieu acide. Quant à l'oxopentabromomolybdate de césium, sa préparation a été décrite précédemment (7). En suivant la méthode décrite par von H. P. Beck (10), $Cs_2(WOBr_5)$ est préparé à partir du dioxodioxalatotungstate V de potassium $K_3(WO_2(C_2O_4)_2)$.

La pureté de tous ces sels a été vérifiée par dosage de l'ion bromure par potentiométrie : $Cs_2(NbOBr_5)$, % th. 51,60, % exp. 51,15; $Rb_2(NbOBr_5)$, % th. 58,80, % exp. 58,34; $Cs_2(WOBr_5)$, % th. 46,18, % exp. 45,64.

Les composés étudiés cristallisent dans le système cubique à faces centrées. *Les indexations des clichés de poudres* sont indiquées dans les tableaux I et II, où N désigne le numéro d'ordre de la raie, *d* la distance réticulaire, *h*, *k*, *l* les indices de Miller et I l'intensité obtenue par une

TABLEAU I.

Cs_2WOBr_5; $a = 10{,}64 \pm 0{,}02$ Å.

Nº	I.	$\frac{1}{d^2_{exp}}$.	$\frac{1}{d^2_{th}}$.	h k l.
1	F	0,0264	0,0265	1 1 1
2	F	0,0706	0,0707	2 2 0
3	M	0,0973	0,0972	3 1 1
4	F	0,1065	0,1060	2 2 2
5	tF	0,1416	0,1413	4 0 0
6	tf	0,1679	0,1678	3 3 1
7	MF	0,2125	0,2120	4 2 2
8	M	0,2391	0,2385	{ 5 1 1 / 3 3 3
9	F	0,2822	0,2827	4 4 0
10	M	0,3095	0,3092	5 3 1
11	M	0,3539	0,3533	6 2 0
12	MF	0,3887	0,3887	6 2 2
13	MF	0,4246	0,4240	4 4 4
14	Mf	0,4504	0,4505	{ 7 1 1 / 5 5 1
15	M	0,4946	0,4946	6 4 2
16	Mf	0,5219	0,5212	{ 5 5 3 / 7 3 1
17	M	0,5649	0,5653	8 0 0
18	f	0,6354	0,6360	{ 8 2 2 / 6 6 0
19	Mf	0,6712	0,6713	6 6 2
20	MF	0,7055	0,7066	8 4 0
21	tf	0,7328	0,7331	{ 9 1 1 / 7 5 3

tF, très fort; F, fort; Mf, moyen faible; f, faible; tf, très faible; MF, moyen fort.

méthode visuelle. Les extinctions systématiques, identiques à celles trouvées pour les oxopentachlorométallates cubiques (M = Mo, W, Nb, Cr) ([9]) permettent de conclure à leur appartenance à un même ensemble structural. Le remplacement d'un atome de brome par un atome d'oxygène dans les cristaux du composé $Cs_2(WBr_6)$, $a = 10{,}70$ Å ([11]), se fait avec une diminution de paramètre : il prend alors la valeur de 10,64 Å, variation du même ordre de grandeur que celle existant pour les composés analogues du molybdène ([7]). On peut également remarquer l'augmentation du volume de la maille lors du remplacement d'un coordinat « chloro » par un coordinat « bromo » : de 10,24 Å [([9]), ([12])], le paramètre prend la valeur de 10,69 Å pour les oxopentahalogénoniobates de césium. Aucune comparaison structurale ne peut être établie, comme nous l'avions fait avec les composés chlorés, avec les peroxobromocomplexes qui n'ont pas encore été isolés. Notons que le cation Cs^+ plus volumineux que le cation Rb^+ fait dilater la maille; de 10,43 Å, le paramètre devient égal à 10,69 Å.

TABLEAU II.

Cs_2NbOBr_5; $a = 10,69 \pm 0,02$ Å.

Nº	I.	$\frac{1}{d^2_{exp}}$.	$\frac{1}{d^2_{th}}$.	h k l
1	M	0,0264	0,0263	1 1 1
2	M	0,0699	0,0700	2 2 0
3	F	0,1048	0,1050	2 2 2
4	F	0,1400	0,1400	4 0 0
5	f	0,2103	0,2100	4 2 2
6	f	0,2365	0,2363	{ 5 1 1 / 3 3 3
7	F	0,2802	0,2800	4 4 0
8	tf	0,3489	0,3500	6 2 0
9	M	0,3853	0,3850	6 2 2
10	Mf	0,4198	0,4200	4 4 4
11	tf	0,4900	0,4901	6 4 2
12	f	0,6640	0,6651	6 6 2
13	f	0,6983	0,7001	8 4 0

La faible différence des paramètres des bromocomplexes du molybdène ou du tungstène de degrés d'oxydation IV et V [(11), (13)] ne permettrait pas d'affirmer l'obtention du sel pur $M^I_2(Me^VOBr_5)$, la formation d'une solution solide entre $xM^I_2(Me^{VI}O_2Br_4)$ et $yM^I_2(M^{IV}Br_6)$ restant plausible. Cette possibilité ne peut être retenue; en effet, l'observation du *spectre infrarouge* des composés obtenus nous permet d'élucider cette question : la bande unique d'absorption pointée par A. Sabatini et I. Bertini (6) à 948 et 960 cm^{-1} pour les sels de césium du molybdène et du tungstène, et par nous-mêmes (7) à 951 et 959 cm^{-1} serait caractéristique de la liaison Me^V—O. L'existence éventuelle des degrés d'oxydation IV et VI constituant le mixte aurait nécessité la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Me^{VI}—O dans le même domaine spectral [(1), (7)]. *A priori*, les mesures des susceptibilités magnétiques ne permettraient sans doute pas de résoudre le problème puisque dans un entourage rigoureusement octaédrique, le métal de transition de structure électronique d^1 pourrait être considéré comme l'équivalent du mélange des métaux de structures électroniques d^0 et d^2. Par contre, l'absorption dans le visible confirmerait les résultats de la spectroscopie infrarouge. En effet, pour un élément de structure électronique d^1 (Me = W^V, Mo^V), seule une bande *d-d* correspond à la transition $^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ est attendue; la présence occasionnelle de deux bandes est due au dédoublement de l'état excité par effet Jahn-Teller. Un mixte, avec présence des éléments de structure électronique d^0 et d^2, conduirait à l'existence de plusieurs bandes de transition *d-d*.

Pour les oxobromocomplexes du niobium, un mélange des degrés d'oxydation IV et VI est exclu puisque pour ce métal, 5 est le degré d'oxydation maximal.

Nous avons ainsi étudié, du point de vue cristallographique, le comportement des coordinats « oxo » et « bromo » dans certains composés du molybdène, du tungstène et du niobium. Les paramètres des sels étudiés cristallisant dans le système cubique ont été déterminés.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) M. Th. Youinou, F. Pétillon et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(2) E. A. Allen, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles et R. G. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4649.
(3) S. M. Horner, R. J. H. Clark, B. Crociani, D. B. Copley, W. W. Horner, F. N. Collier et S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.*, 9, 1968, p. 1859.
(4) J. H. Garside, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6634.
(5) B. J. Brisden et D. A. Edwards, D. J. Machin et K. S. Murray, R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 1825.
(6) A. Sabatini et I. Bertini, *Inorg. Chem.*, 2, 1966, p. 204.
(7) M. Th. Youinou, F. Pétillon et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 503.
(8) R. F. Weinland et L. Storz, *Chem. Ber.*, 39, 1906, p. 3057; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 54, 1907, p. 223.
(9) D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4944.
(10) von H. P. Beck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 196, 1931, p. 85.
(11) C. D. Kennedy et R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3392.
(12) J. E. Guerchais, B. Spinner et R. Rohmer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 55.
(13) A. J. Edwards, R. D. Kennedy et A. Said, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4643.
(14) R. D. Dowsing et J. F. Gibson, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 655.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
avenue Victor-Le Gorgeu,
29-*Brest, Finistère.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'eau sur le tétrachlorure de tungstène.* Note (*) de MM. **Jules Lamure** et **Christian Molas**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de l'eau sur WCl_4 donne simultanément naissance à deux composés. L'un, vert et soluble, est l'acide complexe $H_3W_2Cl_9$ du tungstène III. L'autre, bleu et insoluble, est l'acide $H_4W_2O_7$ du tungstène V; il reste adhérent aux cristaux. La couche protectrice qu'il forme conditionne la progression de la réaction.

Nos connaissances sur l'hydrolyse de WCl_4 ne semblent pas avoir progressé depuis Roscoe ([1]) qui a seulement signalé qu'elle fournit un précipité brun et une solution acide de couleur vert-brun contenant de l'acide chlorhydrique.

Le WCl_4 utilisé a été préparé en tube scellé sous vide à 200° par réduction de WCl_6 au moyen de l'arsenic qui s'est montré d'emploi beaucoup plus commode que les réducteurs mentionnés dans d'autres travaux [([2]), ([3])]. Le WCl_5, qui est lui-même réduit à cette température, apparaît comme intermédiaire. Par chauffage sous vide, on élimine les dernières traces qui peuvent en rester et le chlorure d'arsenic formé. Ainsi obtenu le tétrachlorure est pratiquement pur (pureté : 99,9 %).

L'affinité de WCl_4 pour l'eau est grande. Bien que la réaction soit très vive et commence dès le contact, un temps plus ou moins long (de l'ordre d'une demi-heure avec les masses de 0,2 g et la taille des cristaux que nous avons employés) est cependant nécessaire pour qu'elle soit totale.

Nous avons essayé de préciser la nature des produits qui sont formés et d'expliquer le ralentissement de la réaction.

Caractérisation des produits de l'hydrolyse. — Quand l'hydrolyse est achevée on constate que le tungstène est réparti en quantités égales entre une solution acide de couleur verte contenant tout le chlore et un insoluble bleu presque noir d'aspect gélatineux.

Dans la solution, qui contient 10 H^+ et 7 Cl^- pour 4 atomes de tungstène initial, nous avons pu mettre en évidence l'acide complexe $H_3[W_2Cl_9]$ du tungstène III et, après addition de K_2CO_3, le séparer par cristallisation de son sel de potassium que l'analyse et la radiocristallographie ont montré être le sel complexe connu $K_3[W_2Cl_9]$ [([4]), ([5])]. Après séparation la solution ne contient plus que de l'acide chlorhydrique.

Le produit insoluble a été plus difficile à définir. En effet, le lavage même rapide avec de l'eau le fait évoluer et le transforme en un mélange de grains bleus et marron dont la composition varie d'une préparation

à une autre. Par contre, le lavage avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration en ions H^+ égale à celle atteinte à la fin de la réaction ne le modifie pas. Après séchage sous vide phosphorique il est devenu beaucoup moins sensible à l'action de l'eau.

Sa masse rapportée à 1 atome de tungstène est égale à 242. L'électrolyse sous tension élevée du composé en suspension dans l'eau pure transporte le tungstène uniquement dans le compartiment anodique. Le dosage par oxydoréduction montre que le tungstène s'y trouve sous le degré d'oxydation + 5. Le titrage par la soude indique la présence de 2 ions H^+ par atome de tungstène. Sa thermolyse à 750° sous vide entretenu laisse un résidu bleu-violacé que l'analyse et les diagrammes de rayons X identifient avec la phase $W_{18}O_{49}$ décrite par Magneli [6]. Toutes ces propriétés conduisent à penser que ce produit insoluble est l'acide $H_4W_2O_7$ du tungstène V.

On doit donc pouvoir représenter globalement la réaction par



$$4\,WCl_4 + 7\,H_2O \rightarrow H_3W_2Cl_9 + H_4W_2O_7 + 7\,HCl.$$

Ce comportement vis-à-vis de l'eau est tout à fait différent de celui de $MoCl_4$.

PROGRESSION DE L'HYDROLYSE. — L'avancement de la réaction en fonction du temps a été suivi, soit de façon continue par enregistrement de la variation de la concentration en ions H^+ dans la solution, soit point par point par analyse de la solution et du solide.

Dans ce dernier cas, des échantillons de même masse de WCl_4 provenant d'une même préparation ont été placés dans plusieurs creusets filtrants et soumis à l'action d'une même quantité d'eau pendant des durées différentes échelonnées entre 1 et 30 mn au bout desquelles la solution a été séparée par filtration rapide sur vide. L'analyse du tungstène total et du chlore dans le solide résiduel, celle du tungstène III et du chlore passés dans les filtrats ont permis de connaître à chaque instant la fraction de WCl_4 qui avait été hydrolysée.

Dès le début et jusqu'à la fin de la réaction on a constaté, d'une part que le tungstène III et le tungstène V se forment en quantités égales, d'autre part que, pour 4 molécules de WCl_4 décomposées, 7 ions Cl^- et 10 ions H^+ apparaissent dans la solution.

Ceci implique qu'à chaque instant l'hydrolyse se fait suivant le mode indiqué plus haut et exclut la formation d'oxychlorures.

L'observation montrant que $H_4W_2O_7$ reste adhérent aux cristaux de WCl_4 on peut penser que l'avancement de la réaction est seulement limité par l'épaisseur de la couche protectrice formée.

Cette opinion est justifiée par la courbe représentant la variation de la quantité de WCl_4 décomposée. Parmi les lois susceptibles de l'inter-

prêter le modèle cinétique dérivé de la loi de diffusion de Fick [7]

$$\alpha - \frac{3}{2}\alpha^{\frac{2}{3}} = -Kt \qquad (\alpha, \text{ fraction non décomposée})$$

s'est en général montré le seul valable pendant toute la durée de la réaction.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) ROSCOE, *Liebigs Ann.*, 162, 1872, p. 358; *Chem. News*, 25, 1872, p. 62.
(2) R. E. MAC CARLEY et T. M. BROWN, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1232.
(3) G. I. NOVIKOV, N. V. ANDREEVA et O. G. POLYACHENOK, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 1019.
(4) OLSSON, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 566; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 88, 1914, p. 50.
(5) C. BROSSET, *Nature*, 135, 1935, p. 874.
(6) A. MAGNELI et coll., *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1998; *Arkiv. Kemi*, 1, 1949, p. 223.
(7) G. PANNETIER et P. SOUCHAY, *Cinétique chimique*, Masson et Cie, Paris, 1964, p. 351.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Institut Catholique,
12, *rue Cassette*, 75-*Paris*, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action des acides sur le photooxyde du pentaphénylcyclopentadiène.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Basselier** et **Jean-Pierre Le Roux**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Soumis à l'action des acides, l'endoperoxyde pentaphénylé 2 se transforme en l'hydroperoxyde 3. Celui-ci réagit lui-même aux traitements acides en conduisant, suivant la nature de la base conjuguée, soit aux cétones halogénées 12, soit aux sels de pyrylium 11.

Un certain nombre de travaux ont été consacrés aux réarrangements en milieu acide d'endoperoxydes anthracéniques ou naphtacéniques [(1), (2),(3)]. En série polyaryleyelopentadiénique, Aubry (4) avait simplement constaté que le chauffage de l'endoperoxyde pentaphénylé 2 au reflux de l'acide acétique, conduisait à du tétraphénylfuranne isolé en très faible proportion (5 %) à côté de résines non identifiées.

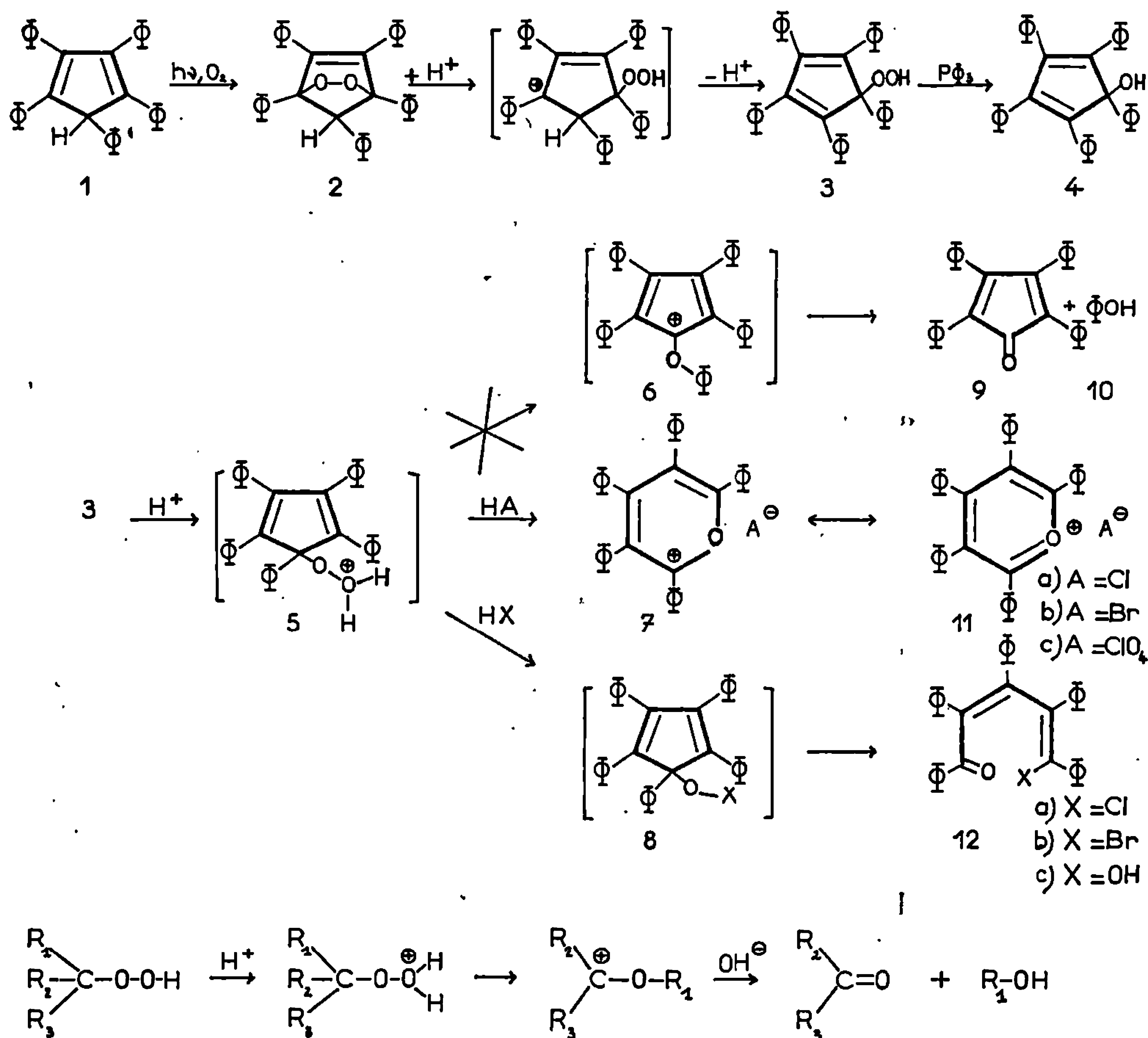
En reprenant l'étude du comportement aux acides de l'endoperoxyde 2, qui est relativement stable et qui s'obtient facilement et en rendement élevé par photooxydation (4) de l'hydrocarbure 1, nous avons pu montrer que la première phase de l'action des acides protiques sur 2 est la formation de l'hydroperoxyde 3. Nous avons constaté également que celui-ci est susceptible, dans certaines conditions, de se transformer ultérieurement sous l'action des acides.

C'est ainsi qu'après traitement de 0,05 g d'endoperoxyde 2 par de l'acide chlorhydrique, 0,5 N environ, dans du tétrahydrofuranne pendant 1 h à 0°C, on recueille en rendement supérieur à 90 % l'hydroperoxyde 3, $C_{35}H_{26}O_2$, F_{Inst} 205° (décomp.). Ce composé n'était pas connu, mais son analyse centésimale, de même que ses propriétés spectroscopiques et chimiques, sont en accord avec la structure 3 proposée. En effet, son spectre d'absorption ultraviolette est caractéristique de l'enchaînement tétraarylcyclopentadiénique (éther : λ_{max} 356 nm, log ε_{max} 3,86). D'autre part, il oxyde l'iodure de potassium dans l'acide acétique, et sa réduction par la triphénylphosphine fournit quantitativement le pentaphénylcyclopentadiénol 4, qui a été identifié à un échantillon authentique (5). On peut admettre que la formation de l'hydroperoxyde 3 à partir de l'endoperoxyde 2 résulte d'une protonation du pont endoperoxyde, suivie de l'élimination du proton fixé sur le cycle (*fig.* 1).

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, l'hydroperoxyde 3 est lui-même sensible aux agents acides et, en fait, deux types de transformations de 3 ont été observés, qui nous ont amenés à distinguer le cas d'hydracides tels que HCl et HBr d'une part, et d'acides tels que $HClO_4$, H_2SO_4, acide paratoluène sulfonique, d'autre part.

1° Si l'action de HCl dans le T. H. F. sur l'endoperoxyde 2 est prolongée au-delà de 1 h, on observe la transformation progressive de l'hydro-

peroxyde 3 formé, en un composé chloré auquel nous avons attribué la structure 12 *a*. La formation de ce composé est nettement accélérée si l'on substitue au THF un solvant plus polaire tel que l'acétonitrile. Ainsi isole-t-on 12 *a* avec un rendement de 85 % en laissant réagir à 20° pendant 5 mn seulement, 0,2 g de l'endoperoxyde 2 ou 0,2 g de l'hydroperoxyde 3 dans 5 cm³ d'une solution de HCl 0,5 N dans l'acétonitrile.



Une réaction du même type se produit si l'on soumet l'endoperoxyde 2 ou l'hydroperoxyde 3 à l'action de HBr dans l'acétonitrile. Le composé résultant est la cétone bromée 12 *b*. Cependant, la cétone 12 *b* est obtenue en rendement moindre (26 %) que son analogue chlorée 12 *a*, car la réaction s'accompagne d'une oxydation des ions bromures par l'hydroperoxyde avec formation correspondante de pentaphénylcyclopentadiénol 4 (Rdt 21 %).

Les composés chloré 12 *a*, $C_{35}H_{25}OCl$, F_{inst} 170° et bromé 12 *b*, $C_{35}H_{25}OBr$, F_{inst} 165° présentent la particularité de s'isomériser intégralement à la fusion en sels de pyrylium correspondants 11 *a* et 11 *b*

qui ont été identifiés à des échantillons authentiques [(6), (7)]. De plus, ces composés conduisent au perchlorate de pentaphénylpyrylium 11 *c* sous l'action de l'acide perchlorique 5 N dans le THF, réaction qui est à rapprocher de la formation des sels de pyrylium à partir du céto-énol pentaphénylé 12 *c* (6). Enfin, les spectres infrarouges de ces composés présentent un pic intense à 1660 cm^{-1}, qui doit être attribué à un groupement benzoyle α, β insaturé.

L'ensemble de ces données suggère la structure 12 pour ces dérivés halogénés.

2° Lorsque l'hydroperoxyde 3 est soumis à l'action de solutions 0,5 N des acides, sulfurique, paratoluène sulfonique, ou perchlorique dans le THF, il se transforme en sels de pyrylium correspondants, sans que l'on puisse déceler la présence de composés analogues aux cétones 12. Dans le cas de l'acide perchlorique, il se produit même une transformation instantanée en perchlorate de pentaphénylpyrylium 11 *c* qui précipite. Évidemment, l'action de l'acide perchlorique sur le photooxyde 2 conduit immédiatement au sel de pyrylium 11 *c* sans qu'il soit possible de mettre en évidence l'hydroperoxyde 3.

Il est admis que le réarrangement acide des hydroperoxydes procède du mécanisme schématisé sur la figure 1 [(8), (9)], le reste R_1 retrouvé sous forme de dérivé hydroxylé, étant celui qui présente la plus grande aptitude migratrice.

Pour l'hydroperoxyde 3, on peut envisager comme étape intermédiaire la formation du cation 5, qui peut, soit après migration du phényle à l'oxygène conduire finalement à la formation de tétracyclone 9 et de phénol 10, soit par migration du substituant cyclique à caractère vinylique, subir un agrandissement de cycle aboutissant au cation 7, forme limite du cycle pyrylium. Bien que le reste phényle et la branche de cycle à caractère vinylique aient des aptitudes migratrices voisines (8), l'évolution vers le sel de pyrylium est la seule à se produire ici. Ce fait peut aisément s'expliquer par la comparaison des cations 6 et 7 : le carbocation 6 n'a que quatre électrons délocalisés, alors que le cation 7 a six électrons délocalisés qui lui confèrent une structure aromatique et, par suite, une stabilité accrue.

En revanche, la formation des cétones 12 paraît plus difficile à interpréter. En effet, elles ne peuvent provenir de l'isomérisation des sels de pyrylium correspondants 11 *a* et 11 *b* car on a vérifié que ces derniers sont stables dans les conditions acides utilisées. D'autre part, il semble *a priori* exclu que les composés 12 puissent provenir de l'ouverture d'un α-halogénopyranne, formé par fixation d'un anion halogénure sur le cation 7. Il est plus probable qu'une attaque nucléophile par l'anion intervient avant que le réarrangement de 5 en 7 se produise et l'on peut supposer qu'elle conduit à la formation transitoire d'un hypochlorite

ou hypobromite d'alcoyle 8, évoluant ensuite vers les dérivés halogénés 12 [10].

La formation de tétraphénylfuranne observée par Aubry apparaît comme une réaction secondaire due plutôt à un effet thermique qu'à une action spécifique de l'acide acétique. Les transformations thermiques de l'endoperoxyde 2 sont d'ailleurs en cours d'étude et feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) C. BRELIÈRE, *Thèse*, Paris, 1968.
(2) C. PINAZZI, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1012.
(3) L. ENDERLIN, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 691; C. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. PERRONNET, *Ibid.*, 241, 1955, p. 142.
(4) C. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170.
(5) K. ZIEGLER et B. SCHNELL, *Lieb. Ann.*, 445, 1925, p. 266.
(6) M. J. SCHOLL, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1966.
(7) W. DILTHEY, *Chem. Ber.*, 55, 1922, p. 1275.
(8) J. B. LEE et B. C. UFF, *Quat. Rev.*, 21, 1967, p. 429.
(9) P. A. S. SMITH, *Molecular Rearrangements* (De Mayo), 1, 1963, p. 457.
(10) W. E. HANBY et H. N. RYDON, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 114.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Oxydation chimique et photochimique, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influences de la température et des solvants sur les chlorations du n-propylbenzène et des méthyl-éthyl benzènes.* Note (*) de

MM. IRADJ PARTCHAMAZAD et ANDRÉ GUILLEMONAT, présentée par M. Georges Champetier.

Les influences de la température et des solvants sur les chlorations des chaînes aliphatiques du *n*-propylbenzène et des méthyl-éthyl benzènes ne peuvent s'expliquer avec les idées généralement admises. Du point de vue pratique, il semble possible d'orienter la chloration vers la production, au moins très prépondérante, d'un seul isomère.

Dans une Note précédente, ([1]), nous avons présenté quelques résultats préliminaires sur la chloration du *n*-propylbenzène. Nous exposerons ici les influences de la température et des solvants sur cette réaction. Pour plus de simplicité dans l'écriture nous désignerons par α, β, γ respectivement les dérivés monochlorés sur la chaîne aliphatique en α, β et γ du noyau aromatique et par *o*, *m*, *p*, les isomères de substitution sur ce noyau.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Elle est résumée dans le tableau I qui groupe quatre expériences caractéristiques.

TABLEAU I.

Température (°C).	Éclairement.	α.	β.	γ.	*o*.	*m*.	*p*.
25	Néant	15 (55,5)*	7,5 (27,7)*	4,5 (16,6)*	46	0	54
25	2 lampes de 150 W	64,5	22	13,5	0	0	0
160	Néant	36	40,5	23,5	0	0	0
160	2 lampes de 150 W	29	48,5	22,5	0	0	0

(*) Les proportions entre parenthèses sont celles rapportées aux seuls dérivés chlorés sur la chaîne.

A première vue, ces résultats sont conformes à ce que l'on pouvait attendre, c'est-à-dire une diminution de la sélectivité de l'attaque lorsque la température s'élève. On explique généralement ceci par une augmentation de l'énergie de l'atome de chlore, qui lui permet alors d'attaquer plus facilement les positions moins réactives (β, γ). Mais cette explication est, en fait, en contradiction avec les résultats du tableau précédent. En effet, si elle était exacte, au fur et à mesure que la température s'élève, les proportions des isomères devraient tendre vers une répartition statistique. En particulier, les proportions des isomères α et β devraient tendre vers l'égalité. On constate au contraire qu'à 160°C aussi bien à l'obscurité qu'en présence de lumière la proportion de β devient très nettement supé-

rieure à celle de α. On doit donc rejeter l'explication classique de l'effet de la température.

On constatera également sur le tableau I que l'effet de la lumière se manifeste à 25°C par la disparition des substitutions sur le noyau et, aussi bien à 25°C qu'à 160°C, par une augmentation de l'attaque sur la position la plus réactive à la température de l'expérience.

INFLUENCE DES SOLVANTS. — Russell [2] a montré que certains solvants notamment les carbures aromatiques et le sulfure de carbone augmentaient considérablement la sélectivité de la chloration sur les chaînes aliphatiques. Nous avons retrouvé dans le cas de la chloration du *n*-propylbenzène des résultats analogues. Ceux-ci sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Température (°C).	Solvant.	Éclairement.	α.	β.	γ.
28	C_6H_6	Lampe de 1000 W	69	27	4
28	CS_2	*Id.*	81,5	17	1,5
25	Néant	*Id.*	65	26,5	8,5

Aussi bien avec le benzène qu'avec le sulfure de carbone les proportions des mélanges étaient en moles : 5 pour le solvant, 1 pour le *n*-propylbenzène. Russell [3] propose de cet effet l'explication suivante : l'atome de chlore donnerait un complexe π avec les carbures aromatiques et un complexe σ avec le sulfure de carbone. Ainsi engagé dans un complexe, le radical serait moins actif et de ce fait, ne pourrait guère attaquer que les positions les plus réactives de l'hydrocarbure.

Cette explication est tout à fait analogue à celle donnée pour l'effet de température et par conséquent pour le moins sujette à caution. Aussi avons-nous pensé, entre autres hypothèses, à un effet sensibilisateur du solvant sur la réaction photochimique. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons procédé à la chloration en présence de benzophénone. Les proportions étaient de 0,28 mole de benzophénone pour 1 de *n*-propylbenzène. Nous avons obtenu, à 25°C,

$$\text{Dérivé } \alpha : 71{,}5; \quad \text{dérivé } \beta : 25; \quad \text{dérivé } \gamma : 3{,}5,$$

autrement dit, un effet supérieur à celui que donne le benzène utilisé en quantité 17 fois plus grande. Or, il est manifeste que la benzophénone est beaucoup moins apte à donner un complexe π que le benzène.

Cette hypothèse d'un effet sensibilisateur du solvant est, par contre, en accord avec le fait qu'une augmentation de l'éclairement accroît la sélectivité de la chloration. C'est ainsi qu'à 25°C, les proportions des isomères α, β, γ sont respectivement 56, 30, 14, avec une lampe de 3,67 W et 65, 26,5, 8,5, avec une lampe de 1000 W.

Nous avons procédé à des expériences analogues avec les trois méthyl-éthyl benzènes, dont les chlorations n'avaient jamais été étudiées. Les résultats concernant l'*o*-méthyl-éthyl benzène, sont consignés dans le tableau III, où α et β désignent les positions en α et β du noyau du groupe éthyle, α' le substituant méthyle.

TABLEAU III.

Température (°C).	Éclairement.	Solvants.	α.	α'.	β.
25	1000 W + 150	Néant	69,5	28,5	2
25	1000 W	CS_2	72,5	27,5	0
160	150 W	Néant	46	42,5	11,5

Les résultats sont peu différents pour les deux autres isomères méta et para. Toutefois, la réactivité de la position β va en décroissant dans l'ordre méta > ortho > para.

En conclusion, il apparaît que les idées généralement admises pour la chloration des chaînes aliphatiques doivent être soumises à une sérieuse révision. Du point de vue pratique, il semble qu'en agissant sur trois facteurs : température, solvants et intensité d'éclairement, on puisse orienter les chlorations vers le produit désiré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — On trouvera les détails expérimentaux dans une thèse présentée par l'un de nous (4); nous indiquons simplement ici que tous les hydrocarbures utilisés ont été synthétisés et leurs puretés vérifiées, que les analyses des mélanges ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse avec des produits de référence synthétisés par nous et de puretés vérifiées. Enfin, il convient de noter :

a. que la répartition des isomères chlorés est indépendante du temps de réaction;

b. qu'il ne se produit pas, dans les conditions où nous avons opéré, de transposition d'un isomère dans l'autre. Ce dernier point avait déjà été vérifié par Russell (5), avec d'autres hydrocarbures.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

(1) I. PARTCHAMAZAD et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 720.
(2) G. A. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4997.
(3) G. A. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4987.
(4) I. PARTCHAMAZAD, *Thèse*, Marseille, 1968.
(5) H. C. BROWN et G. A. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3995.

(*Laboratoire de Chimie industrielle A,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de quelques quinoxalines.* Note (*) de MM. **Jean Pinson** et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique des méthyl-2, phényl-2, méthyl-2 phényl-3, diphényl-2.3, diméthyl-2.3 quinoxalines conduit, en milieu alcalin ou en milieu neutre à des dérivés dihydro-1.4; 1.2; 3.4 ou tétrahydro-1.2.3.4. On donne les caractéristiques physicochimiques de ces dérivés, nouveaux pour la plupart.

Par réduction électrochimique de la quinoxaline (I) en milieu alcalin (pH 13-14) nous avons obtenu la dihydro-1.4 quinoxaline ([1]). Afin d'essayer de synthétiser d'autres dihydro-1.4 quinoxalines, nous avons réduit en milieu alcalin et en milieu neutre la méthyl-2 quinoxaline (II), la diméthyl-2.3 quinoxaline (III), la phényl-2 quinoxaline (IV), la diphényl-2.3 quinoxaline (V) et la phényl-2 méthyl-3 quinoxaline (VI).

Une étude polarographique préliminaire ($C = 10^{-3}$ M — CH_3OH 50 %) montre que tous les dérivés ci-dessus présentent une seule vague de diffusion de 2 F environ. Les valeurs de $E_{1/2}$(E. C. S.) varient assez peu selon la nature des substituants comme le montre le tableau ci-dessous. Les valeurs de $E_{1/2}$ pour les dérivés I, II, III ont déjà été données par d'autres auteurs [([2]), ([3]), ([4])].

	Dérivés...	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$E_{1/2}$	pH 7.....	—0,67	—0,73	—0,77	—0,68	—0,69	—0,72
	pH 13.....	—1,04	—1,06	—1,11	—1,04	—1,03	—1,06

Résultats des électrolyses. — Elles ont été effectuées à potentiel contrôlé (volts-E. C. S.) sous azote, en milieu alcalin (pH 13-14) ou neutre (pH 7-8); les solutions contenaient 2 g de dérivé à réduire dissous dans un mélange de 200 ml d'éthanol à 95° et de 50 ml de soude 0,5 N ou de 50 ml de tampon acide acétique-éthylènediamine. Après électrolyse, les solutions étaient traitées sous azote en boîte à gant. Les analyses des produits obtenus étaient toutes satisfaisantes. Les spectres de R. M. N. ont été pris dans $CDCl_3$ avec le TMS comme référence interne, les spectres infrarouges en pastilles de KBr.

a. Méthyl-2 quinoxaline (II). — En milieu alcalin (E = — 1,15 V) ou neutre (E = — 0,90 V), l'évaporation de la solution après électrolyse conduit à la dihydro-3.4 méthyl-2 quinoxaline (VII), F 90° (déc.). Les rendements sont de 15 % environ. (VII) présente un spectre R. M. N. où l'on note un singulet de 3 protons à $2,11.10^{-6}$ (CH_3-2) et un singulet de 2 protons à $3,98.10^{-6}$ (CH_2-3) et est réduit en tétrahydro-1.2.3.4 méthyl-2 quinoxaline ([5]) par hydrogénation sur charbon palladié. (VII) présente une vague de 2 F à pH 7 ($E_{1/2} = — 1,25$ V), mais aucune à pH 13.

b. Diméthyl-2.3 *quinoxaline* (III). — L'évaporation de la solution après électrolyse en milieu alcalin (E = — 1,5 V) ou neutre (E = — 0,80 V) fournit la dihydro-1.2 diméthyl-2.3 quinoxaline (VIII) avec des rendements de 64 et 20 % respectivement. En effet, le produit obtenu, F 136° a un hydrogène mobile (dosage de Zerewitinoff) et présente un spectre R. M. N. où l'on note un doublet de 3 protons à $1,22.10^{-6}$ (CH_3-2), un quadruplet de 1 proton à $4,00.10^{-6}$ (H-2) et un singulet de 3 protons à $2,12.10^{-6}$ (CH_3-3). Il est hydrogéné sur Pd/C en dérivé tétrahydro-1.2.3.4 [5], donne un dérivé acétylé (F 82-85°) avec l'anhydride acétique et s'oxyde facilement à l'air en (III). (IX) n'est pas réductible à l'électrode à goutte à pH 13, mais présente une vague polarographique de 2F environ à pH 7 ($E_{1/2}$ = — 1,2 V).

c. Phényl-2 *quinoxaline* (IV). — L'évaporation de la solution après électrolyse en milieu alcalin (E = — 1,30 V) ou neutre (E = — 0,80 V) fournit la dihydro-1.2 phényl-2 quinoxaline (X), F 166°, obtenu avec des rendements de 50 et 75 % respectivement. Le dérivé obtenu s'oxyde facilement à l'air en (IV), est hydrogéné sur Pd/C en dérivé tétrahydro-1.2.3.4 [5] et présente un spectre R. M. N. où l'on note un singulet de 1 proton (H-2) à $4,40.10^{-6}$ et un autre (H-3) à $9,34.10^{-6}$. En infrarouge, on note ν_{NH} = 3 330 cm^{-1}. (X) présente une vague de 2F à pH 7 ($E_{1/2}$ = — 1,08 V) et à pH 13 ($E_{1/2}$ = — 1,47 V).

d. Diphényl-2.3 *quinoxaline* (V). — En milieu alcalin (E = — 1,50 V) le produit de réduction précipite en cours d'électrolyse. Il s'agit de la *cis*-tétrahydro-1.2.3.4 diphényl-2.3 quinoxaline (XI) [5], Rdt 51 %. En milieu neutre (E = — 1,00 V) la dihydro-1.2 diphényl-2.3 quinoxaline (XII) préparé selon [6] présente au polarographe une vague de 2F environ à pH 7 ($E_{1/2}$ = — 0,6 V) et à pH 13 ($E_{1/2}$ = — 1,04 V). La réduction électrochimique de (XII) en milieu alcalin (E = — 1,50 V) fournit (XI).

L'électrolyse (E = — 0,80 V) en milieu neutre consomme 2F et il y a précipitation d'un solide (F 101°) que nous avons identifié comme étant la dihydro-1.4 diphényl-2.3 quinoxaline. Son spectre de R. M. N. présente un massif $7,0\text{-}8,3.10^{-6}$ qui est différent à la fois de celui de (V) et de celui de (XII). En solution, il s'oxyde instantanément en présence d'air pour redonner (V).

e. Phényl-2 *méthyl*-3 *quinoxaline* (VI). — L'addition d'eau dans la solution après électrolyse, en milieu alcalin (E = — 1,35 V) provoque la précipitation du produit de réduction. Il s'agit de la dihydro-1.2 phényl-2 méthyl-3 quinoxaline (XIII) (Rdt 20 % : aiguilles jaunes, F 161°). En effet, le dérivé obtenu s'oxyde à l'air en (VI), présente un spectre R. M. N., où l'on note un singulet de 3 protons (CH_3-3) à $1,95.10^{-6}$ et un singulet de 1 proton à $4,95.10^{-6}$, un spectre infrarouge où l'on note une bande ν_{NH} = 3 300 cm^{-1} et est hydrogéné sur Pd/C en dérivé tétrahydro-1.2.3.4 (XIV) avec un rendement de 80 %. (XIII) a été, d'autre part,

synthétisé par condensation sous azote en présence d'acétate de sodium de la phényl-1 bromo-1 acétone sur l'*o*-phénylène diamine (Rdt 16 %) [7]. (XIV) obtenu également par hydrogénation sur Pd/C de (VI) (Rdt 20 %) est une huile jaune ($É_{15} \simeq 172°$). Son spectre R. M. N. fait apparaître, après addition de D_2O : un octuplet de 1 proton (H-3) à $3{,}53.10^{-6}$, un doublet de 1 proton (H-2) à $4{,}31.10^{-6}$ ainsi qu'un doublet de 3 protons (CH_3-3) à $0{,}81.10^{-6}$; son spectre infrarouge montre une bande NH à 3 380 cm^{-1}. A la lumière de travaux d'autres auteurs [8], le spectre de R. M. N. permet d'affirmer qu'il s'agit de l'isomère *cis*. L'action de $(CH_3CO)_2O$ à froid fournit le dérivé acétylé en -4 (F 122-123°).

Par ailleurs, nous avons synthétisé la dihydro-3.4 phényl-2 méthyl-3 quinoxaline (XV), F 128°, par condensation, en présence d'acétate de sodium de la phényl-1 bromo-2 propane-1-one sur l'*o*-phénylènediamine (Rdt 40 %). (XV) donne un dérivé acétylé, F 113°, par action de l'anhydride acétique et présente un spectre R. M. N. où l'on note un quadruplet de 1 proton (H-3) à $4{,}67.10^{-6}$ et un doublet de 3 protons (CH_3-3) à $1{,}18.10^{-6}$ et une bande NH à 3 250 cm^{-1} en infrarouge. (XV) est hydrogéné sur Pd/C en (XIV) avec un rendement de 80 %.

Si (XIII) et (XV) présentent tous deux une vague de 2F à pH 7 ($E_{1/2} = -1{,}24$ V et $-1{,}13$ V respectivement) seul (XV) présente une vague de 2 F à pH 13 ($E_{1/2} = -1{,}52$ V) correspondant à la réduction en dérivé (XIV) comme le montre une électrolyse à potentiel contrôlé en milieu alcalin ($E = -1{,}8$ V); Rdt en (XIV), 47 %.

Discussion. — La formation des dérivés dihydro-1.2 ou 3.4 peut être expliquée de deux manières :

— il y a réduction d'une seule double liaison C=N;

— le produit primaire de réduction est un dérivé dihydro-1.4 qui subit un réarrangement.

La deuxième hypothèse nous paraît correspondre à la réalité. En effet, le comportement polarographique de toutes les quinoxalines est identique : on observe entre pH 7 et 14 une seule vague de diffusion de 2 F et les $E_{1/2}$ sont voisins; or, il a été montré [[3], [4]] que des électrolyses à potentiel contrôlé (pH 8,5-9,5) effectuées sur la quinoxaline et la diméthyl-2.3 quinoxaline, en solution très diluée et sous azote, correspondent à un processus biélectronique et fournissent des composés présentant une vague anodique de 2 F de même $E_{1/2}$ que les quinoxalines de départ, mais ne présentant pas de vagues cathodiques. Ce comportement est semblable à celui de la phénazine pour laquelle la réduction en dérivé dihydro-1.4 est admise.

Par contre, les dérivés dihydro-1.2 ou 3.4 que nous avons obtenus ne présentent pas, dans la zone pH 7-10, de vague anodique, mais présentent une vague cathodique de 2 F, cette dernière étant absente sur les polarogrammes des quinoxalines.

De plus, la deuxième hypothèse donne une explication du résultat de la réduction électrochimique de la diphényl-2.3 quinoxaline : on obtient d'abord le dérivé dihydro-1.4 qui se réarrange en dérivé dihydro-1.2 réductible en dérivé tétrahydro-1.2.3.4 dans les conditions où nous opérons comme le montre la valeur du $E_{1/2}$ de sa vague polarographique à pH 13.

Enfin la quinoxaline fournit également la dihydro-1.4 quinoxaline.

En conclusion, on est conduit à admettre que la réduction électrochimique des quinoxalines que nous avons étudiées produit des dérivés dihydro-1.4 qui se réarrangent en dérivés dihydro-2.3 ou 3.4 plus stables, ceci d'une façon univoque, les quinoxalines (II), (IV), (VI) ne fournissant qu'un seul dérivé dihydro-1.2 ou 3.4.

Ce résultat aurait pu être dû à une stabilité plus grande d'un des deux isomères vis-à-vis de l'autre, mais ce n'est pas le cas puisque, en ce qui concerne la phényl-2 méthyl-3 quinoxaline par exemple, le dérivé dihydro-3.4 ne se transforme pas, en milieu alcalin, en dérivé dihydro-1.2, tout au moins pendant le temps d'une électrolyse : c'est donc que la nature des substituants *conditionne* l'orientation du réarrangement.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) J. Pinson et J. Armand, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1081.
(2) M. P. Strier et J. C. Cavagnol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4331.
(3) S. Musha, T. Wasa et T. Naito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 1902.
(4) T. Wasa et S. Musha, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 1617.
(5) Identifié par comparaison avec un échantillon authentique.
(6) H. I. Y. Mager et W. Berends, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 1329.
(7) J. Figueras, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 803.
(8) R. C. de Selms et N. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1378; R. Aguilera, J. C. Duplan et C. Nofre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 84, 1968, p. 4491.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale*
et *Laboratoire de Chimie IV*,
Faculté des Sciences,
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

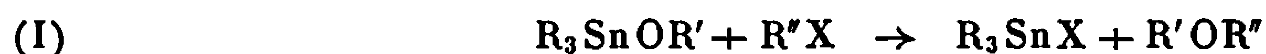
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure du bromure de méthoxydibutylétain.*

Note (*) de MM. **Jean-Claude Pommier** et **Jacques Valade**, présentée par M. Henri Normant.

Des composés du type halogénures d'alcoxydialkylétains, obtenus par différentes voies, mais possédant des caractéristiques physiques identiques, ont été décrits, soit comme de simples complexes bimoléculaires (R_2SnX_2, R_2SnY_2), soit comme des molécules bien définies possédant deux groupes fonctionnels différents liés à l'atome d'étain R_2SnXY.

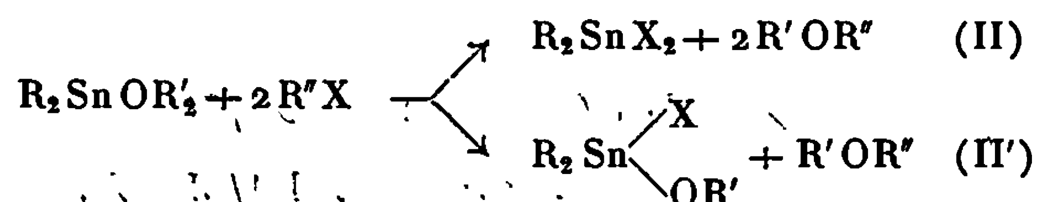
Les auteurs montrent que seule cette dernière structure doit être retenue pour le bromure de méthoxydibutylétain.

Nous avons précédemment montré ([1]) que les dérivés halogénés organiques réagissent avec les alcoxytrialkylétains selon un processus d'échange fonctionnel :



$$\text{(I)}\qquad R_3SnOR' + R''X \rightarrow R_3SnX + R'OR''$$

Cette réaction étendue aux dialcoxydialkylétains conduit normalement à la rupture des deux chaînons Sn—O—C (II), mais on peut observer également la formation d'un composé mixte correspondant à l'échange d'une seule des deux fonctions alcoxyles, suivant (II') :



$$R_2Sn(OR')_2 + 2R''X \rightarrow R_2SnX_2 + 2R'OR'' \qquad \text{(II)}$$

$$R_2Sn(OR')_2 + 2R''X \rightarrow R_2Sn\langle^{X}_{OR'} + R'OR'' \qquad \text{(II')}$$

Dans le cas du diméthoxydibutylétain et du bromure d'allyle par exemple, on peut obtenir le bromure de méthoxydibutylétain, dont nous avons précédemment donné les caractéristiques ([1]).

Des auteurs russes ([2]) ont signalé, peu de temps après notre publication, une réaction entre le dibromure de dibutylétain et le diméthoxydibutylétain conduisant à un composé possédant les mêmes caractéristiques physiques que celui que nous avons isolé, mais pour lequel ils proposent une structure de simple complexe 1-1 :



$$(C_4H_9)_2SnBr_2 + (C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2 \rightarrow (C_4H_9)_2SnBr_2, (C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2.$$

Plus récemment, A. G. Davies ([3]) a obtenu par simple dismutation, une série de dérivés stanniques difonctionnels, et, en particulier le bromure de méthoxydibutylétain, auquel il attribue la structure mixte du même type que celle que nous avions proposée.

Nous nous sommes attaché à résoudre ce problème structural, nous basant à la fois sur des mesures cryométriques et de spectrographie infrarouge et par comparaison avec des résultats obtenus à propos du diméthoxydibutylétain.

Nous avons démontré que ce composé est associé par coordination : cette association peut être très clairement mise en évidence par spectrographie infrarouge ([4]). En effet, dans la région des vibrations de valence ν_{CO}, on observe deux bandes très intenses à 1063 et 1036 cm^{-1} dont seule celle de plus haute fréquence se déplace dans un solvant donneur de proton

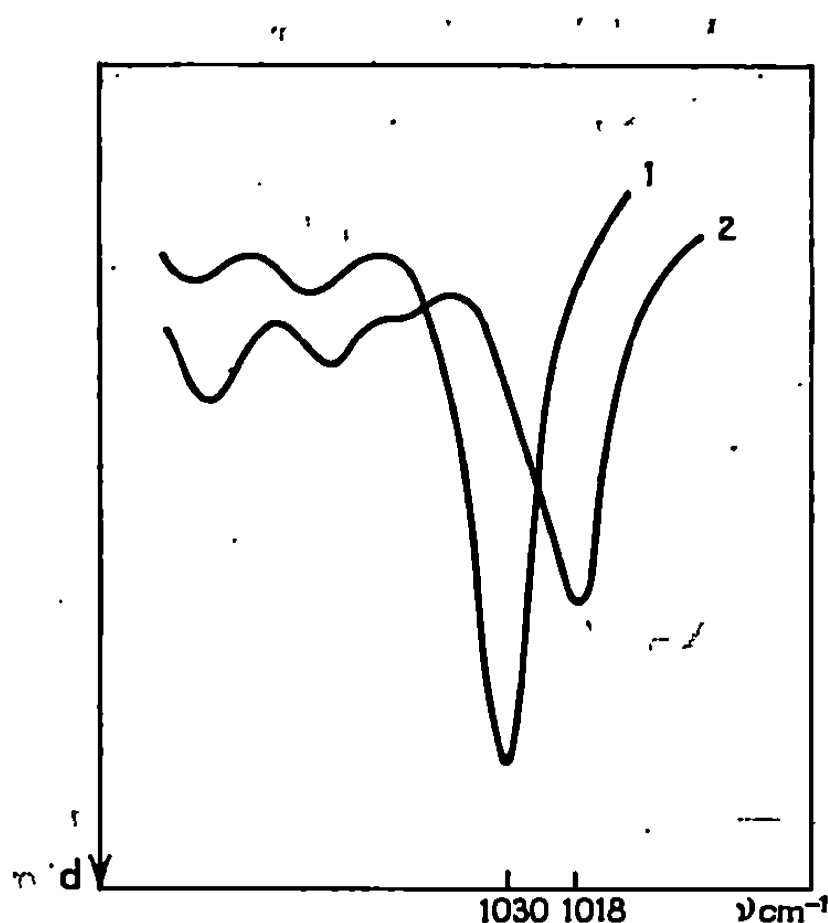


Fig. 1.

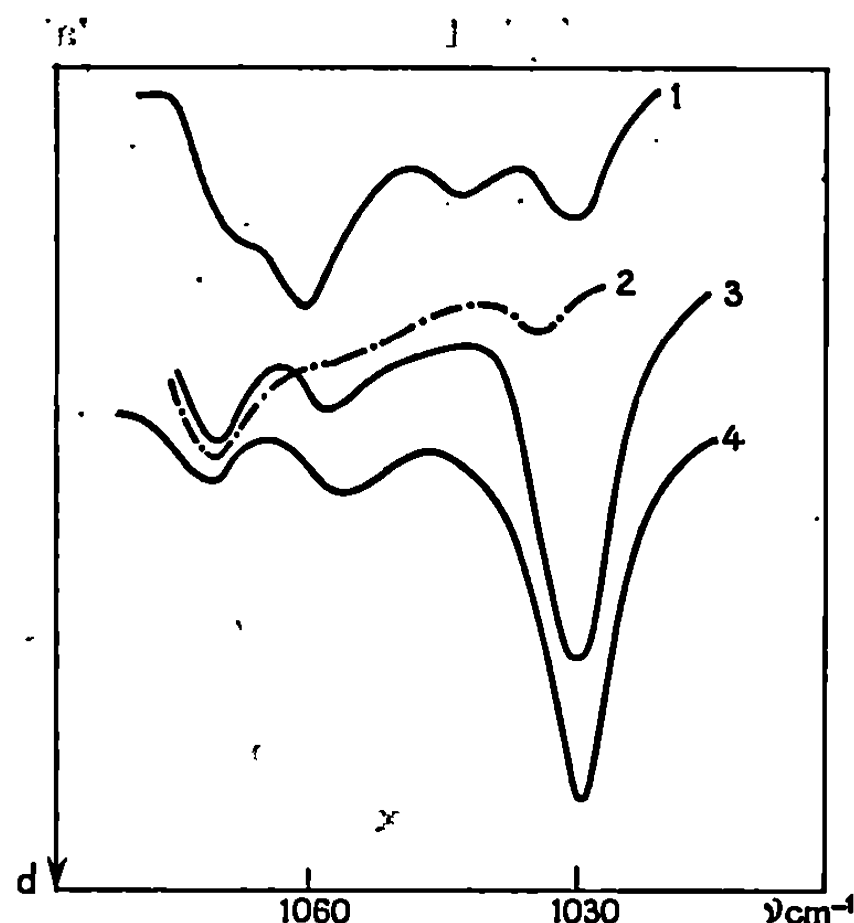
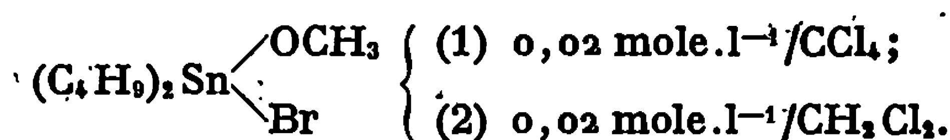


Fig. 2.

Fig. 1.



$(C_4H_9)_2Sn\langle^{OCH_3}_{Br}$ { (1) 0,02 mole.l^{-1}/CCl_4; (2) 0,02 mole.l^{-1}/CH_2Cl_2.

Fig. 2.

(1) $(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$: 0,01 mole.l^{-1}/CCl_4;
(2) $(C_4H_9)_2SnBr_2$: 0,01 »
(3) $(C_4H_9)_2Sn\langle^{OCH_3}_{Br}$: 0,01 »
(4) $(C_4H_9)_2SnBr_2 + (C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$: 0,01 mole.l^{-1}/CCl_4.

comme le chloroforme. D'autre part, si l'on effectue le spectre en solution dans le tétrachlorure de carbone à des concentrations différentes, on observe que les intensités relatives des deux bandes varient et que celle de la bande de basse fréquence diminue avec la concentration pour finalement disparaître dans les spectres enregistrés à forte dilution.

Cet ensemble d'observations nous à permis de conclure que le diméthoxydibutylétain est associé par coordination, la bande à 1063 cm^{-1} correspondant à la vibration ν_{SnOC} libre et celle à 1036 cm^{-1} à la vibration ν_{SnOC}

associée, celle-ci disparaissant par effet de dilution qui rompt les liaisons faibles de coordination étain-oxygène.

Les mesures cryométriques sont d'ailleurs en parfait accord avec ces résultats.

Nous basant sur ces observations, nous avons comparé les différentes valeurs des masses moléculaires obtenues par cryométrie à différentes concentrations pour le diméthoxydibutylétain et le bromure de méthoxydibutylétain. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU.

Valeurs des masses moléculaires observées à différentes concentrations pour $(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ *et* $(C_4H_9)_2Sn\begin{smallmatrix}OCH_3\\Br\end{smallmatrix}$.

Diméthoxydibutylétain ($M_{monomère}$ = 294,7).		Bromure de méthoxydibutylétain ($M_{monomère}$ = 343,7).	
c.	M trouvé.	*c.*	M trouvé.
0,0025	300	0,009	338
0,005	340	0,01	368
0,01	400	0,02	430
0,02	440	–	–

Cette étude montre que :

— le bromure de méthoxydibutylétain est moins associé à concentration égale que le diméthoxydibutylétain;

— à des concentrations de l'ordre de 1 % en poids, le bromure de méthoxydibutylétain est, soit totalement dissocié en dibromure et diméthoxydibutylétain dans l'hypothèse initiale d'un complexe, soit entièrement séparé en molécules mixtes dans celle d'un composé défini.

Nous avons, d'autre part, comparé les spectres infrarouges de ce composé et du diméthoxydibutylétain.

Quelle que soit la concentration à laquelle le spectre est effectué, le bromure de méthoxydibutylétain présente à 1030 cm^{-1} une bande unique et d'intensité constante correspondant à la vibration ν_{SnOC}.

D'autre part, cette bande se déplace de 12 cm^{-1} vers les basses fréquences par association avec un donneur de protons du type chlorure de méthylène (*fig.* 1). Il est donc permis de penser que, dans ce composé, la liaison Sn—O—C est libre de toute association.

Un argument supplémentaire est apporté par l'étude des spectres en solution très diluée. En effet, d'après les résultats de la cryométrie, nous savons qu'à concentrations faibles, la dissociation, s'il s'agit d'un complexe, doit être totale. Du fait de l'absence de toute association, le spectre infrarouge devrait correspondre dans ce cas à la simple superposition des spectres

du dibromure et du diméthoxydibutylétain. Les courbes 1, 2, 3 de la figure 2 nous montrent qu'il n'en est rien. D'autre part, si l'on mélange les deux solutions de dibromure et de diméthoxydibutylétain, on retrouve immédiatement le spectre du composé mixte, indice d'une réaction immédiate.

L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que le dérivé isolé est bien un dérivé mixte. Il n'est cependant pas exclu que ce composé soit susceptible d'autoassociation, les mesures de masse moléculaire à concentration élevée le montrent sans ambiguïté. Ceci est d'ailleurs compatible avec les « chaleurs d'association » mesurées par les auteurs russes lors de la mise en présence des réactifs (2).

Il semble donc, que dans un premier stade, la réaction de redistribution conduisant à une molécule mixte ait lieu, suivie en solution concentrée de la formation d'un complexe bimoléculaire dissociable par simple dilution.

(*) Séance du 6 janvier 1969.
(1) J.-C. Pommier et J. Valade, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4549.
(2) I.-P. Gol'dshtein, N.-N. Zemlyanskii, O.-F. Chamagina, E.-N. Gur'yanova, E.-N. Panov, N.-A. Slovokhotova et K.-A. Kocheshkov, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 163, 1965, p. 880; N.-N. Zemlyanskii, I.-P. Gol'dshtein, E.-N. Gur'yanova, O.-P. Syutkina, E.-M. Panov, N.-A. Slovokhotova et K.-A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., (4), 1967, p. 728; I.-P. Gol'dshtein, E.-N. Gur'yanova, N.-N. Zemlyanskii, O.-P. Syutkina, E.-M. Panov et K.-A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 10, 1967, p. 2201.
(3) A.-G. Davies et P.-G. Harrison, *J. org. Chem.*, (C), 1967, p. 198.
(4) J. Mendelsohn, J.-C. Pommier et J. Valade, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 921.

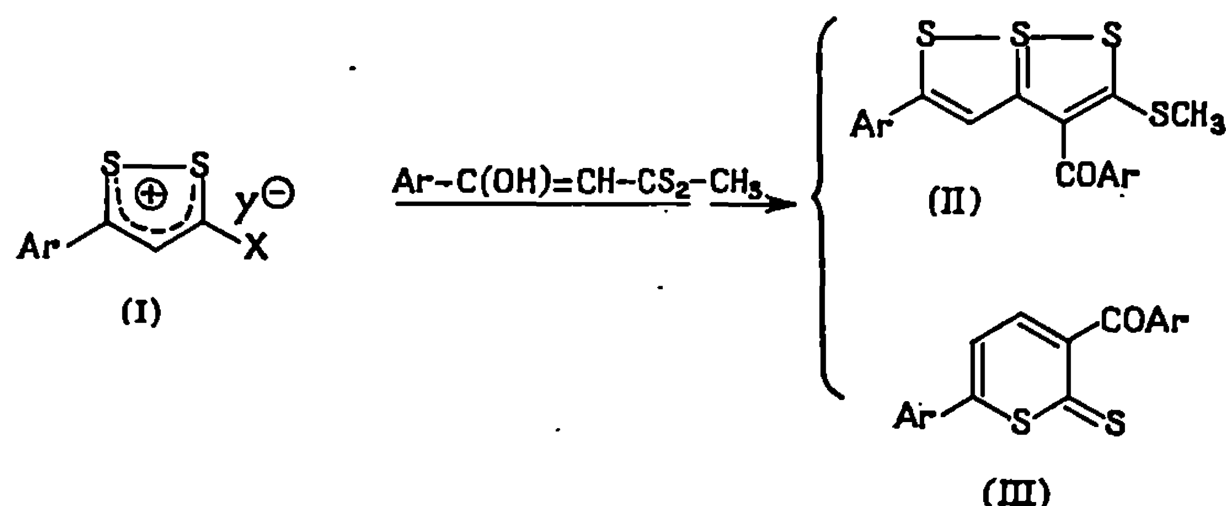
(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie organique du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des aroyldithioacétates de méthyle avec les sels d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium.* Note (*) de Mlle **Françoise Clesse** et M. **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

En milieu approximativement neutre, la réaction des aroyldithioacétates de méthyle sur les sels d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium conduit aux aroyl-3 aryl-5 méthylthio-2 trithia-1.6.6 *a* S^{IV}-pentalènes. En milieu pyridinique. les mêmes composés fournissent exclusivement des aroyl-3 aryl-6 thio-1 pyrannethiones-2.

Beer et coll. ([1]) ont montré que la condensation du benzoyldithioacétate de méthyle sur le méthylsulfate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1.2 ylium (I) ($Ar = C_6H_5$, $X = SCH_3$, $Y = CH_3SO_4$) conduit au benzoyl-3 méthylthio-2 phényl-5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV}-pentalène (II) ($Ar = C_6H_5$).

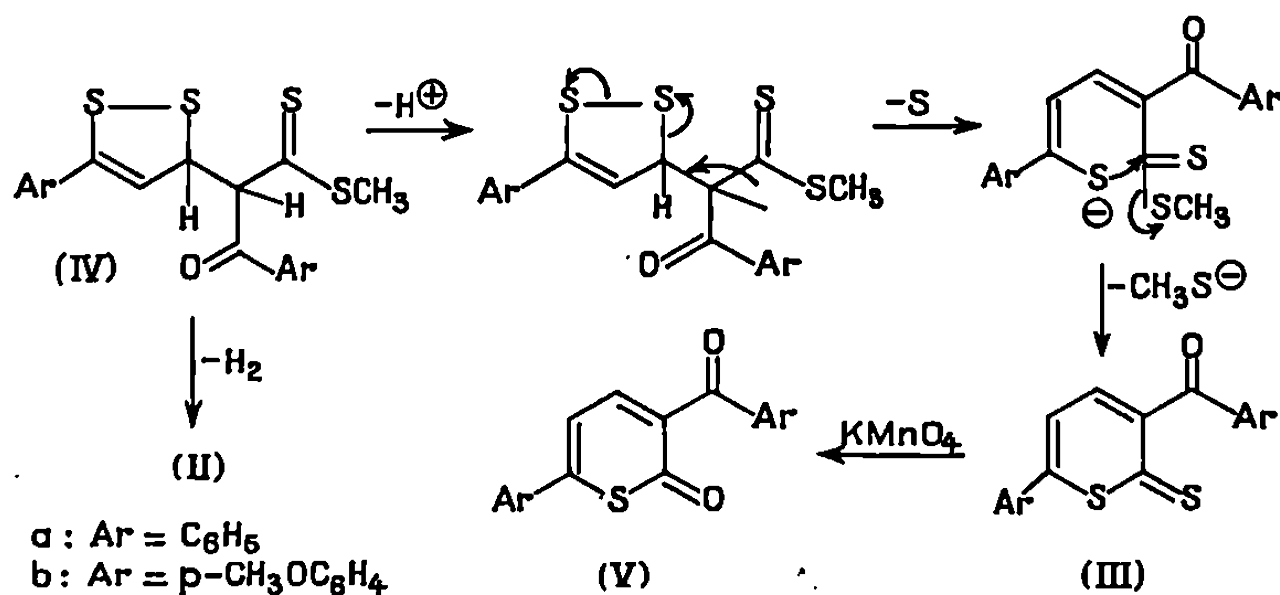
En opposant des aroyldithioacétates de méthyle [([2]), ([3])] aux sulfates acides d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium (I) ($X = H$, $Y = HSO_4$), il nous est apparu que l'évolution de la réaction dépendait de la basicité du milieu réactionnel. En milieu approximativement neutre ou très légèrement basique, le trithiapentalène (II) se forme préférentiellement (rendements de l'ordre de 30 %). En milieu basique (pyridine), il se forme exclusivement, avec des rendements de l'ordre de 50 %, des composés qui semblent être des aroyl-3 aryl-6 thio-1 pyrannethiones-2 (III). A des pH intermédiaires, on obtient des mélanges de (II) et de (III).



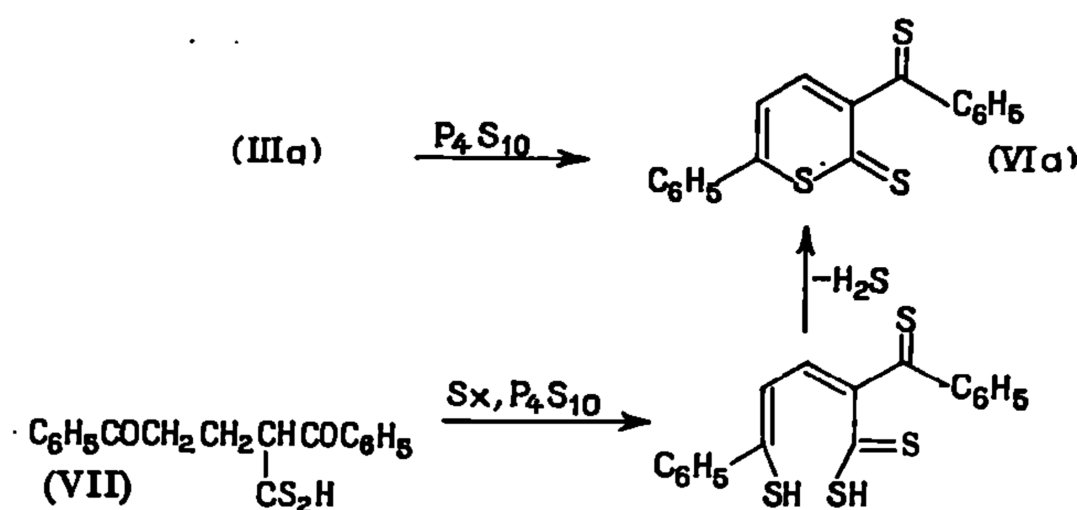
Les composés (II) et (III) se forment vraisemblablement par l'intermédiaire du composé (IV). L'oxydation de (IV) sous l'action d'un excès de sel de dithiolylium conduit à (II). La déprotonation de (IV) suivie de l'ouverture du cycle dithiolique avec perte d'un atome de soufre, puis d'une transestérification intramoléculaire avec élimination de $CH_3S^{\ominus}$ fournirait le composé (III).

Les spectres infrarouges des composés (III) comportent une absorption intense vers 1650-1660 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence du carbonyle. L'interprétation des spectres de R. M. N. des composés (III)

est malaisée mais nous avons pu localiser le quadruplet relatif aux deux protons de l'hétérocycle du composé (V *b*) obtenu par oxydation permanganique du composé (III *b*) : deux doublets centrés respectivement sur $7{,}05.10^{-6}$ et $7{,}67.10^{-6}$, (J = 8 Hz), (solvant : $CDCl_3$).



(III *a*) a été converti en (VI *a*) fondant à 130°, par l'intermédiaire du pentasulfure de phosphore. Nous avons confirmé la structure de (VI *a*) par synthèse ([4]). Le sulfure de carbone est condensé sur la diphényl-1.5 pentanedione-1.5 en présence de tertioamylate de sodium. Par action d'un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore sur le composé résultant (VII), la conversion des fonctions carbonylées en groupements thiocarbonylés est accompagnée de déshydrogénation et de cyclisation en (VI *a*).



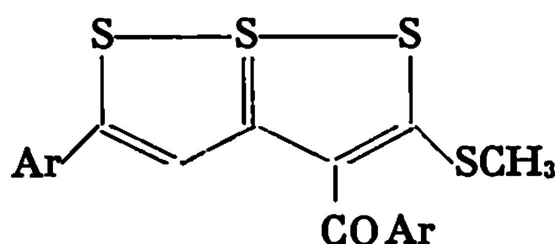
Le rendement de la transformation précédente est faible : (VI *a*) est obtenu en même temps que d'autres composés dont l'identification est en cours.

Les tableaux I et II rassemblent les points de fusion et les analyses des aroyl-3 aryl-5 méthylthio-2 trithiapentalènes et des aroyl-3 aryl-6 thio-1 pyrannethiones-2 isolés.

p-Méthoxybenzoyl-3 *p-métoxyphényl*-6 *thio*-1 *pyrannone*-2 (V *b*) : Cristaux jaunes fondant à 187-189°.

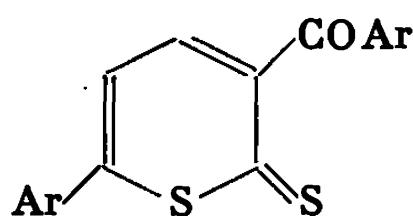
Analyse : $C_{20}H_{16}O_4S$, calculé %, C 68,16; H 4,58; S 9,10; trouvé %, C 67,96; H 4,59; S 9,17.

TABLEAU I.



Ar.	Formule brute.	F(°C).	C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.	S %. Calc.	S %. Tr.
C_6H_5..........	$C_{19}H_{14}OS_4$	163 [1]						
p-ClC_6H_4......	$C_{19}H_{12}Cl_2OS_4$	180–182	50,10	50,46	2,65	2,74	28,16	27,91
p-$CH_3C_6H_4$....	$C_{21}H_{18}OS_4$	149–151	60,83	61,26	4,37	4,37	30,94	30,44
p-$CH_3OC_6H_4$...	$C_{21}H_{18}O_3S_4$	153–155 [5]	56,47	56,76	4,06	4,08	28,71	28,45

TABLEAU II.



Ar.	Formule brute.	F(°C).	C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.	S %. Calc.	S %. Tr.
C_6H_5..........	$C_{18}H_{12}OS_2$	186	70,09	70,08	3,92	3,87	20,79	20,76
p-ClC_6H_4......	$C_{18}H_{10}Cl_2OS_2$	229–231	57,29	57,32	2,67	2,68	–	–
p-$CH_3C_6H_4$....	$C_{20}H_{16}OS_2$	213–214	71,39	72,00	4,79	4,88	19,06	18,84
p-$CH_3OC_6H_4$...	$C_{20}H_{16}O_3S_2$	179–181	65,19	65,23	4,38	4,35	17,45	16,92

Dérivé mercurique de la p-méthoxybenzoyl-3 p-méthoxyphényl-6 thio-1 pyrannethione-2 :

Analyse : $C_{20}H_{16}O_3S_2$-$HgCl_2$, calculé %, C 37,53; H 2,52; trouvé %, C 37,03; H 2,93.

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) R. J. S. BEER, R. P. CARR, D. CARTWRIGHT, D. HARRIS et R. A. SLATER, *J. Chem. Soc.*, C, 20, 1968, p. 2490.

(2) M. SAQUET et A. THUILLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2841.

(3) G. DUGUAY, J. P. BITON et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1715.

(4) Contribution de J. P. Guemas et J. P. Pradère.

(5) C. BOUILLON et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4560.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences,
38, *boul. Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des acides α-éthyléniques par les métaux alcalins en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT).* Note (*) de M. **Marc Larchevêque**, présentée par M. Henri Normant.

Les solutions de métaux alcalins dans le HMPT permettent, contrairement aux solutions des mêmes métaux dans l'ammoniac liquide, de réduire les acides α-éthyléniques et de préparer des acides substitués en α du carboxyle.

Il existe de nombreuses publications concernant la réduction des acides α-éthyléniques, mais la plupart ont trait à la réduction de la fonction acide elle-même (en alcool ou en aldéhyde); on trouve, par contre, beaucoup moins de travaux se rapportant à l'attaque de la double liaison. On connaît cependant quelques exemples qui font appel à des sels minéraux [(1), (2)].

Les réductions dans l'ammoniac liquide ont été peu étudiées, l'acide réagissant sur le métal dissous pour donner le sel peu réductible (3).

Dans le cas du HMPT, la formation de complexes acide-HMPT pouvait modifier cette réaction. On sait, en effet, que ce solvant réagit avec les acides pour donner des complexes 1 : 1, très stables, que l'on peut facilement isoler (4).

Nous avons traité divers acides insaturés par des solutions de lithium dans le HMPT (0,1 mole d'acide pour 0,3 at-g de lithium dissous dans 0,3 mole de HMPT). La réaction a été effectuée en présence d'un cosolvant. Elle est très exothermique et le métal disparaît très vite en un temps qui n'a jamais dépassé 3 h.

Nous avons isolé, après hydrolyse acide, les acides saturés avec de bons rendements (*cf.* tableau I) :



$$\text{R—CH=CH—COOH} \xrightarrow[(2)\,H_2O,\,H^+]{(1)\,HMPT} \text{R—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH.}$$

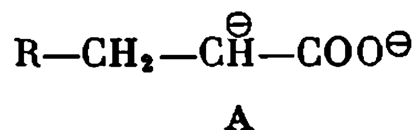
En fait dans bien des cas, c'est le complexe acide-HMPT que nous avons obtenu (celui-ci se formant au moment de l'acidification du milieu). Ceci nous a amené à faire, avant acidification, une extraction soignée au chloroforme pour éliminer, dans la mesure du possible, le HMPT de la phase aqueuse.

Tableau I.

Acide insaturé.	Produits de réduction.	Rdt %.
C_6H_5—CH=CH—COOH	C_6H_5—CH_2—CH_2—COOH	85
C_6H_5—CH=C(C_2H_5)—COOH	C_6H_5—CH_2—CH(C_2H_5)—COOH	80
$(CH_3)_2$C=CH—COOH	$(CH_3)_2$CH—CH_2—COOH	70
$(CH_3)_2$CH—CH=CH—COOH	$(CH_3)_2$CH—$(CH_2)_2$—COOH	65
CH_3—$(CH_2)_4$—CH=CH—COOH	CH_3—$(CH_2)_6$—COOH	40

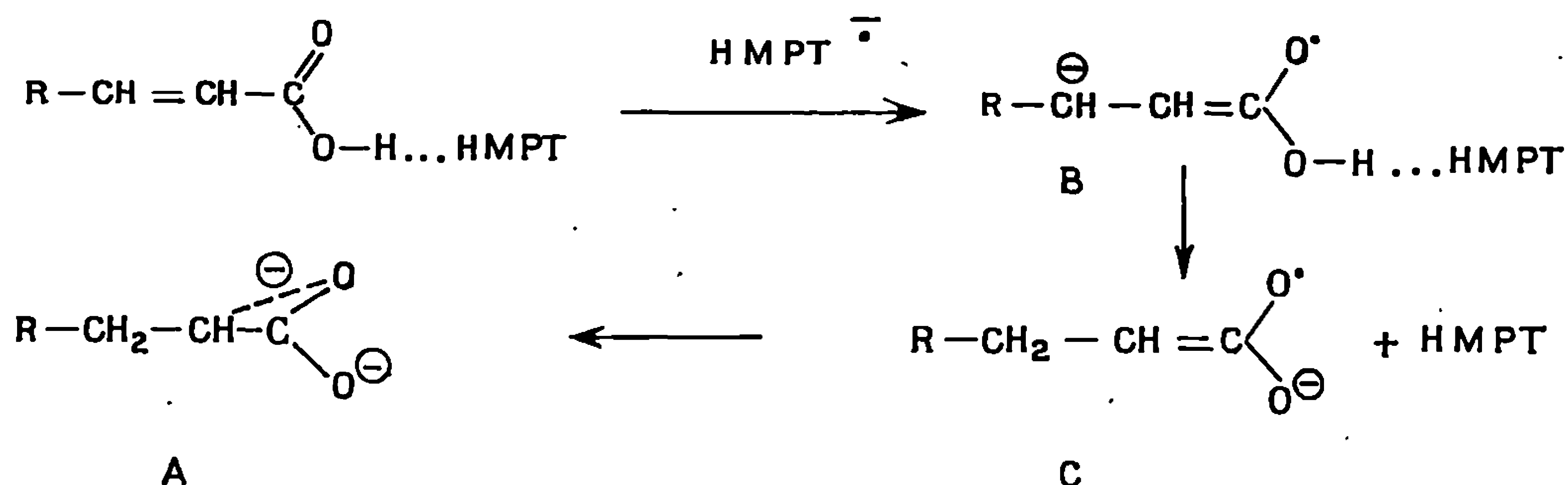
Nous avons ensuite essayé d'étudier le mécanisme de cette réaction.

Nous avons pu montrer qu'elle se fait par l'intermédiaire d'un dianion du type A :



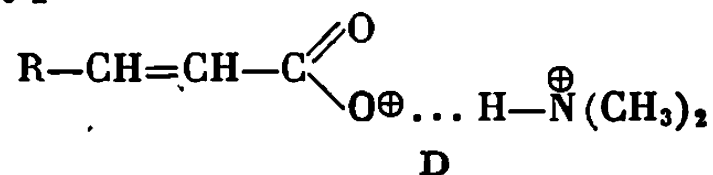
et que l'hydrogène en β du carboxyle provient de l'acide et non du HMPT, comme cela se produit au cours de la réduction des cétones α-éthyléniques ([5]).

Ces résultats et le fait que les sels alcalins des acides insaturés ne sont pas réductibles par les solutions de métaux alcalins dans le HMPT, nous font admettre que c'est le complexe acide-HMPT qui est réduit et non pas l'acide libre.



On conçoit, en effet, que l'anion-radical B, très basique, puisse détruire le complexe pour donner C; celui-ci par fixation d'un électron conduirait alors à A.

On peut aussi envisager la formation, au sein du milieu réactionnel, d'un sel d'amine du type D :



Ces sels sont en effet extrêmement associés par liaisons hydrogène et possèdent des propriétés analogues à celles des complexes acide-HMPT.

Nous avons ainsi mis en évidence la présence d'un carbanion en α de la fonction acide. Il a été possible de réaliser diverses condensations sur celui-ci (dérivés halogénés, dérivés carbonylés, etc.). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Acide éthylénique.	Produit condensé.	Produit obtenu.	Rdt %.
C_6H_5—CH=CH—COOH	ICH_3	C_6H_5—CH_2—$CH(CH_3)$—COOH	63
	C_6H_5—CHO	C_6H_5—CH_2—CH(COOH)—$CHOH(C_6H_5)$	70
	$(CH_3)_2CH$—CHO	C_6H_5—CH_2—CH(COOH)—CHOH—$CH(CH_3)_2$	68
$(CH_3)_2C$=CH—COOH	ICH_3	$(CH_3)_2CH$—$CH(CH_3)$—COOH	60
$(CH_3)_2C$=CH—COOH	$(CH_3)_2CH$—CHO	$(CH_3)_2CH$—CH(COOH)—CHOH—$CH(CH_3)_2$	55

En général, les condensations sont plus difficiles à réaliser sur les acides aliphatiques que sur les aromatiques. Les essais effectués sur les acides, à longue chaîne notamment, n'ont donné que des résultats médiocres (Rdt 20 %).

(*) Séance du 13 janvier 1969.

(1) (a) K. D. Kopple, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1586; (b) W. Traube et N. Passarge, *Chem. Ber.*, 49, 1916, p. 1692.

(2) (a) M. Murakami, K. Suzuki, H. Itatami, M. Kyo et S. Senoo, Brevet japonais, n° 21.974, 1965; (b) A. Kasahara et T. Hongu, *Yamagata Dargaku Kiyo*, Shizen Kagaku, 6 (3), 1965, p. 263.

(3) G. E. Arth, G. I. Poos, P. M. Lukes, F. M. Robinson, W. F. Johns, M. Feurer et L. H. Sarett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1715.

(4) A. C. Mc Kinnis, U. S. n° 2.756.252; *Chem. Abstr.*, 79, 1957, p. 5631.

(5) P. Angibeaud, M. Larchevêque, H. Normant et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 595.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherches associée au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la condensation de l'hydrazine sur des dérivés du dicarbométhoxy-3.4 furanne.* Note (*) de MM. **Georges Le Guillanton** et **Alain Daver**, présentée par M. Henri Normant.

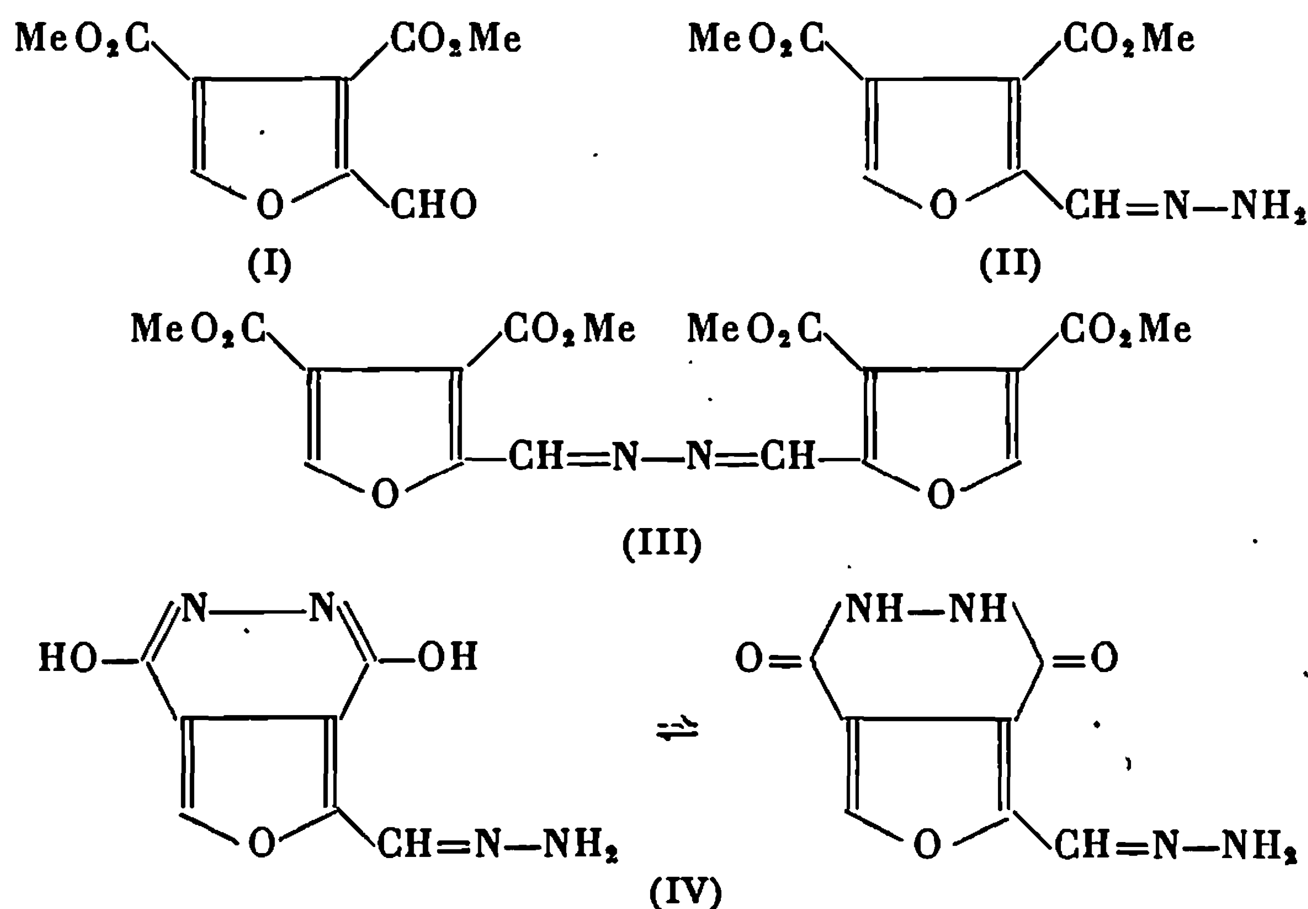
Les dicarbométhoxy-3.4 furannes substitués en 2 par une fonction aldéhyde, acyle ou nitrile, réagissent avec l'hydrate d'hydrazine en donnant des produits différents selon les conditions expérimentales. Les aldazines ou les hydrazones obtenues conduisent, après cyclisation, à des carbométhoxy-3 oxo-4 dihydro-4.5 furo-(2.3-*d*) pyridazines.

Des publications récentes [(1), (2)] ont montré, qu'à partir du formyl-2 carboxy-3 furanne ou de son ester éthylique, on accédait assez facilement, par traitement à l'hydrazine, à des furo-(2.3-*d*) pyridazines.

Nous avons appliqué la même réaction sur des dicarbométhoxy-3.4 furannes substitués en position 2 par des fonctions aldéhyde, acyle ou nitrile, produits ayant été préparés et décrits par L. Mavoungou-Gomes (3). Les résultats varient suivant la nature du substituant et suivant les conditions expérimentales.

1. Condensations avec l'hydrate d'hydrazine. — *a. Formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne.* — 1° Si l'on additionne *rapidement* en proportions équimoléculaires l'hydrate d'hydrazine à une solution alcoolique froide de formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne (I), on obtient l'hydrazone (II) avec un rendement de 90 %; F 115-117°. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : bandes, NH_2 à 3 370 cm^{-1}; NH à 3 220 cm^{-1}; CO ester à 1720 cm^{-1}.

2° Si, dans les mêmes conditions de concentration et de température, on ajoute l'hydrate d'hydrazine *goutte à goutte*, l'aldazine (III) précipite. Rdt 26 %; F 215-217° (dioxanne). Spectre infrarouge (KBr) : bande CO ester, 1725 et 1700 cm^{-1}; bande CH=N—, 1640 cm^{-1}.

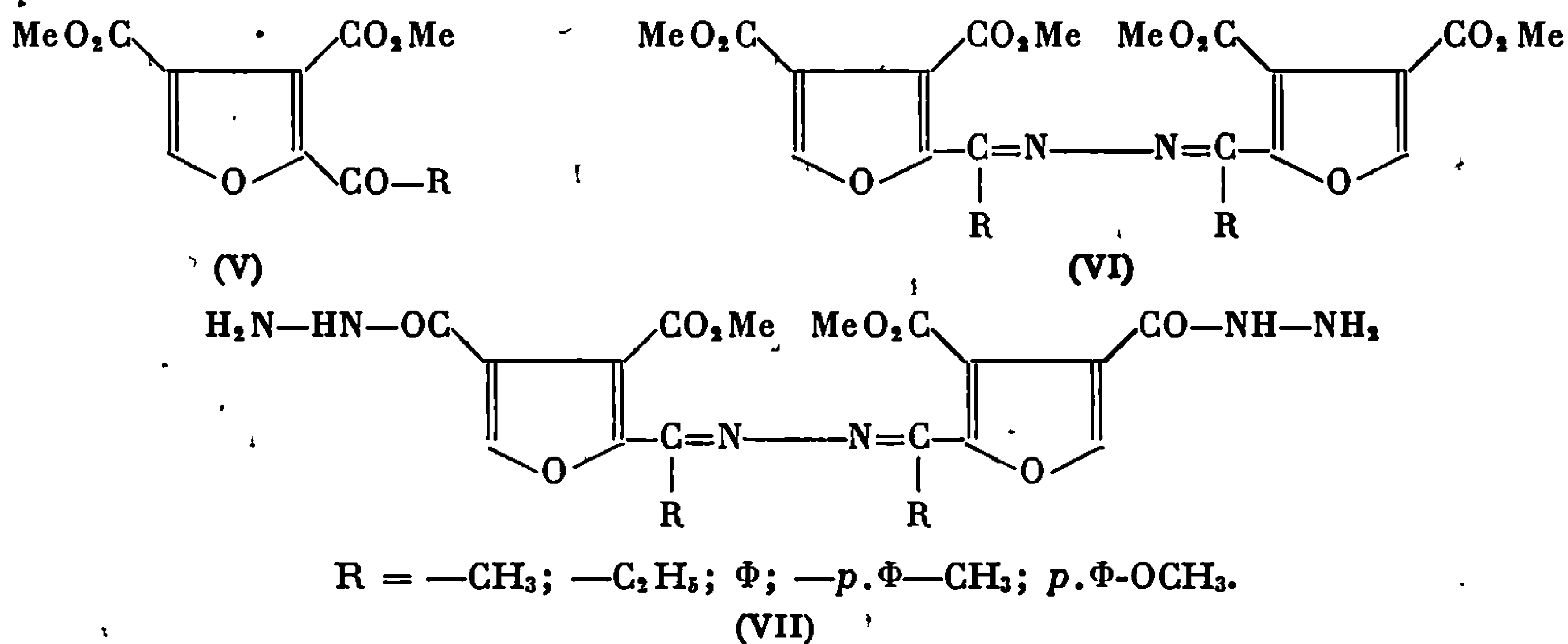


Après filtration de l'aldazine on isole l'hydrazone (II) de la solution alcoolique. Rdt 60 %.

3° En opérant, toujours *à froid* dans l'éthanol, mais avec une quantité plus grande d'hydrazine (2 moles pour 1 mole), à côté de l'hydrazone (II) (Rdt 85 %), on isole une petite quantité d'hydrazone de la formyl-2 dihydroxy-3.6 furo-(3.4-*d*) pyridazine (IV) provenant d'une cyclisation entre les deux fonctions ester; F 400°. Spectre infrarouge (KBr) : bande NH_2 à 3 320 cm^{-1}; bande CH=N— à 1640 cm^{-1}. Une faible bande CO à 1670 cm^{-1} indique l'autre forme tautomère (équilibre lactime-lactame). Cette structure a été retenue en fonction des critères de solubilité définis par Jones [4] pour des composés voisins.

4° L'aldazine (III) est obtenue avec un rendement quantitatif, en opérant à 0° dans l'acide acétique à 90 % [une mole d'hydrazine pour 2 moles de (I)].

b. Acyl-2 et aroyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes (V).



Toutes les condensations ont été réalisées dans l'éthanol à 0° et dans le rapport molaire 1/1.

1° Dans le cas où R = alkyle, on isole l'aldazine (VI) (Rdt 50 %) et le monohydrazide (VII) de cette même aldazine (Rdt 30 %). Le monohydrazide se forme en position 4 sur le groupement carbométhoxy le moins encombré [4].

(VI) $R = CH_3$. F 186-187° (EtOH).

(VI) $R = C_2H_5$. F 168° (EtOH).

Spectre infrarouge ($CHCl_3$) pour ces deux composés : bande CO ester à 1725 cm^{-1}.

(VII) $R = CH_3$. F 320° (eau-EtOH).

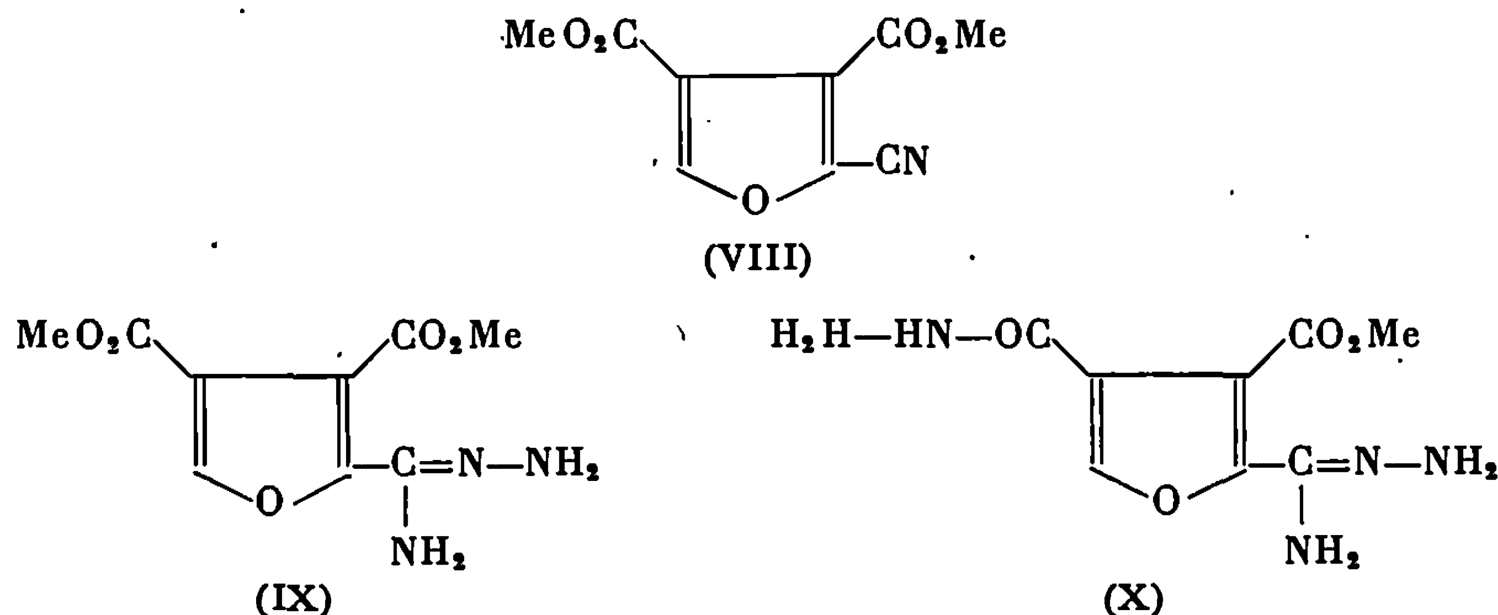
(VII) $R = C_2H_5$. F 300° (eau-EtOH).

Spectre infrarouge (KBr) : bandes NH à 3 225 cm^{-1}, NH_2 à 3 450 cm^{-1}, CO ester à 1725 cm^{-1} et CO hydrazide à 1675 cm^{-1}.

2° Lorsque R = Φ ou —p.Φ-CH_3, aucun produit ne se forme. Ce manque de réactivité serait attribué à l'encombrement stérique [5].

On note cependant une exception pour le cas où R = — p.Φ-OCH_3; le monohydrazide de l'aldazine a été isolé (VII) (R = — p.Φ-OCH_3). F 262°. Spectre infrarouge : bande CO hydrazide à 1640 cm^{-1}.

c. Cyano-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne (VIII).



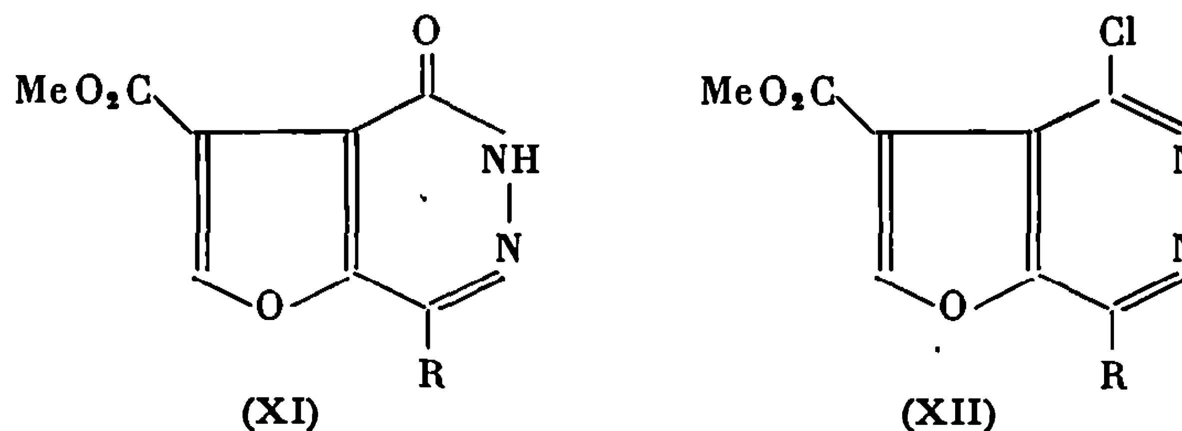
La condensation a été effectuée dans l'éthanol à 0°, dans le rapport molaire 1/1.

A côté d'un composé coloré, instable à l'air, dont on étudie la structure, on a identifié :

— l'hydrazidine (IX); F 192°. Spectre infrarouge (KBr) : bandes, CO ester à 1730 cm^{-1} et C=N— à 1650 cm^{-1}. Une telle structure a déjà été signalée ([6]);

— le monohydrazide (X) de l'hydrazidine (IX). F 320°.

2. Cyclisation en furo-(2.3-*d*) pyridazines.



L'hydrazone (II) chauffée à reflux dans l'acide acétique à 90 %, se cyclise en carbométhoxy-3 oxo-4 dihydro-4.5 furo-(2.3-*d*) pyridazine (XI), (R = H); F 220°-222° (acide acétique). Spectre infrarouge (KBr) : bandes, CO ester à 1720 cm^{-1} et CO lactame à 1650 cm^{-1}.

Le même produit est obtenu par chauffage de l'aldazine (III) dans l'acide acétique.

A partir des aldazines (VI) on a obtenu de la même façon :

— La carbométhoxy-3 oxo-4 dihydro-4.5 méthyl-7 furo-(2.3-*d*) pyridazine (XI) (R = CH_3); F 215-217° (EtOH);

— La carbométhoxy-3 oxo-4 dihydro-4.5 éthyl-7 furo-(2.3-*d*) pyridazine (XI) (R = C_2H_5); F 171-172°.

Les furopyridazines (XI) soumises à l'action de $POCl_3$ sont facilement transformées en dérivés chlorés correspondants (XII).

a. Carbométhoxy-3 chloro-4 furo-(2.3-*d*) pyridazine (XII) (R = H); F 163° (EtOH), peu stable.

b. Carbométhoxy-3 chloro-4 méthyl-7 furo-(2.3-*d*) pyridazine (XII), ($R = CH_3$); F 125°.

Les spectres infrarouges ($CHCl_3$) de ces deux dérivés présentent une bande CO ester à 1725 cm^{-1}. La bande CO lactame a disparu.

Les analyses élémentaires sont conformes aux produits décrits.

Parallèlement à l'étude chimique de ces furopyridazines, nous déterminons aussi leur comportement polarographique, afin de comparer les résultats de la réduction avec ceux obtenus pour les aldazines.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) M. Robba, M. C. Zaluski et B. Roques, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 413.
(2) J. P. Marquet, E. Bisagni et J. André-Louisfert, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1175.
(3) L. Mavoungou-Gomes, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1803.
(4) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 159.
(5) L. Mavoungou-Gomes, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 677.
(6) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 31.

(*Équipe de Recherches du C. N. R. S.,*
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858, 49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 21 octobre 1968.)

Note présentée le 6 mai 1968, de M. *André Mathieu* et Mlle *Jacqueline Boyer*, Transposition de fluorényl-9 cétones substituées :

Page 1079, le tableau I, doit être remplacé par le suivant :

TABLEAU I.

Composés (solvant de recristallisation).		Spectre infrarouge $\nu_{C=O}$ (cm⁻¹).	Spectre ultraviolet (cm⁻¹). λ_{max}	ε_{max}
Méthyl-2 méthyl-9 fluorène	$É_2$ 135°	–	220 (17 290) 293 (6 650)	255 (22 260) 304 (8 645)
Méthyl-2 éthyl-9 fluorène	$É_{0,25}$ 110	–	220 (15 230) 293 (6 160)	260 (19 950) 305 (7 340)
(II *a*) (méthanol)	F 138	1712	235 (10 230)	327 (17 950)
Oxime (méthanol)	F 190			
(II *c*) (méthanol)	F 91	1712	235 (14 170)	330 (21 120)
Oxime (méthanol)	F 187			
(III *b*)	$É_3$ 175	1706	223 (21 450) 295 (5 850)	270 (19 020) 305 (5 360)
Oxime (méthanol-eau)	F 156			
(III *c*) (éther pétrole)	F 87	1714	220 (19 570) 290 (6 050)	268 (20 520) 303 (5 380)
Oxime (méthanol-eau)	F 142			



ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 28 octobre 1968.)

Note présentée le 6 mai 1968, de M. *Robert Perz* et Mlle *Jacqueline Boyer*, Influence de l'agent acide sur la transposition pinacolique de fluorényl-9 carbinols :

Page 1171, le tableau II doit être remplacé par le suivant :

TABLEAU II.

Spectres ultraviolets de fluorényl-9 carbinols et de leurs cétones de transposition mesurés en solution acide sulfurique.

Glycols.	Max. (nm) (log ε).			Cétone de transposition.	Rdt %.
(I *a*)	262 (4,36)	284 (4,12)	–	(II *a*)	5
	315*	480 (3,35)	–	(III *a*)	75
(I *b*)	270 (4,43)	288*	355 (4,05)	(II *a*)	4
	405 (3,72)**	–	485 (3,69)	(III *a*)	65
(I *c*)	276 (4,33)	–	–	(II *e*)	65
(I *d*)	276 (4,39)	–	–	(II *e*)	66
(I *e*)	276 (4,33)	–	–	(II *e*)	90
(I *f*)	262 (4,37)	280*	–	(II *f*)	60
	500 (3,93)	–	–	(III *f*)	Traces
(I *g*)	262 (4,31)	280*	315*	(II *g*)	30
	490 (3,15)	–	–	(III *g*)	10

Cétones de transposition.	Max. (nm) (log ε).		
(II *a*)	284 (4,50)	–	–
(III *a*)	262 (4,53)	325 (3,93)	480 (3,52)
(II *e*)	276 (4,38)	–	–
(II *e*)	278 (4,32)	–	–
(II *f*)	284 (4,27)	–	–
(III *f*)	260 (4,45)	320 (4,01)	470 (3,67)
(II *g*)	284 (4,45)	–	–
(III *g*)	259 (4,45)	320 (4,03)	460 (3,73)

* épaulement; ** maximum dont nous n'avons pu établir l'origine.

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 20 janvier 1969.)

Note présentée le 23 décembre 1968, de MM. *Christian Laurence* et *Robert Chiron*, Étude par spectroscopie ultraviolette et infrarouge des produits obtenus par action d'organomagnésiens RMgX sur des succinimides $R'NCOCH_2CH_2CO$ ou par condensation d'amines $R'NH_2$ avec des olides $RC{=}CH{-}CH_2COO$:

Page 280, dans la numérotation des bandes de la figure, dans les spectres 1, 3, 8, *au lieu de* 1, *lire* 1′; dans le spectre 7, *au lieu de* 6, *lire* 5 + 6.

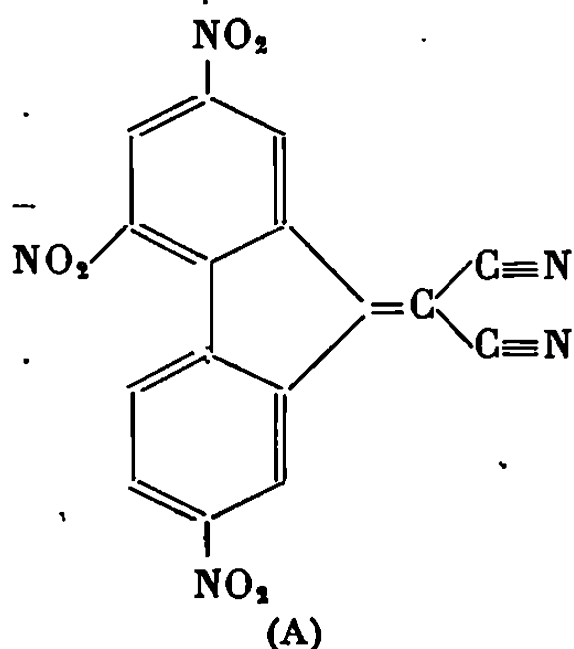


NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

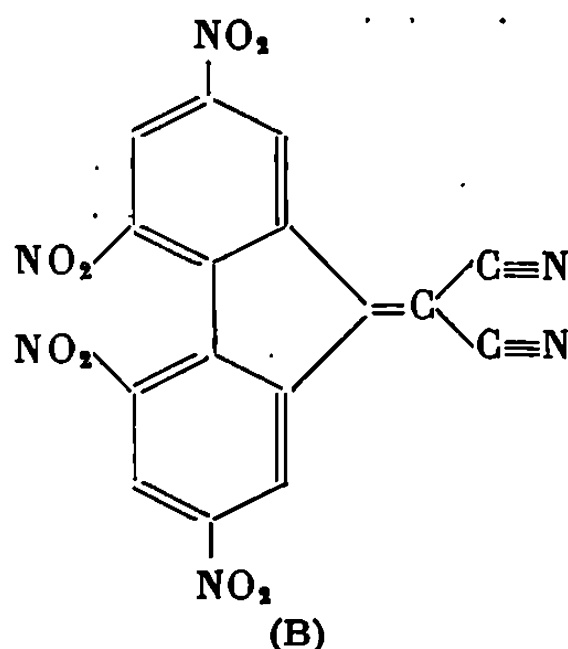
CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique de quelques complexes formés par les dicyanométhylène-9 polynitrofluorènes.* Note (*) de MM. **Paul Dupuis** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

On a mesuré la résistivité électrique des complexes isolables, de stœchiométrie 1 : 1, qui se forment entre les anions radicaux dérivés des tri- et tétranitro-dicyanométhylène-9 fluorènes et divers ions ammonium quaternaires organiques. Le comportement de ces composés est comparé à celui des associations analogues que l'on obtient à partir du tétracyanoquinodiméthane.

1. Introduction. — Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit la préparation et les caractéristiques spectroscopiques de nombreux complexes cristallisables formés entre les anions radicaux qui résultent de la réduction du trinitro-2.4.7 (A) et du tétranitro-2.4.5.7 dicyano-méthylène-9 fluorène (B) et divers ions ammonium quaternaires organiques.



(A)



(B)

Ces produits présentant des analogies manifestes avec les combinaisons du même type que l'on obtient à partir du tétracyanoquinodiméthane, nous avons complété les essais que nous avions antérieurement entrepris sur la conductivité électrique des cristaux moléculaires ([2]) par des mesures sur les nouvelles espèces dont nous disposions.

2. Mesure des résistivités électriques. — Les expériences ont été effectuées dans les conditions que nous avons déjà décrites ([2]) et elles concernent les produits dont les caractéristiques sont indiquées dans la Note précédente ([1]).

Il y a lieu de remarquer que la précision des mesures varie suivant la nature du composé qui en est l'objet. C'est ainsi que la reproductibilité

TABLEAU.

Caractéristiques électriques
des complexes des polynitrodicyanométhylène-9 fluorènes (A) *et* (B).

Cation ammonium associé.	Complexes obtenus à partir de (A). Type.	ρ_{25} (Ω.cm).	E (eV).	Complexes obtenus à partir de (B). Type.	ρ_{25} (Ω.cm).	E (eV).
Quinoléinium	–	–	–	1 : 1	$1,7.10^4$	0,25
Quinoléinium N-méthylé	1 : 1	5.10^8	–	1 : 1	$4,5.10^4$	0,31
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé	1 : 1	5.10^5	–	–	–	–
Quinoléinium N-éthylé	1 : 1	2.10^4	–	1 : 1	$1,4.10^8$	–
Méthyl-2 quinoléinium N-éthylé	1 : 1	5.10^4	–	–	–	–
Acridinium	–	–	–	1 : 1	5.10^4	–
Acridinium N-méthylé	–	–	–	1 : 1	5.10^7	0,46
Diméthyl-1.3 benzimidazolium	1 : 1	10^7	–	1 : 1	5.10^4	–
Méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium	1 : 1	3.10^6	–	1 : 1	2.10^6	–
Triméthyl-1.2.3 benzimidazolium	2 : 1	50	0,085	–	–	–
	1 : 1	$2,5.10^6$	–	1 : 1	$3,3.10^6$	0,35
Éthyl-1 diméthyl-2.3 benzimidazolium	1 : 1	2.10^6	–	–	–	–
Benzothiazolium N-méthylé	1 : 1	330	0,15	1 : 1	900	0,18
Benzothiazolium N-éthylé	1 : 1	2.10^4	–	1 : 1	$3,3.10^6$	–
Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé	–	–	–	1 : 1	$1,7.10^5$	–
Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé	–	–	–	1 : 1	$3,3.10^6$	–
Triméthylindoléninium N-méthylé	–	–	–	1 : 1	$3,3.10^6$	–
O-phénanthrolinium N-méthylé	1 : 1	$1,5.10^7$	–	–	–	–
O-phénanthrolinium N-éthylé	1 : 1	$2,5.10^6$	–	–	–	–
Méthyldiéthylcyclohexyl-ammonium	1 : 1	$2,5.10^8$	–	1 : 1	2.10^{11}	–

est assez médiocre lorsque l'on opère avec les complexes 1 : 1 qui dérivent de (A) et avec lesquels nous avions déjà rencontré des difficultés lors de la purification. Dans ce cas, la valeur ρ_{25} rapportée pour la résistivité à 25°C est seulement une indication d'ordre de grandeur qui n'est exacte qu'à une décade près. Au contraire, le dérivé tétranitré (B) conduit à des associations équimoléculaires stables et très bien définies et l'incertitude sur ρ_{25} est à peine supérieure à celle que nous avions évaluée dans le cas du tétracyano-quinodiméthane (20 % près). L'erreur sur les énergies d'activation n'excède pas 2 %.

Le tableau rassemble les résultats que nous avons obtenus. Aux résistivités ρ_{25} exprimées en Ω.cm, nous avons adjoint, dans les cas les plus caractéristiques, les énergies d'activation E (en électrons-volts), qui rendent compte de la variation de la conductivité en fonction de la température entre — 30 et + 80°C.

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$

3. Commentaires et conclusion. — Les valeurs rapportées dans le tableau appellent quelques commentaires.

On constatera d'abord que les associations équimoléculaires formées à partir des réactifs (A) et (B) ont des résistivités généralement comprises entre 10^3 et 10^8 Ω.cm et qui sont donc effectivement du même ordre de grandeur que celles des complexes correspondants du tétracyanoquinométhane [([2]), ([3])].

Les valeurs trouvées pour les énergies d'activation sont de quelques dixièmes d'électrons-volts et, dans tous les cas, E varie dans le même sens que ρ_{25}.

Le seul complexe 2 : 1 qui a pu être préparé en associant l'anion-radical $A^{(-)}$ avec le cation triméthyl-1.2.3 benzimidazolium présente un comportement électrique qui, sans être aussi exceptionnel que celui de certaines combinaisons analogues du tétracyanoquinodiméthane, est toutefois assez remarquable puisque sa résistivité n'est que de 50 Ω.cm et que son énergie d'activation est inférieure à 0,1 eV.

Dans la mesure où les complexes étudiés ont une stœchiométrie bien définie, ce qui est le cas pour les associations 1 : 1 obtenues à partir du réactif tétranitré (B), les observations faites sur le tétracyanoquinodiméthane se trouvent confirmées. Lorsque l'azote ammonium appartient à une base hétérocyclique, la conductivité décroît lorsque le quatrième substituant est un radical alcoyle de plus en plus volumineux.

On notera enfin le comportement particulier des espèces qui contiennent le cation benzothiazolium N-méthylé qui, dans les séries (A) et (B), ont des résistivités inférieures à 1 000 Ω.cm.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

([1]) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 557.
([2]) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 688, 777 et 1297.
([3]) L. R. Melby et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3374; *Can. J. Chemistry*, 43, 1965, p. 1448.

(E.N.S.I.C., Faculté des Sciences de Nancy,
Laboratoire de Chimie industrielle organique,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy*, *Meurthe-et-Moselle.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption de l'oxygène sur le chromite de magnésium.*

Note (*) de MM. **Bernard Gillot**, **Michel Moreau** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

Sur le chromite de magnésium préparé à basse température (≦ 500°C), l'oxygène est chimisorbé réversiblement, au-delà de 300°C sous la forme (O^-). Aux degrés de recouvrement inférieurs à 0,1, l'adsorption est localisée, puis l'adsorbat devient rapidement mobile lorsque le degré de recouvrement augmente. La chaleur d'adsorption isostérique décroît exponentiellement lorsque le degré de recouvrement augmente et tend vers 50 kcal/mole lorsque celui-ci tend vers zéro.

Le chromite de magnésium finement divisé est préparé par une méthode analogue à celle de Adkins Connor [1]. La surface est stabilisée par un traitement sous vide dynamique $\leqq 5.10^{-6}$ torr, à 450°C pendant une semaine. Les mesures d'adsorption sont effectuées à l'aide de la méthode volumétrique classique; la pression est mesurée avec une jauge type Pirani. Pour chaque série d'expériences la reproductibilité des mesures est contrôlée, ainsi que la réversibilité de l'adsorption dans le domaine de température supérieur à 300°C.

Les courbes isothermes obtenues entre 250 et 500°C sont représentées figure 1. A leur forme on constate deux domaines distincts, ceux-ci apparaissent également sur les courbes isobares (*fig.* 2). Aux températures supérieures à 300°C, les isothermes sont bien représentées par l'équation de Halsey [2] :

$$\theta = (a_0 P)^{\frac{1}{2}} \frac{RT}{q-(1-rT)}$$

indiquant une adsorption dissociante, sur une surface de nature hétérogène [3]. Les transformées linéaires obtenues à partir de la relation

$$\log\theta = f\left(\frac{1}{2}\log P\right)$$

concourent en un point de coordonnées $\theta = 1$ et $p = 1/a_0$ (*fig.* 1). Le volume équivalent à la monocouche ainsi déterminée est de 3,2 ml/g, soit 2.10^{14} sites/cm². Cette valeur conduit bien à admettre une chimisorption dissociante de l'oxygène dans ce domaine de température. En effet, le

TABLEAU.

T (°K).	θ.	v_{ads} (ml).	q_{st} (kcal/mole).	ΔS_t^0 u. e. ($S_g^0 - S_a^0$).	($S_g^0 - S_c'$).	($S_g^0 - S_c$).	ΔS exp u. e.
630	0,05	0,16	34	13	33,3	30	34
	0,125	0,4	22	–	35	32	17,4
	0,2	0,65	16	–	–	–	10
	0,4	1,3	10	–	–	–	–
688	0,05	0,16	34	12,3	32	29	33,5
	0,125	0,4	22	–	–	–	15,2
	0,2	0,65	16	–	–	–	8
	0,4	1,3	10	–	–	–	–

volume de la monocouche déterminé à partir de la transformée de Langmuir pour l'isotherme à — 196°C est $V_m = 7{,}5$ ml, soit environ 5.10^{14} sites/cm². Chaque molécule d'oxygène occupe donc deux sites d'adsorption. L'encombrement de chaque atome pouvant atteindre alors 18 Å². La

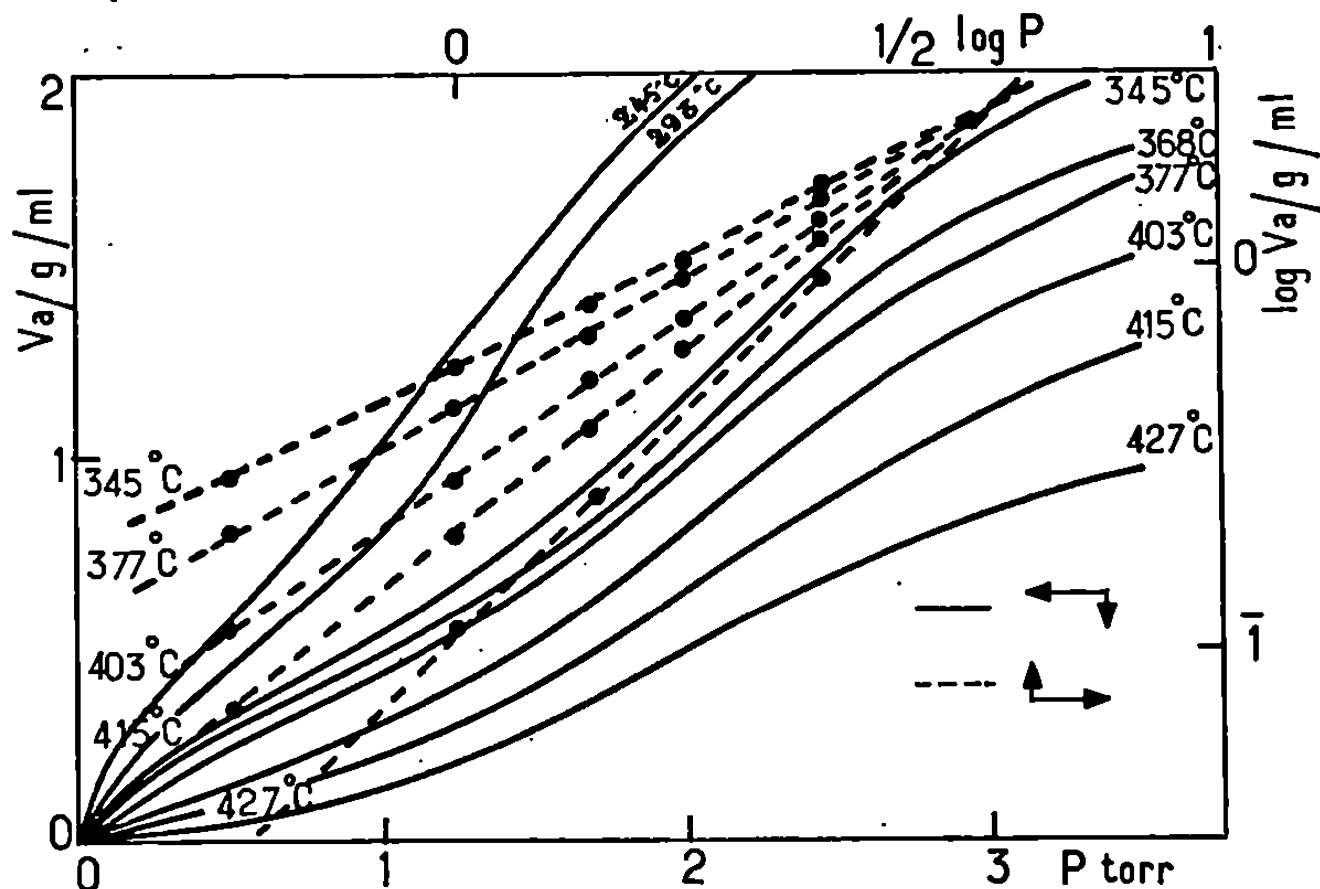


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption de l'oxygène sur le chromite de magnésium et transformées log V = 1/2 log P.

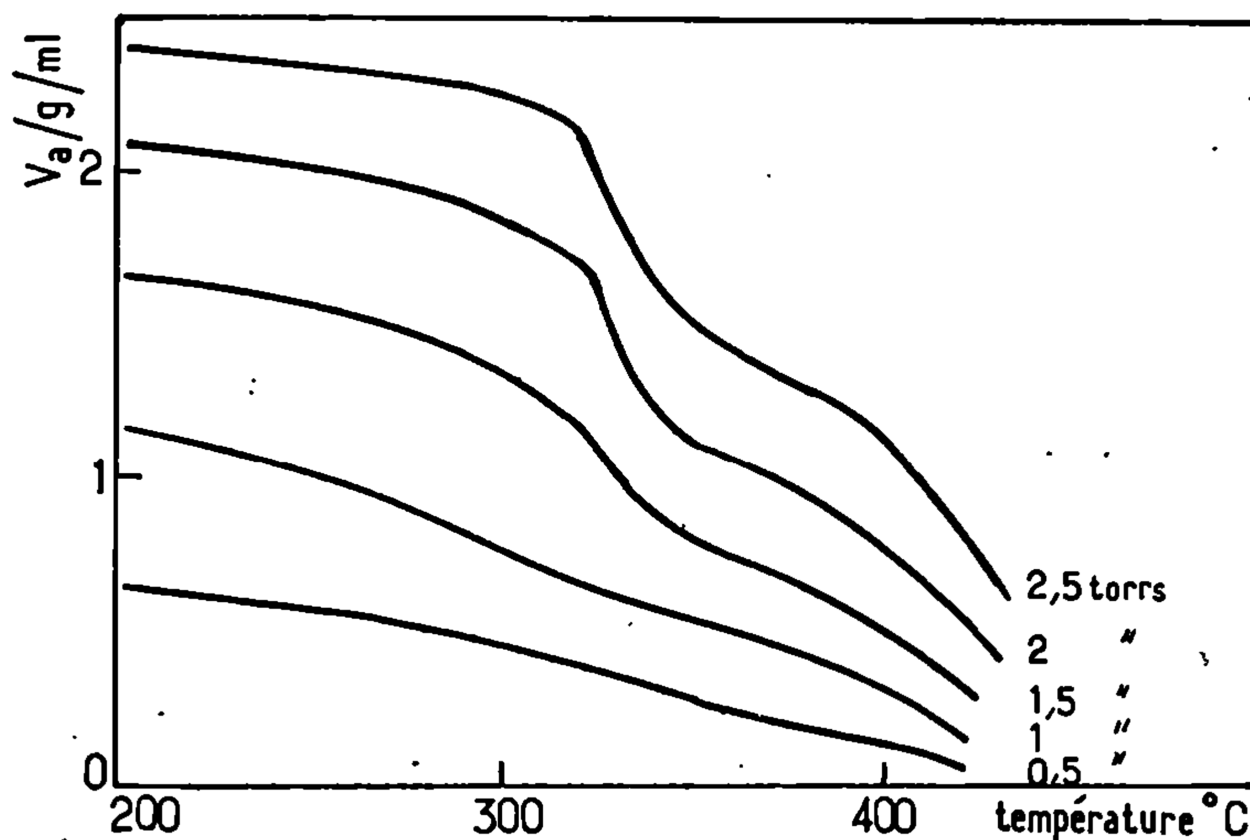


Fig. 2. — Isobares d'adsorption de O_2.

chaleur d'adsorption isostérique décroît exponentiellement lorsque le degré de recouvrement augmente (*fig.* 3) pour $\theta = 0{,}05$, $q_{st} = 34$ kcal/mole et tend vers 50 kcal/mole lorsque $\theta \to 0$.

Le calcul de la perte d'entropie différentielle par adsorption a été effectué selon les données de J. H. de Boer et S. Kruyer (³). On appelle S_g^0 l'entropie de l'oxygène gazeux pris dans les conditions standard et S_a^0 l'entropie

du gaz adsorbé assimilé à un film mobile à la surface ; S_c est l'entropie de configuration de la molécule d'oxygène localisée, les mouvements s'effectuant par saut de site en site et S'_c l'entropie de configuration de l'atome d'oxygène dans le cas où quatre sites voisins sont des positions possibles d'occupation. On compare la perte d'entropie expérimentale calculée à partir des isothermes, à la perte d'entropie théorique dans le cas où l'adsorption constitue un film mobile superficiel et dans le cas où l'adsorption dissociante ou non, est localisée. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.

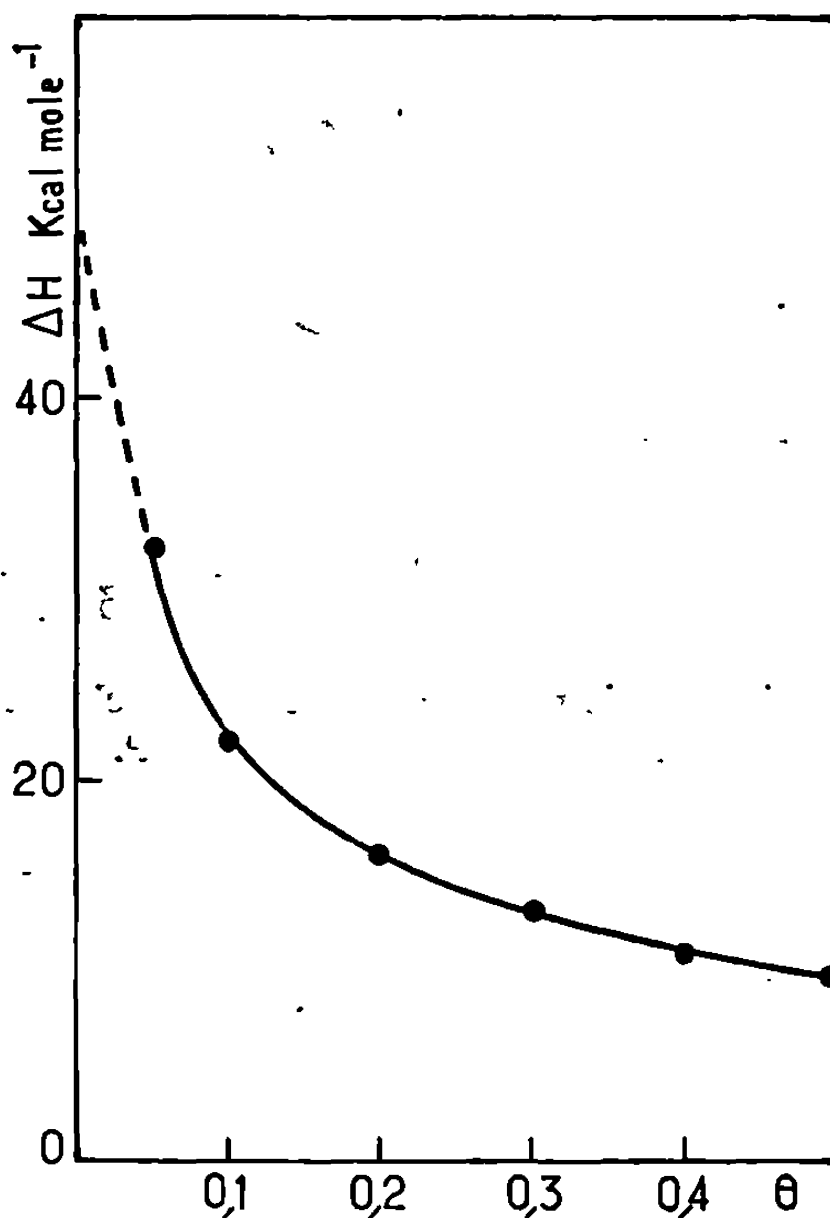


Fig. 3. — Variation de la chaleur d'adsorption en fonction du degré de recouvrement.

On constate qu'au degré de recouvrement inférieur à 0,1, l'adsorption de l'oxygène est localisée, mais la précision du calcul ne permet pas de choisir entre une adsorption moléculaire ou atomique, les valeurs obtenues étant voisines. Il paraît néanmoins probable en raison des précédents résultats (analyse des isothermes) qu'il s'agit d'une chimisorption dissociante. Lorsque le recouvrement augmente, l'adsorbat se comporte comme un film mobile suivant les deux directions du plan. La perte d'entropie expérimentale correspond alors à la perte d'un degré de liberté de translation et de rotation perpendiculaire à la surface.

Dans le domaine des températures inférieures à 300°C, la chimisorption de l'oxygène n'est probablement plus réversible. Les expériences de conductivité effectuées en présence d'oxygène entre 100 et 600°C mettent en

évidence un comportement distinct du système chromite de magnésium-oxygène suivant la température. Au-dessous de 300°C, la présence d'oxygène sur un échantillon préalablement dégazé, diminue la conductivité du chromite de magnésium comme dans le cas d'un semi-conducteur de type N (excès de métal). Aux températures supérieures l'adsorption d'oxygène augmente la conductivité comme dans le cas d'un oxyde P (excès d'anion) (*fig.* 4). Ce résultat ne s'explique que par la présence en surface d'ions Cr^{3+} ou Cr^{2+} intersticiels, ou par l'existence d'ions Mg^{2+} en excès.

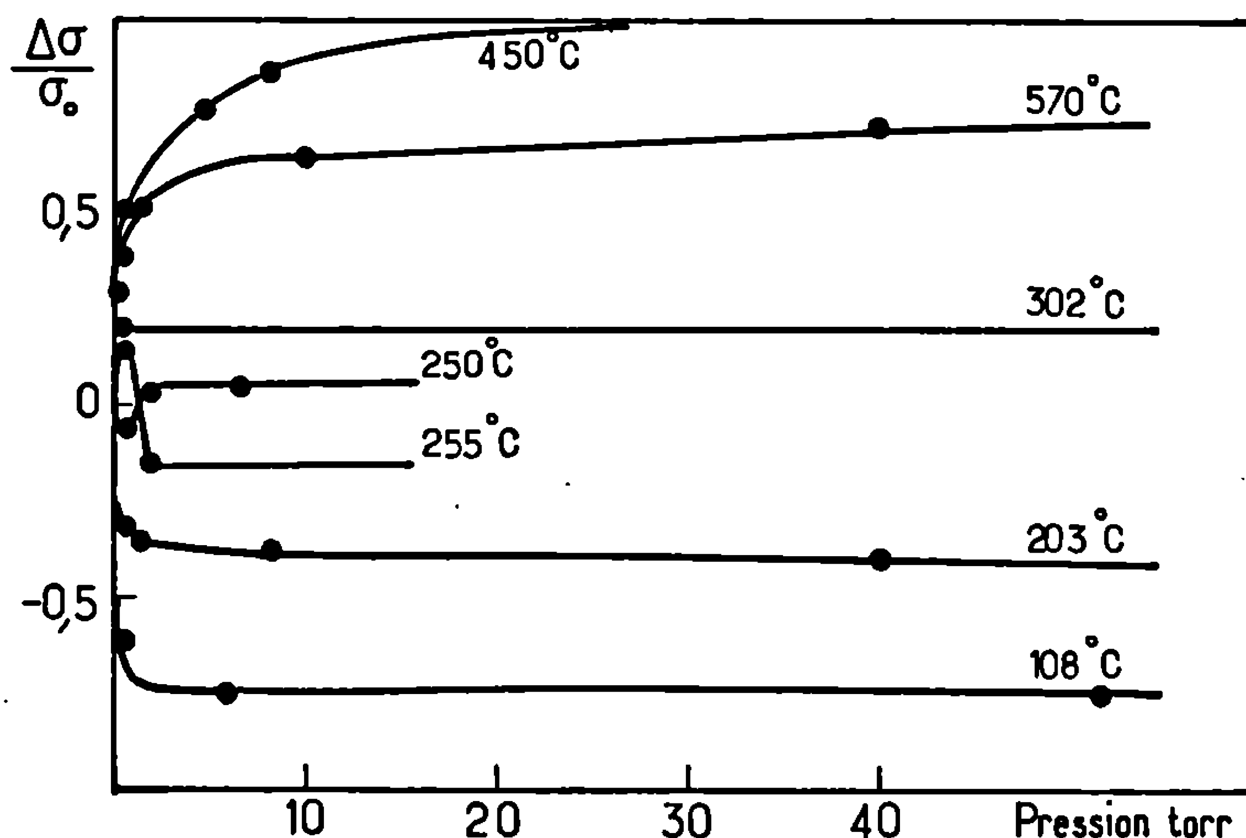


Fig. 4. — Variation de la conductivité du chromite de magnésium avec la pression d'oxygène pour différentes températures.

L'oxygène saturerait en premier lieu les cations superficiels en excès et cela d'autant plus vite que la pression d'oxygène et la température sont plus élevées. Au-dessus de 300°C le processus très rapide n'intervient plus et la chimisorption de l'oxygène s'effectue réversiblement, la diffusion étant assez rapide pour que le réseau superficiel du chromite devienne excédentaire en oxygène et se comporte comme un oxyde de type P. Ce résultat met en évidence la nature non stœchiométrique du chromite de magnésium préparé par pyrolise du chromate double d'ammonium et de magnésium à une température relativement basse (< 450°C), et la complexité du mécanisme d'adsorption de l'oxygène sur un tel composé.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) H. ADKINS et R. CONNOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1930, p. 1901.
(2) G. HALSEY, *Advances in Catalysis*, 4, 1952, p. 259.
(3) D. O. HAYWARD et B. M. W. TRAPNELL, *Chemisorption*, Butterworths, Londres, 1964.
(4) J. H. DE BOER et S. KRUYER, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 55 B, 1952, p. 451.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Graphitation des carbones durs, effet des promoteurs (étude en microscopie et diffraction électroniques).* Note (*) de Mme **Agnès Oberlin** et M. **Jean-Pierre Rouchy**, présentée par M. Jean Wyart.

Un carbone dur chauffé en présence de fer puis purifié, se transforme en un mélange de graphite et de phase graphitable. Celle-ci a été étudiée en microscopie et diffraction électroniques. Elle est composée de sphérules creuses où les couches graphitiques (en empilement turbostratique) sont orientées tangentiellement à la surface. La graphitation s'opère de façon analogue à celle des noirs thermiques (polygonisation). Le fer agit en formant avec le carbone un composé instable qui se détruit en libérant des globules de fer. Ceux-ci s'entourent alors d'une coque de carbone graphitable.

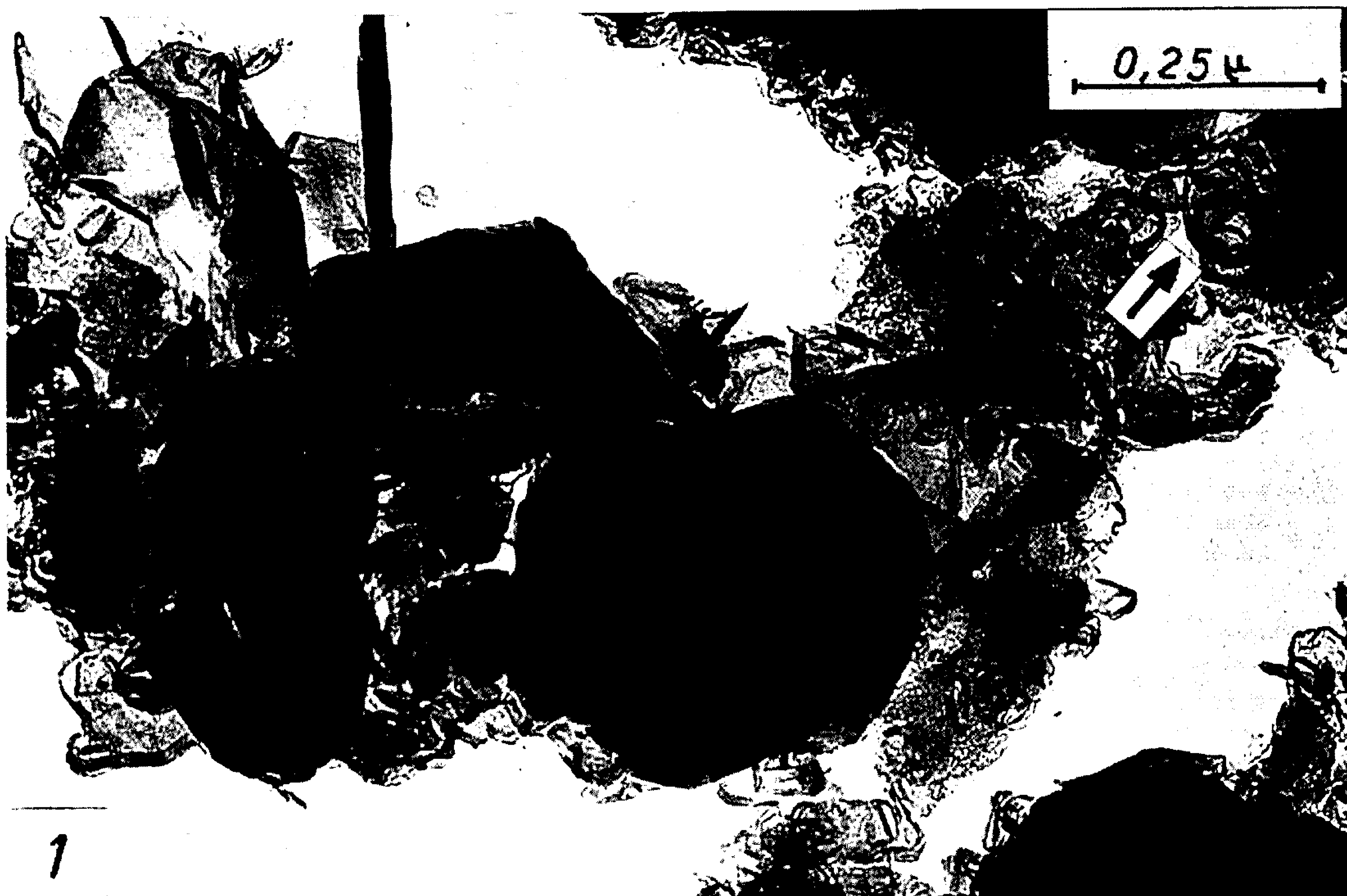
Les carbones se divisent d'une part en carbones graphitables ou tendres qui se transforment progressivement et totalement en graphite, d'autre part, en carbones non graphitables ou durs. La majeure partie de la masse d'un carbone dur ne se transforme jamais en graphite, cependant, au-dessus de 2 000°C, il peut apparaître une petite quantité d'un mélange de graphite et de phase graphitable (graphitation en trois phases) (1). Lorsque la température croît, la quantité de graphite formé à 2 200° augmente aux dépens de la phase graphitable sans passer par les transformations progressives propres aux carbones tendres. L'étude de plusieurs carbones durs en microscopie et diffraction électroniques [(2), (3), (4)], a permis de montrer que la graphitation en trois phases est un phénomène général lorsqu'on chauffe des échantillons en poudre. Les phases cristallines (graphite et phase graphitable) se forment systématiquement à la surface externe du grain de carbone tandis que la masse du coke se modifie relativement peu : les domaines élémentaires très petits formant le coke de départ, d'abord orientés au hasard s'empilent pour former des fibres longues d'environ 150 Å. Le mécanisme de formation des phases graphitiques et graphitables est donc vraisemblablement le suivant : les domaines élémentaires constituant le coke de basse température, ont leurs bords reliés par des liaisons fortes qui les maintiennent orientés au hasard dans la masse des grains de sorte que le chauffage développe d'énormes tensions internes. Au-dessus de 2 000°C, la diffusion du carbone dans le carbone devient notable; elle peut donc assurer un transport de matière non négligeable. En même

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Sphérules de carbone graphitable.

Fig. 2. — Particules du composé fer-carbone.

Fig. 3. — Globules de fer α au centre des sphérules de phase graphitable.


0,25 µ
1


0,25 µ
2


0,25 µ
3

temps les liaisons fortes qui maintiennent les petits éléments figés dans leur désordre, commencent à se rompre; toutes les circonstances favorables pour assurer une croissance cristalline rapide sont donc rassemblées et une partie de la masse du carbone va cristalliser. Le relâchement ainsi apporté aux tensions internes ne permet plus la formation de phases cristallines lorsque la température continue à augmenter et l'on observe seulement la faible réorganisation de la matrice de carbone.

Depuis longtemps [(5), (6)] il a paru intéressant de trouver un moyen de rendre un carbone dur graphitable dans toute sa masse, à une température aussi basse que possible. Le rôle du fer à l'état liquide a été, en particulier, nettement mis en évidence (7) et l'on a montré que l'adjonction au coke de 10 % en poids de fer donnait, après chauffage à 1800°C, un mélange de graphite et de carbone graphitable. Cependant, le mécanisme exact de cette transformation n'est pas éclairci complètement, particulièrement en ce qui concerne la phase graphitable dont on sait seulement qu'elle se produit par migration du fer dans le carbone. On ne sait pas si le fer forme avec le carbone un composé instable, ni si la transformation affecte les phases graphitiques et graphitables de surface ou bien la masse du grain. Il nous a donc paru intéressant de reprendre ce problème et d'étudier, principalement à l'aide des techniques de microscopie et diffraction électroniques, la formation de phase graphitable lorsqu'on chauffe un mélange de fer et de coke de saccharose au-dessus de la température de fusion du fer.

La préparation des échantillons a été faite à partir d'un coke de saccharosé après avoir effectué un mélange aussi homogène que possible avec 10 % en poids de fer. Une partie de l'échantillon a été chauffée à 1600°C (échantillon 1) et le reste à 1800°C (échantillon 2). Après refroidissement, on a étudié une fraction non débarrassée du fer (échantillons 1 A et 2 A) et une fraction purifiée par chauffage sous courant de chlore (échantillons 1 B et 2 B). A ces échantillons en a été ajouté un autre, traité à 1800°C en présence de fer puis débarrassé du fer et porté au-dessus de 2 400°C (échantillon 3). Toutes ces poudres ont été contrôlées aux rayons X par un examen des diagrammes Debye et Scherrer effectués en utilisant la radiation K_α du cobalt. On a ainsi vérifié l'absence du fer dans les échantillons 1 B, 2 B et 3, tandis qu'on a noté la présence de fer α dans les échantillons 1 A et 2 A. Si nous comparons les échantillons 1 B et 2 B traités par le fer à un coke de saccharose témoin, on constate d'abord indiscutablement que les phases de surface (phase graphitable et graphite) ne sont en rien affectées par le fer. Au contraire, c'est la masse du grain de coke qui se modifie de façon spectaculaire : on obtient une masse de sphérules creuses plus ou moins déformées (*fig.* 1) qui se sont développées aux dépens des petits empilements désorientés contenus dans le grain initial. La flèche sur la figure 1 indique l'une de ces sphérules limitée par des parois polygonales plus opaques. Les diagrammes de microdiffraction

électronique des particules permettent de vérifier que celles-ci sont encore du carbone. Ils sont composés d'anneaux (00.l) ponctués et de bandes diffuses (10) et (11) peu intenses. Pour expliquer ce type de diagramme il faut le comparer à celui du coke de saccharose témoin chauffé à la même température. Dans ce dernier cas, les anneaux (00.l) sont flous tandis que les bandes (hk) sont identiques à celles observées précédemment. La présence de ces bandes dans les deux types de diagrammes signifie que les sphérules sont encore composées de couches carbonées empilées de façon désordonnée, tandis que l'apparition de ponctuation sur (00.l) correspond à une augmentation considérable du nombre de couches carbonées parallèles et équidistantes (épaisseur croissante des empilements).

Si l'on forme l'image de microscopie électronique en isolant à l'aide d'un diaphragme une partie des faisceaux diffractés (00.2), on obtient une image en fond noir où apparaissent, lumineuses, les seules régions où les plans des couches carbonées sont sous l'angle de Bragg par rapport au faisceau d'électrons incident. Les empilements turbostratiques formant soit le coke témoin, soit les sphérules, seront visibles par leur tranche. Dans le coke non traité par le fer, les domaines élémentaires apparaissent comme des points lumineux de diamètre très inférieur à 50 Å répartis totalement au hasard dans le fragment de grain. Dans les échantillons 1 B et 2 B, seules s'illuminent les régions situées sur le pourtour des sphérules. Les bords qui, en fond clair (*voir* flèche, *fig.* 1), apparaissent plus sombres sur les clichés sont donc formés de couches graphitiques orientées parallèlement à la surface externe de chaque sphérule. La mesure de l'épaisseur des régions plus opaques en fond clair conduit aux mêmes résultats que l'évaluation des dimensions des régions qui diffractent en fond noir : on obtient une épaisseur supérieure à 100 Å. On peut donc considérer qu'il y a une augmentation considérable de l'épaisseur des domaines diffractants lorsqu'on passe du coke témoin au coke traité par le fer. L'acquisition de ce faciès nouveau correspondant à une nouvelle répartition des empilements turbostratiques du carbone dur devrait rendre la graphitation très facile, puisqu'on obtient une texture analogue à celle des noirs thermiques dont on sait qu'ils se graphitent par polygonisation des particules [([8]), ([9])]. En effet, l'examen de l'échantillon 3, chauffé au-dessus de 2 400°C montre que la phase graphitable a cristallisé en un graphite riche en fautes d'empilements. De plus, les observations effectuées en fond clair montrent d'une part l'augmentation de l'épaisseur des parois limitant une particule, d'autre part la diminution du nombre des faces du polyèdre constituant cette même particule. Ainsi, au cours de la graphitation, les domaines élémentaires formant la phase graphitable ont augmenté en épaisseur et en diamètre.

La formation de la phase graphitable n'a pu se produire que grâce à la rupture des liaisons fortes entre les bords des empilements élémentaires du coke de départ, opérée par le fer. Toutefois ce n'est que par l'examen

des échantillons 1 A et 2 A contenant encore le fer que l'on pourra déterminer si celui-ci n'a qu'un effet mécanique (un globule de fer liquide pourrait orienter les cristallites en les rejetant à sa périphérie) ou bien s'il se forme un composé fer-carbone. Dans ces échantillons apparaît une phase nouvelle dont le faciès et les diagrammes de microdiffraction électronique diffèrent à la fois de ceux du coke témoin et du coke traité par le fer puis purifié. La figure 2 montre que cette phase est formée de membranes froissées (*voir* flèche) à texture lamellaire. Ce nouveau composé mis en évidence en microscopie et diffraction électroniques ne constitue qu'une petite partie des échantillons 1 A et 2 A, ce qui explique qu'on ne le décèle pas sur les diagrammes Debye et Scherrer effectués aux rayons X. Par contre (*fig.* 3) le reste des préparations est composé de globules opaques (*voir* flèche) placés au centre de sphérules creuses; on n'observe jamais la présence de tels globules dans les échantillons débarrassés du fer. Par comparaison avec les diagrammes de rayons X on a pu les identifier comme étant des globules de fer α. Le composé intermédiaire fer-carbone formant la phase nouvelle n'est donc pas stable : le fer peut précipiter *in situ* à l'état de globule en laissant autour de lui la coque de carbone graphitable qui constitue les sphérules creuses observées dans les cokes 1 B, 2 B, 1 A et 2 A.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) R. E. FRANKLIN, *Proc. Roy. Soc.*, 209, 1951, p. 196.
(2) A. OBERLIN et F. ROUSSEAUX, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 436.
(3) A. OBERLIN et F. ROUSSEAUX, *J. App. Cryst.* (sous presse).
(4) A. OBERLIN et F. ROUSSEAUX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969 (à paraître).
(5) Brevets Acheson (1896 à 1906).
(6) Brevets Dow Chemical et I. C. I. (1940 et 1941).
(7) P. ALBERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2535.
(8) G. KAYE, *Carbon*, 2, 1965, p. 413.
(9) H. AKAMATU et H. KURODA, *Proceed. 4th Conf. Carbon*, Pergamon, 1960, p. 355.

*(Laboratoire d'Étude des Microcristaux,
C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
45-Orléans-La Source, Loiret.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique de décharge des piles sèches.* Note (*) de MM. **Serge Flandrois**, **André Marchand** et **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie.

On étudie la cinétique de décharge de piles sèches en fonction de la température et de la résistance de décharge. L'application d'une règle phénoménologique permet de mettre en évidence des changements dans le mécanisme de décharge.

L'un de nous a proposé ([1]) une règle permettant de décrire l'évolution des systèmes. Nous montrons ce qu'apporte l'application de cette règle à l'étude de la décharge des piles sèches du type Leclanché.

La pile en décharge constitue en effet un système mettant en jeu un ensemble complexe de réactions. Les connaissances actuelles sur le mécanisme de décharge sont encore incomplètes et il est difficile de traduire les réactions par des équations rigoureuses ([2]).

Rappelons que ce type de pile utilise le couple Zn-MnO_2, l'électrolyte étant constitué principalement d'une solution aqueuse de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. La mise en décharge de la pile entraîne la dissolution du zinc, sous forme d'ions, dans l'électrolyte avec production d'électrons qui vont réduire le bioxyde de manganèse. Les ions Zn^{2+} peuvent réagir sur les composants de l'électrolyte pour donner par exemple du chlorure de zinc diamine ou du chlorure de zinc basique. La formation de ces composés entraîne la libération d'ions H^+; le rôle du bioxyde de manganèse est alors de capter ces ions, avec formation de MnOOH par exemple. Les ions Zn^{2+} peuvent aussi diffuser à l'intérieur de la masse dépolarisante pour former l'hétaérolite : ZnO, Mn_2O_3. De même, les ions NH_4^+ peuvent réagir avec MnO_2 en donnant naissance à de l'ammoniac.

Une seule réaction ne peut donc représenter l'ensemble des phénomènes qui se produisent pendant la décharge. En outre, l'importance relative des diverses réactions peut varier suivant le régime de décharge.

Technique expérimentale. — Nous avons utilisé des éléments commerciaux ([3]) du type MSC 12 A (classification « Leclanché »), chacun contenant environ 10 g de bioxyde de manganèse électrolytique. Nous les avons conservés 5 mois à la température ambiante avant de les décharger.

Nos mesures ont porté sur un total de 108 éléments montés trois par trois en série. Chacun des 36 groupes a été déchargé en continu sur une résistance fixe de $3 \times 15{,}7$, $3 \times 22{,}7$, ou $3 \times 27{,}3\ \Omega$. La température des piles (21, 24 ou 38,8°C) était maintenue constante pendant toute la durée de la décharge. Un contacteur automatique permettait d'enregistrer successivement la tension aux bornes de chaque groupe d'éléments.

La quantité d'électricité Q débitée en fonction du temps t a été obtenue par intégration des courbes intensité-temps.

APPLICATION DE LA RÈGLE [1]. — La figure 1 reproduit à titre d'exemple quelques courbes $Q = f(t)$ obtenues dans des conditions de décharge différentes. Il s'agit ici des quantités d'électricité débitées par élément, chaque courbe étant une moyenne effectuée sur 12 éléments. La reproductibilité est excellente jusqu'à un degré d'avancement de la décharge dépassant largement le domaine d'utilisation pratique des piles. De toute manière, l'intégration des courbes $I = f(t)$ n'a été effectuée que dans le domaine où la reproductibilité était meilleure que 2 %.

Appliquer la règle [1] consiste à rechercher si les courbes précédentes sont affines par rapport au temps, c'est-à-dire trouver le facteur k qui,

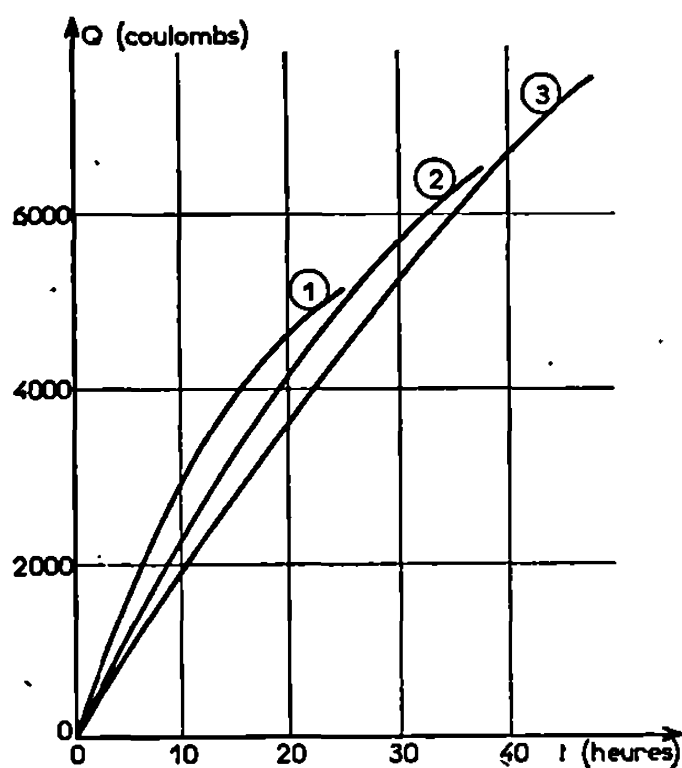


Fig. 1.

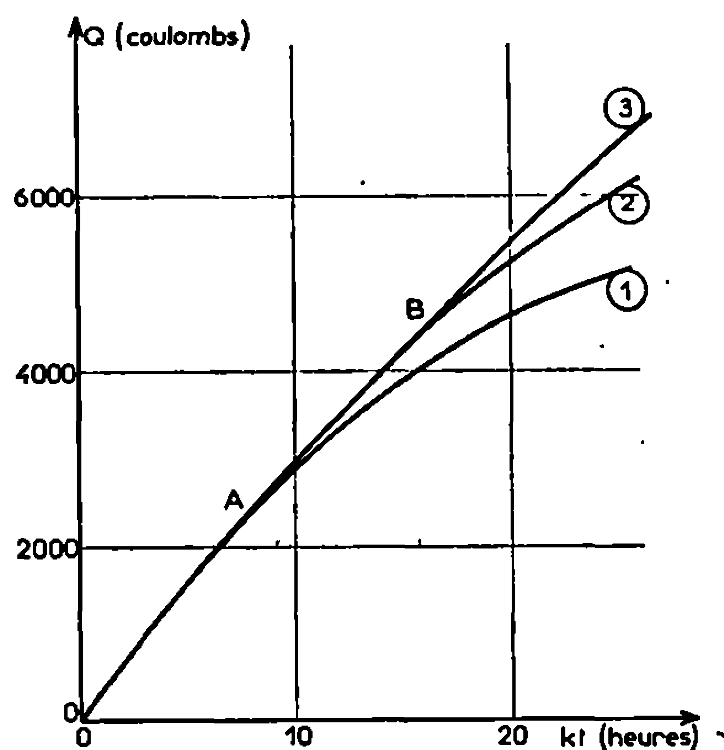


Fig. 2.

Fig. 1. — Quantité d'électricité débitée par élément en fonction du temps. Conditions de décharge :

(1) $T = 2{,}15 \pm 0{,}05^\circ C$, $R = 15{,}7\ \Omega$;
(2) $T = 24 \pm 1^\circ C$, $R = 22{,}7\ \Omega$;
(3) $T = 38{,}8 \pm 0{,}1^\circ C$, $R = 27{,}3\ \Omega$;

Fig. 2. — Application de la « règle » aux courbes de la figure 1. La courbe (1) ($T = 2{,}15^\circ C$, $R = 15{,}7\ \Omega$) est prise pour référence ($k = 1$).

multipliant les abscisses d'une courbe, permet de superposer cette courbe à une autre prise pour référence [4].

La figure 2 montre ce que l'on obtient en tentant de superposer les courbes de la figure 1 : on constate que les courbes $Q = f(t)$ sont affines par rapport au temps pour une durée de décharge inférieure à une certaine valeur indiquée par les points A et B (*fig.* 2). Ce résultat a été vérifié pour toute la série d'expériences, quelques unes figurant seulement figure 2.

Les isothermes de décharge correspondant à une même résistance de décharge sont superposables par multiplication des abscisses par un facteur k_T. De même, les courbes obtenues à une même température

pour des résistances de décharge différentes coïncident si l'on multiplie les abscisses par un facteur k_R. On constate expérimentalement que ces facteurs k_T et k_R ne dépendent respectivement que de T et de R.

Les courbes représentant $\mathrm{Log}\, k_T = f(1/T)$ et $k_R = f(1/R)$ sont des droites à la précision des mesures. Le facteur global de vitesse ([1]) peut donc être représenté par

$$k = k_R . k_T = \frac{A}{R} e^{-\frac{160}{T}},$$

où A est une constante dont la valeur dépend du choix de la courbe de référence (si l'on définit un état standard tel que $k = 1$ pour $T = 298^\circ K$ et $R = 1\,\Omega$; $A = 1{,}7\,\Omega$).

T est la température en °K, et R la valeur de la résistance de décharge.

A partir des points A, B de la figure 2, les courbes $Q = f(t)$ divergent. Ces points de divergence entre deux courbes apparaissent pour des durées de décharge d'autant plus grandes que la température et la résistance de la décharge la plus rapide sont plus élevées.

Conformément à ce que prévoit l'énoncé de la règle, on peut en déduire que les mécanismes doivent devenir différents au cours de ces évolutions divergentes — les modifications du processus chimique intervenant pour des degrés d'avancement d'autant plus grands que la décharge est plus lente. Nous avons analysé ce processus par voie magnétique.

Étude magnétique du processus chimique. — Le bioxyde de manganèse est le seul constituant paramagnétique de la pile. La décharge ayant pour effet d'abaisser le degré d'oxydation du manganèse, il est possible de suivre magnétiquement les réactions auxquelles prend part le dépolarisant.

Dès 1949, Selwood et coll. ([5]) ont mesuré *in situ* l'évolution de la force magnétique exercée sur une pile pendant la décharge. Ils ont montré que la courbe représentant la force magnétique en fonction de la quantité d'électricité débitée est d'abord linéaire, puis s'infléchit pour tendre vers un palier. Cependant, ils n'ont fait de mesures que pour un seul régime de décharge ([6]).

Nous avons donc monté des éléments de pile sur une balance magnétique ([7]). L'élément est suspendu par son pôle positif dans l'entrefer d'un électro-aimant. Une balance enregistreuse permet de mesurer la force magnétique ([8]).

Les mesures magnétiques ne pouvaient, évidemment, être effectuées qu'en circuit ouvert. Ces interruptions de la décharge (qui duraient ici de 4 à 5 mn) modifiaient légèrement la force électromotrice de la pile. Cependant, la force magnétique n'est pas affectée par cette interruption. Après un repos de l'élément de 48 h, la force est identique à celle que l'on mesure quelques minutes après l'ouverture du circuit ([9]).

Nous avons suivi l'évolution de la force magnétique pendant la décharge à température ordinaire (21°C), pour trois valeurs de la résistance de décharge : 7, 20 et 54 Ω.

La figure 3 *a* représente les résultats obtenus. Nous avons porté, en fonction de la quantité d'électricité débitée, la différence ΔF entre la force magnétique F_Q mesurée après décharge de Q coulombs et la force initiale F_0.

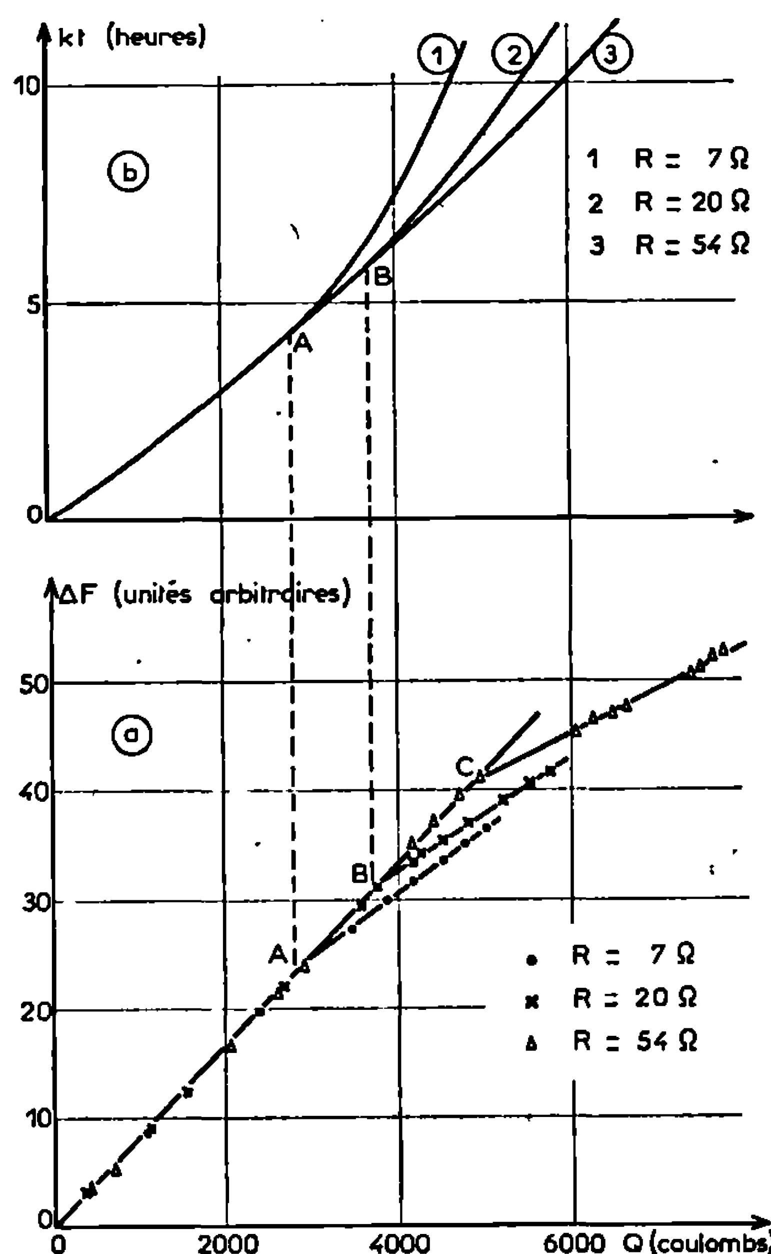


Fig. 3.

a. **Évolution de la force magnétique exercée sur la pile en fonction de la quantité d'électricité débitée.**

b. **Courbes $Q = \Phi(kt)$ obtenues en appliquant la « règle » aux courbes $Q = f(t)$ correspondant à la figure 3. La courbe (1) (R = 7 Ω) est prise pour référence ($k = 1$).**

Les forces F_0 mesurées sur divers éléments variaient de ± 5 %, en raison probablement des quantités différentes de bioxyde de manganèse contenues dans ces éléments. Cependant, on peut montrer, si l'on suppose la réaction : $Mn^{4+} + xe^- \rightarrow Mn^{(4-x)+}$, que

$$\Delta F = KQ(\chi_{Mn^{(4-x)+}} - \chi_{Mn^{4+}}),$$

où χ est la susceptibilité magnétique, Q la quantité d'électricité débitée, et K une constante qui ne dépend pas de la quantité de MnO_2 initiale (du moins, tant que celle-ci ne subit que de faibles variations).

La figure 3 *a* montre d'ailleurs qu'en début de décharge les points obtenus s'alignent bien, quel que soit le régime de décharge, et, par

conséquent, quel que soit l'élément. Cependant, lorsque la décharge se poursuit, on observe une cassure de la courbe $\Delta F = f(Q)$ pour une valeur de Q d'autant plus grande que le régime de décharge est plus lent. Il y a donc bien changement de mécanisme pour des degrés d'avancement différents suivant les conditions de la décharge.

Si l'on applique maintenant la « règle cinétique » aux courbes $Q = f(t)$, on obtient le résultat représenté figure 3 *b* : les courbes $Q = f(kt)$ divergent à partir des valeurs de Q correspondant précisément aux points A et B de la figure 3 *a*.

Conclusion. — 1° L'application de la « règle cinétique » ([1]) à la décharge des piles sèches a permis de montrer que le mécanisme de décharge est indépendant des conditions de la décharge, jusqu'à un certain degré d'avancement du processus chimique. On peut donc représenter par une courbe unique $Q = \Phi(k_R.k_T.t)$ la cinétique de décharge; les constantes k_R et k_T ne sont respectivement fonction que de R et de T. La règle permet donc de donner une représentation synthétique du phénomène.

2° A partir d'un certain degré d'avancement du processus de décharge, la « non-vérification » de la règle suggère une modification du mécanisme en fonction des conditions de la décharge. Une étude magnétique a permis de confirmer cette hypothèse. Il reste, bien sûr, à préciser les différents mécanismes.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. On peut supposer, avec Brenet ([10]), que la première partie des courbes de la figure 3 *a* reflète la dilatation du réseau de MnO_2 par formation d'ions Mn^{2+} répartis au hasard. Puis la susceptibilité augmenterait moins vite en raison de la « cristallinité croissante » du dépolarisant.

Autre hypothèse : la réaction fondamentale étant la fixation des ions H^+, par exemple, suivant :



$$MnO_2 + H^+ + e^- \rightarrow MnOOH,$$

et les premières particules de MnO_2 réduites étant celles proches de l'anode, les ions H^+ devront diffuser de plus en plus loin au fur et à mesure de l'avancement de la décharge. Au bout d'un certain temps, les ions H^+ ne pourraient diffuser suffisamment loin et une partie d'entre eux se déchargeraient suivant la réaction de polarisation : $H^+ + e^- \rightarrow 1/2\, H_2$. Il est évident que cette réaction se produirait d'autant plus tôt que le régime est plus rapide (résistance de décharge faible, entraînant une production abondante d'ions H^+) ou que la température est plus basse (diffusion ralentie). Seule une expérimentation ultérieure permettra d'infirmer ou de confirmer ces hypothèses.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) A. Pacault, *Symposium Nobel*, V, Stockholm, 1967; *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.

([2]) *Voir*, par exemple : J. P. Gabano, B. Morignat et J. F. Laurent, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1093.

([3]) La Société S. A. F. T. (Pile Leclanché) nous a fourni ces piles.

([4]) Selon la règle, on doit chercher à superposer les courbes $\alpha = Q/Q_0 = \varphi(t)$, où Q_0 est la capacité totale de la pile. Or Q_0 est inconnu mais constant. Q est donc proportionnel à α et il revient au même de représenter $Q(t)$ ou $\alpha(t)$.

([5]) P. W. Selwood, R. P. Eischens, M. Ellis et K. Wethington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3039.

([6]) Il est d'ailleurs surprenant de constater que les auteurs qui étudient le mécanisme de décharge des piles sèches choisissent arbitrairement un seul régime de décharge (qu'ils ne mentionnent pas toujours d'ailleurs). Il n'est pas étonnant, à la suite de notre étude (*fig.* 3), que leurs résultats, explicités en termes de « coulombs par gramme de MnO_2 », soient parfois divergents.

([7]) H. Gasparoux et J.-C. Rouillon, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1226.

([8]) Le problème qui consistait à fixer sur l'élément des fils conducteurs avec des forces de liaison pratiquement nulles a été résolu par l'emploi d'un ruban d'argent sans torsion de largeur (0,15 mm) et d'épaisseur (0,015 mm) très faibles. Nous avons vérifié que ces rubans, joignant les pôles de l'élément à un point d'appui extérieur, n'apportaient pas de perturbation décelable dans la mesure, lorsque la position de l'élément variait de quelques millimètres.

([9]) Par contre, nous noterons qu'en plaçant à l'étuve à 50°C la pile à demi-déchargée, on obtient une certaine régénération de l'élément, avec diminution de la force magnétique. Il semble donc se produire à cette température une réoxydation du manganèse.

([10]) J. Brenet, *C. I. T. C. E.*, Madrid, 1956, p. 394; Butterworths, London, 1958; S. Ghosh et J. Brenet, *Ber. Buns. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 723.

(*Centre de Recherches Paul Pascal,*
Domaine Universitaire,
33-*Talence, Gironde.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Corrélations entre les paramètres fondamentaux des théories relatives à la conductibilité et au coefficient d'activité des électrolytes en solutions diluées.* Note (*) de M. **Raymond Bury**, Mme **Marie-Claude Justice** et M. **Jean-Claude Justice**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes d'association, dans l'eau à 25°C, des nitrates, bromates et iodates de sodium, potassium, rubidium et césium ainsi que du nitrate d'argent, ont été mesurées par la méthode conductimétrique. Les valeurs obtenues permettent de calculer les coefficients d'activité de ces sels en solutions diluées.

L'ensemble des équations (1), (2) et (3) permet de calculer la conductibilité équivalente des électrolytes associés en solutions diluées en fonction de la concentration molaire c :

$$\Lambda = \alpha\left(\Lambda_0 - Sc^{\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}} + Ec\alpha\log c\alpha + Jc\alpha + J_{\frac{3}{2}}c^{\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{3}{2}}\right), \tag{1}$$

$$K_A = \frac{1-\alpha}{c\alpha^2 f_{\pm}'^2}, \tag{2}$$

$$\text{Log} f_{\pm}' = -\frac{\varkappa q \alpha^{\frac{1}{2}}}{1+\varkappa q \alpha^{\frac{1}{2}}}, \tag{3}$$

α représente la fraction des ions libres participant au transport du courant et à la force ionique; ce coefficient obéit à la loi d'action des masses (2) où K_A est la constante d'association et $f'_{\pm}$ le coefficient d'activité moyen des ions libres donné par la relation (3). $\varkappa^{-1}$ est le rayon de l'atmosphère ionique de Debye, q la distance critique de Bjerrum, Λ_0 la conductibilité équivalente limite; S, E, J et $J_{3/2}$ sont les coefficients de l'équation de Fuoss-Onsager [1]. Une détermination récente du coefficient $J_{3/2}$ a montré que le terme correspondant ne devait jamais être négligé [2]. Lorsque l'association est nulle ($\alpha = 1$), le système se réduit à la seule équation

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{\frac{1}{2}} + Ec\log c + Jc + J_{\frac{3}{2}}c^{\frac{3}{2}}. \tag{4}$$

Il a déjà été montré que, dans le cas d'une faible association ($K_A < 5$), l'équation de conductibilité s'écrivait [3] :

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{\frac{1}{2}} + Ec\log c + (J - K_A\Lambda_0)\,c + \left(J_{\frac{3}{2}} + 2K_A\beta''\Lambda_0 + 1{,}5\,K_A S\right)C^{\frac{3}{2}} \tag{5}$$

dans laquelle $\beta'' = \varkappa qc^{-1/2}$ est le coefficient de la loi limite de Debye. On voit que cette expression est analogue à l'équation (4) dans laquelle les coefficients des termes en c et $c^{3/2}$ prennent des valeurs différentes que

nous appellerons J′ et $J'_{3/2}$. On doit donc s'attendre dans le cas d'une faible association et en traitant le problème à l'aide de l'équation (4), à obtenir des coefficients $J' < J$ et $J'_{3/2} > J_{3/2}$ en valeur algébrique. Ces deux inégalités permettent de mettre qualitativement l'association en évidence en comparant les valeurs expérimentales J′ et $J'_{3/2}$ aux valeurs calculées J et $J_{3/2}$.

De plus, les écarts observés conduisent au calcul de la constante d'association.

Nous avons entrepris, par conductimétrie, l'étude des électrolytes 1-1 à anions oxygénés en solutions aqueuses à 25°C, l'existence d'une faible association pour quelques-uns de ces sels ayant déjà été mise en évidence par d'autres méthodes [4]. Nous donnons dans ce Mémoire les moyennes des résultats concernant les sels dont la liste figure dans le tableau I où apparaissent les valeurs des trois paramètres Λ_0, J′ et $J'_{3/2}$ ajustés au sens des moindres carrés. Les valeurs théoriques des coefficients J et $J_{3/2}$ sont également données dans ce tableau. Les distances minimales d'approche relatives à ces sels et signalées dans la littérature conduisent à des valeurs comprises entre 3 et 3,5 Å [5]. Nous avons donc utilisé la valeur de la distance critique de Bjerrum pour les sels 1-1 dans l'eau à 25°C ($q = 3,57$ Å) dans le calcul des fonctions théoriques J et $J_{3/2}$. La double corrélation

TABLEAU I.

	Équation (4).					Système d'équation (1), (2) et (3).		
	Λ_0.	J′.	$J'_{3/2}$.	J(3,57).	$J_{3/2}$ (3,57).	Λ_0.	$J_{3/2}$.	K_A.
$AgNO_3$	133,58	116	— 97	207	—148	133,62	—215	0,83
$CsNO_3$	148,96	85	+ 51	225	—151	148,90	—172	1,04
$RbNO_3$	148,75	121	— 70	225	—151	148,79	—219	0,89
KNO_3	145,10	138	—100	220	—150	145,18	—210	0,75
$NaNO_3$	121,72	168	—175	194	—146	121,73	—210	0,27
$CsBrO_3$	132,88	109	— 30	207	—148	133,01	—204	1,00
$RbBrO_3$	132,60	140	—120	207	—148	132,62	—225	0,60
$KBrO_3$	128,30	153	—157	202	—147	128,32	—201	0,45
$NaBrO_3$	105,98	162	—180	176	—142	105,99	—205	0,16
$CsIO_3$	117,16	121	—107	189	—145	117,23	—213	0,76
$RbIO_3$	117,76	128	—116	190	—145	117,76	—218	0,64
KIO_3	114,33	130	—126	186	—144	114,35	—223	0,58
$NaIO_3$	90,78	123	—116	160	—138	90,80	—182	0,49

correspondant aux deux inégalités données ci-dessus est observée dans tous les cas, sauf pour les sels de sodium pour lesquels l'examen des valeurs de J′ et de J montre que l'association est très faible, ce qui était prévisible puisqu'il est reconnu que la solvatation de l'ion Na^+ entrave l'association.

Afin de pouvoir calculer l'association nous avons réexploité les résultats expérimentaux à l'aide du système d'équations (1), (2) et (3) en ajustant

les trois paramètres Λ_0, $J_{3/2}$ et K_A, J étant fixé à sa valeur $J(q)$ ([2]). Les résultats de cette exploitation sont donnés dans le tableau I : on obtient aussi les valeurs précises de la constante d'association. Il est à noter, pour tous ces sels, qu'à même anion, l'association augmente quand on passe du sodium au césium. Une influence analogue de la taille du cation a déjà été constatée dans le cas de l'association des halogénures de tétraalcoylammonium ([3]).

Le modèle ayant servi à l'établissement de la théorie de la conductibilité est celui qui a permis à Debye d'obtenir l'expression théorique du coefficient d'activité ([7]) généralisé plus tard au cas de l'association par Bjerrum ([8]). Il est donc possible, en principe, d'utiliser les paramètres ajustés issus des mesures de conductibilité dans l'équation du coefficient d'activité généralisée au cas des électrolytes associés. La comparaison des coefficients d'activité calculés ($f_\pm = \alpha f'_\pm$) avec les résultats expérimentaux obtenus par les méthodes thermodynamiques (piles, cryométrie, tension de vapeur, méthode isopiestique) doit donc permettre de vérifier si le modèle utilisé aussi dans les calculs effectués dans les deux disciplines conduisent effectivement au même résultat.

Afin de pouvoir comparer directement avec les valeurs de la littérature exprimées dans l'échelle des molalités ([9]), le coefficient d'activité $f_\pm$ calculé a été converti dans cette échelle ([10]) où il est représenté par le symbole $\gamma_\pm$. Le tableau II donne ces résultats. En ce qui concerne les sels étudiés pour lesquels il n'existe pas de données thermodynamiques, nous obtenons les valeurs suivantes pour la concentration $m = 0{,}05$ (mole/kg solvant) : $0{,}78_8$, $0{,}79_7$, $0{,}79_3$, $0{,}79_6$, $0{,}79_7$ et $0{,}80_0$ respectivement pour $CsBrO_3$, $RbBrO_3$, $CsIO_3$, $RbIO_3$, KIO_3 et $NaIO_3$.

TABLEAU II.

Coefficients d'activité donnés pour $m = 0{,}1$ (mole/kg solvant) à 25°C.

	$AgNO_3$.	$CsNO_3$.	$RbNO_3$.	KNO_3.	$NaNO_3$.	$KBrO_3$.	$NaBrO_3$.
$\gamma_\pm$........	$0{,}73_0$	$0{,}72_3$	$0{,}72_7$	$0{,}73_3$	$0{,}75_0$	$0{,}74_3$	$0{,}75_8$
$\gamma_{\pm(9)}$......	0,734	0,733	0,734	0,739	0,762	0,745	0,758

La conductimétrie semble donc être un moyen de déterminer avec une bonne précision, les coefficients d'activité en solutions diluées. Nous l'avons montré en solutions aqueuses où l'association reste toujours très faible. L'accord observé permet d'espérer la généralisation de cette méthode aux solvants organiques de basses constantes diélectriques pour lesquels les mesures thermodynamiques relèvent d'une technique expérimentale plus difficile.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic Conductance*, Interscience, New-York, Londres, 1959.
(2) J.-C. Justice, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 353.
(3) M.-C. Justice et J.-C. Justice, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 608.
(4) C. W. Davis, *Ion Association*, Butterworths, Londres, 1962.
(5) K. B. Yatsimirskii, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk.*, 1948, p. 398; *Bull. acad. Sc. U. S. S. R., Class. Sc. Chim.*, 1947, p. 453.
(6) C. W. Davies, *The conduetivity of solutions*, éd. Chapmann et Hall's, Londres, 1930.
(7) P. Debye et E. Hückel, *Physik*, 2, n° 24, 1923, p. 185.
(8) N. Bjerrum, *Kgl. Dauske. Videnskab. Selskab*, 7, n° 9, 1926.
(9) R. A. Robinson et Tait, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 569.
(10) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2e éd., Butterworths, Londres, 1968, p. 32.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences,*
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Échanges isotopiques du tungstène entre différents ions tungstiques.* Note (*) de MM. **Charles-Michel Wolff** et **Jean-Paul Schwing**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Nous avons étudié les échanges isotopiques du tungstène entre le tungstate normal et le paratungstate A d'une part, entre le tungstate normal et le métatungstate d'autre part. En utilisant une méthode électrophorétique de séparation de ces différents ions, nous avons trouvé un échange rapide pour le premier système à 25°C et un échange plus lent pour le deuxième système pour lequel nous avons déterminé la constante de vitesse d'échange à 88,5°C.

1. Échange du tungstène entre WO_4^{2-} et le paratungstate A. — Les solutions utilisées étaient préparées par acidification d'une solution de tungstate de sodium M/10 à $x = 0,8$ [1]. Après une demi-heure un équilibre est atteint entre le tungstate normal et le paratungstate A [2]. Une solution de paratungstate A n'est pas stable, mais évolue lentement à 25°C. Cette évolution conduit après un mois à un équilibre entre l'ion paratungstique A et d'autres espèces ioniques [[3], [4]], mais elle peut être négligée pendant la durée de nos expériences (quelques heures).

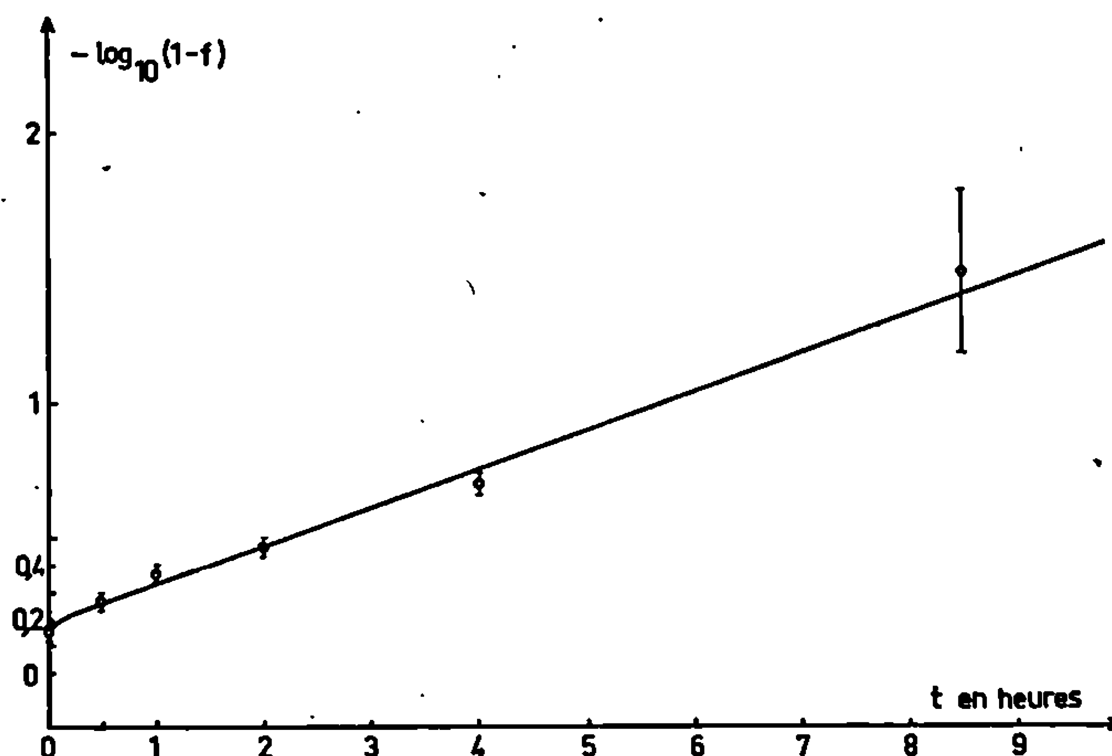
La séparation des constituants se faisait par électrophorèse dont la durée était fixée à 1 h [5].

En marquant, dans un tel mélange de tungstate normal et de paratungstate A, le tungstate normal, puis dans d'autres expériences le paratungstate A, à l'aide de tungstène 185, nous avons obtenu le même résultat, à savoir que, dès la première séparation, la répartition du tungstène radioactif était homogène entre les deux formes présentes. L'électrophorèse sur bande de papier est donc une méthode de séparation trop lente pour permettre l'étude de la cinétique de l'échange isotopique du tungstène entre WO_4^{2-} et l'ion paratungstique A.

2. Échange du tungstène entre WO_4^{2-} et le métatungstate a 88,5°C. — Nous avons étudié cet échange dans des solutions de tungstate M/10 acidifiées à $x = 0,3$, 0,5 et 0,7 puis chauffées assez longtemps en présence de verre pour ne plus contenir que des ions WO_4^{2-} et métatungstiques : nous avons en effet pu montrer qu'à 88,5°C, et en présence de verre servant de catalyseur, les ions paratungstiques A, formés par l'acidification de WO_4^{2-}, se transformaient en ions métatungstiques, après passage à l'état d'ions paratungstiques B. Ces résultats seront publiés sous peu.

Dans les solutions ainsi préparées et ne contenant donc que des ions WO_4^{2-} et métatungstiques, nous ajoutions une petite quantité de tungstate normal marqué au tungstène 185. Dans le cas présent la durée de la sépa-

ration électrophorétique ne constitue pas une source d'erreur car celle-ci se fait à température ordinaire et dans ce cas l'échange est très lent (inférieur à 10 % en un mois) [6]. En suivant l'activité radioactive du métatungstate en fonction du temps et en représentant les valeurs de $-\log_{10}(1-f)$ en fonction du temps, f étant la fraction d'échange rela-



Échange isotopique du tungstène
entre le tungstate normal et le métatungstate
dans la solution M/10 en tungstène
et de degré d'acidité $x = 0,7$.

tive au métatungstate (*figure*) nous avons pu déterminer les constantes de vitesse apparentes suivantes à 88,5°C :

$k = 3,2 \pm 1,5$ l.M^{-1}.h^{-1} pour la solution d'acidité $x = 0,3$,
$k = 3,2 \pm 0,7$ » » » » $x = 0,5$,
$k = 2,9 \pm 0,3$ » » » » $x = 0,7$.

On remarquera que la droite de la figure ne passe pas par l'origine. Cela pourrait s'expliquer par un échange rapide induit par la cellulose du papier au cours de la séparation électrophorétique.

Dans les expériences précédentes le rapport de la surface de verre au volume de la solution était fixé par les dimensions du ballon utilisé. Dans une étude analogue de l'échange isotopique du tungstène entre le tungstate normal et le métatungstate (pour une solution d'acidité $x = 0,5$), le rapport de la surface de verre au volume de cette solution a été multiplié par cinq par addition de baguettes de verre. Dans ces conditions nous avons obtenu, pour la constante de vitesse apparente d'échange à 88,5°C, la valeur

$$k = 2,9 \pm 0,3 \text{ l.M}^{-1}.h^{-1}.$$

En comparant ce résultat avec les résultats précédents on constate que le verre ne semble pas avoir une influence notable sur cet échange

isotopique, alors qu'il accélère sensiblement la transformation du paratungstate A en métatungstate.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) x = nombre de moles de HCl/nombre de moles de Na_2WO_4.

(2) G. Goldstein, *Thèse* n° 474 E, Strasbourg, 1968.

(3) P. Souchay, *Ann. Chim.* (Paris), 18, 1943, p. 73.

(4) O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 725.

(5) Ch. M. Wolff et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 571.

(6) Y. M. Jones, *Thèse*, Iowa State University of Sciences and Technology, Ames, Iowa, Aug. 1965.

(*Laboratoire de Chimie physique*
et d'Électroanalyse,
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise-Pascal,* 67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Recherche et utilisation d'un programme optimal de température pour la détermination du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel.* Note (*) de MM. **Patrick Combette** et **Pierre Azou**, présentée par M. Paul Bastien.

Une étude mathématique de la diffusion thermique de l'hydrogène, hors d'échantillons de nickel, conduit à choisir une montée hyperbolique de la température du métal en fonction du temps. Que les échantillons aient une forme sphérique ou cylindrique, les résultats sont concordants entre eux et sont confirmés à l'aide d'une méthode classique étudiant la vitesse de pénétration du gaz dans le métal.

L'étude isotherme et sous vide de la cinétique de sortie de l'hydrogène hors d'un échantillon de nickel permet de déterminer les paramètres de la diffusion de ce gaz : l'énergie d'activation ε et le facteur de fréquence D_0. La présente Note a pour objet d'exposer un calcul, vérifié expérimentalement, permettant de s'affranchir de la condition consistant à mettre brusquement au temps initial, l'échantillon à la température désirée [(1), (2)].

1. Étude mathématique. — Nous avons émis les hypothèses suivantes :

a. La concentration C_0 en hydrogène est uniforme dans l'échantillon, à l'instant initial. Le chargement en hydrogène est effectué par chauffage de l'échantillon à 800°, sous une pression d'hydrogène de 700 torr.

b. La diffusion est le phénomène le plus lent contrôlant les cinétiques.

Considérons un cylindre de rayon R et de longueur infinie. Soit C la concentration d'hydrogène en un point. La température T de l'échantillon varie en fonction du temps t. Enfin l'hydrogène extrait de l'échantillon à chaque instant, est accumulé dans une enceinte collectrice préalablement vidée où l'on mesure la pression. L'échantillon se trouvant constamment dans un vide de quelques 10^{-6} torr, nous avons, tout au long de l'expérience, les conditions suivantes : $C = C_0$, $\forall r \in [0, R]$ pour $t = 0$; $C = 0$, pour $r = R$, $\forall t$; il faut d'autre part que C reste bornée $\forall t$. La concentration $C(r, \theta, t)$ est solution de l'équation

$$\frac{\partial C(r, \theta, t)}{\partial t} = D(t)\, \nabla^2 C(r, \theta, t), \qquad (1)$$

D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel. Effectuons

le changement de variable :

(2) $$U = \int_0^t \exp - \frac{\varepsilon}{k\,T(\tau)}\, d\tau,$$

soit

$$\frac{\partial C}{\partial U} = D_0 \nabla^2 C(r, \theta, U).$$

L'équation (3) se résoud en séparant les variables et compte tenu des conditions aux limites indiquées ci-dessus, nous trouvons

$$C = \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{2 C_0}{\beta_j J_1(\beta_j)} J_0\left(\beta_j \frac{r}{R}\right) \exp\left(- D_0 \frac{\beta_j^2}{R^2} U\right),$$

β_j, $j^{\text{ième}}$ racine de la fonction de Bessel J_0; J_1, fonction de Bessel d'ordre 1. Le volume V d'hydrogène (à 0° sous 760 torr) extrait par unité de longueur d'échantillon est, à l'instant t, tel que

(4) $$V(t) = \pi R^2 C_0 \left[1 - 4 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_j^2} \exp\left(- D_0 \frac{\beta_j^2}{R^2} U(t)\right)\right].$$

L'annulation de la dérivée seconde de $V(t)$ obtenue pour $t = t_m$ ou $T = T_m$ s'écrit, en posant $U_m = U(t_m)$:

(5) $$\sum_{j=1} \left[1 - \frac{\beta_j^2}{R^2} D_0 \frac{k T^2}{\varepsilon} \exp\left(- \frac{\varepsilon}{kT}\right) \frac{dt}{dT}\right]_{t=t_m} \exp\left(- D_0 \frac{\beta_j^2}{R^2} U_m\right) = 0.$$

Nous choisirons la loi $T(t)$ de façon à pouvoir exploiter expérimentalement la relation (5), en fonction unique de $D_0 U_m = X$. Posons

$$v = \frac{kT^2}{\varepsilon} \left(\frac{dt}{dT}\right) \exp\left(- \frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

et identifions v avec u donné par l'expression (2); ceci entraîne une loi $T(t)$ hyperbolique $1/T = (1/T_0) - \mu t$; μ étant une constante positive et T_0 la température à l'instant initial.

En toute rigueur, ce calcul n'est valable que si $T_0 = 0$. Nous avons choisi $T_0 = 300$°K pour température initiale. Cette approximation n'entraîne sur U qu'une erreur relative inférieure à 0,03 %. Par suite,

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left(1 - \beta_j^2 \frac{X}{R^2}\right) \exp\left(- \beta_j^2 \frac{X}{R^2}\right) = 0.$$

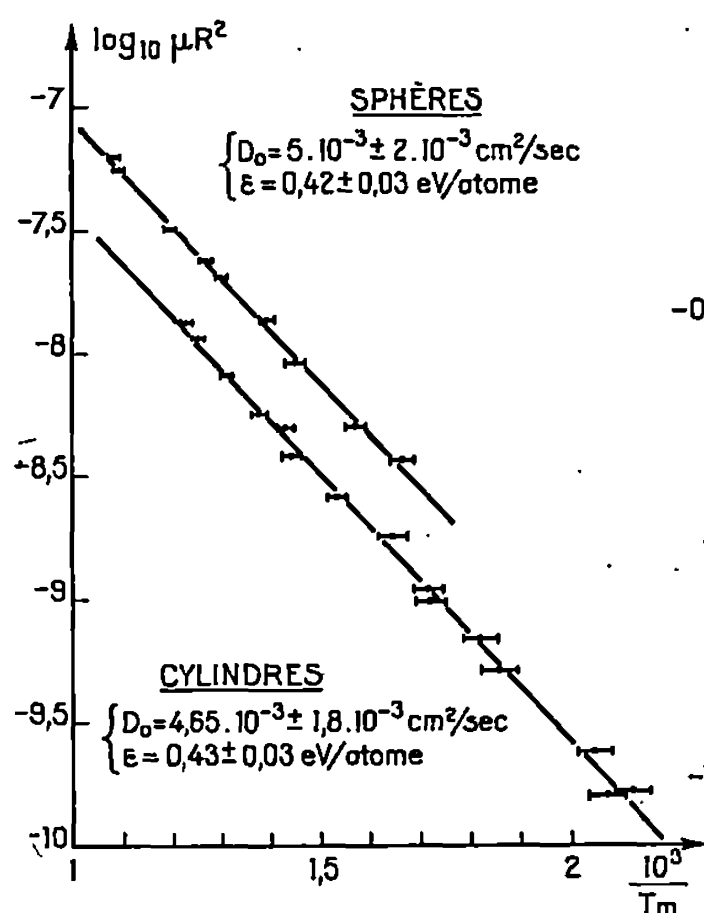
Cette équation a pour racine $X/R^2 = 0{,}1599$. D'où :

(6) $$\mu R^2 = k D_0 (0{,}1599\,\varepsilon)^{-1} \exp\left(- \frac{\varepsilon}{k T_m}\right).$$

De même pour des sphères, un calcul analogue [3] conduit à

$$\mu R^2 = D_0 \pi^2 (0,7857)^{-1} k \varepsilon^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k T_m}\right). \tag{7}$$

2. Résultats expérimentaux. — Nous avons déterminé expérimentalement les températures T_m, pour des échantillons de rayons variables



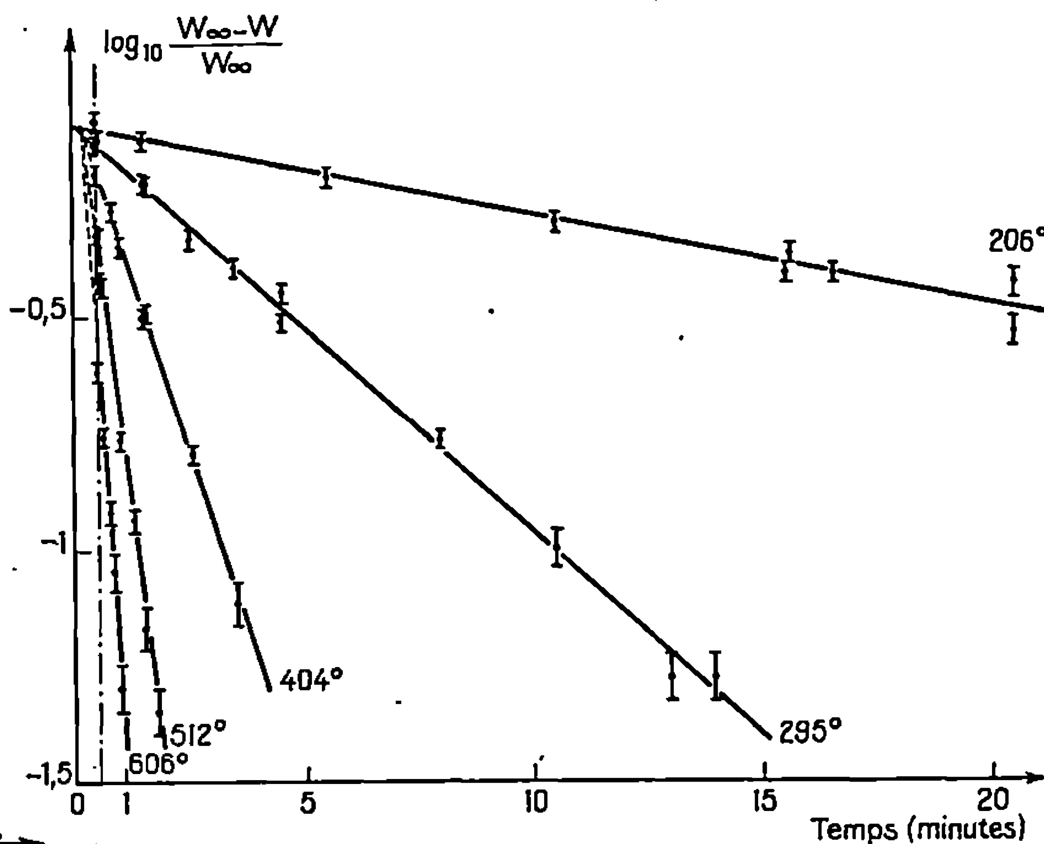


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Dégazage avec une montée en température hyperbolique.

Fig. 2. — Étude de la concentration W en hydrogène, en fonction de *t* (cylindres).

et pour différentes montées hyperboliques de la température. La figure 1 et le tableau I confirment les expressions (6) et (7).

Tableau I.

Programme hyperbolique.

Cylindres.......	0,43 ± 0,03 eV/atome	(4,6 ± 1,8).10⁻³ cm²/s
Sphères.........	0,42 ± 0,03 »	(5 ± 2) »

— Les résultats sont indépendants de la forme des échantillons, ce qui justifie la deuxième hypothèse posée au départ.

— Afin de vérifier la validité des résultats précédemment exposés, nous avons déterminé expérimentalement les facteurs ε et D_0, en étudiant la cinétique d'entrée de l'hydrogène dans des échantillons cylindriques et

sphériques (tableau II). Un dosage de la quantité W d'hydrogène introduit pendant le temps t (*fig.* 2) montre que les lois classiques (8) et (9) sont vérifiées :

pour les cylindres (4) :

$$W(\infty) - W(t) = 4W(\infty)\,\beta_1^{-2}\exp(-DR^{-2}\beta_1^2 t); \tag{8}$$

pour les sphères (4) :

$$W(\infty) - W(t) = 6W(\infty)\,\pi^{-2}\exp(-DR^{-2}\pi^2 t); \tag{9}$$

$W(\infty)$, quantité d'hydrogène introduit à l'équilibre.

TABLEAU II.

Cinétique d'entrée.

Cylindres.....	0,395 ± 0,016 eV/atome	$(5,4 \pm 0,9).10^{-3}$ cm²/s
Sphères.......	0,400 ± 0,016 »	(6,5 ± 1) »

En conclusion, il apparaît que la méthode préconisée est particulièrement intéressante pour l'étude d'une diffusion rapide. Elle nous a permis de préciser les valeurs de ε, et D_0 pour le système Ni/H. En moyenne, nous trouvons $\varepsilon = 0,41 \pm 0,01$ eV/atome et $D_0 = (5,4 \pm 1).10^{-3}$ cm²/s, quelle que soit la géométrie de l'échantillon.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) J. Plusquellec, H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 256, série C, 1963, p. 4213.
(2) J. Plusquellec, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1968.
(3) H. Veysseyre, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1966.
(4) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, 1, 1966, p. 185-202.

(*Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses,*
B. P. n° 6,
92-*Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine*
et
Institut de Physique des Métaux et de Métallurgie,
Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier,* 75-*Paris,* 3e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation du sulfure de propylène et du sulfure de cyclohexène.* Note (*) de Mlle **Marie-Françoise Bouvier** et M. **Nicolas Spassky**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la copolymérisation du sulfure de propylène et du sulfure de cyclohexène par les systèmes diéthylzinc-eau et éthérate de fluorure de bore montre que le sulfure de cyclohexène est dans les deux cas le monomère le plus réactif.

Dans un travail précédent ([1]) nous avons signalé la préparation de hauts polymères du sulfure de cyclohexène par amorçage avec le système diéthylzinc-eau. La nature des centres actifs intervenant dans ce système n'est pas encore exactement connue. Les derniers travaux d'Ishimori et Tsuruta ([2]) font état de la formation de différentes espèces suivant le rapport molaire diéthylzinc/eau. En particulier, dans le cas d'un rapport molaire égal à 1, il y aurait formation de l'espèce active polymère $C_2H_5(ZnO)_nH$. Cette espèce serait responsable du mécanisme dit anionique coordiné.

Une méthode indirecte permet de comparer les mécanismes de polymérisation. Elle consiste à déterminer les rapports de réactivités de deux monomères choisis lorsqu'on les polymérise par différents systèmes d'amorçage. Les valeurs obtenues pour ces rapports permettent de discuter les mécanismes envisagés.

Dans le cas présent, nous avons étudié la copolymérisation du sulfure de cyclohexène et du sulfure de propylène par deux types d'amorceurs, le premier étant l'éthérate de fluorure de bore, amorceur classique de la polymérisation cationique, et le second le système diéthylzinc-eau dans le cas d'un rapport molaire égal à l'unité.

Résultats expérimentaux. — Les homopolymérisations du sulfure de propylène et du sulfure de cyclohexène par le système d'amorçage diéthylzinc-eau ont déjà fait l'objet d'études dans notre laboratoire ([1]), ([3]). La polymérisation cationique du sulfure de propylène par l'éthérate de fluorure de bore a été récemment décrite par Korotneva ([4]). Par ailleurs, Stille et Empen ([5]) ont signalé que la polymérisation du sulfure de cyclohexène par le même amorceur en masse ou en solution ne donnait pas naissance à de très hauts polymères. Ces auteurs utilisaient l'épichlorhydrine comme cocatalyseur pour des concentrations globales en amorceur de 5 moles %. Nous avons travaillé à des concentrations en éthérate de fluorure de bore de 0,25 à 0,9 mole % par rapport au monomère et dans ces conditions nous avons pu obtenir de hauts polymères de viscosité intrinsèque supérieure à 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I. Les conditions expérimentales sont celles décrites dans notre travail précédent ([1]), les

TABLEAU I.

Homopolymérisation du sulfure de cyclohexène en solution dans le chlorure de méthylène par l'éthérate de fluorure de bore.

T (°C) de polymérisation.	Temps de polymérisation (mn).	Concentration (mol/l) en monomère.	Concentration (mol/l) en amorceur.	Rdt (%).	[η](*) (100 ml/g).
Ord.	3	0,8	8 .10⁻⁴	100	1,25
	3	0,7	4,7	100	0,85
	3	0,9	2,9	24	0,42
	3	0,8	2,2	4	–
0°C	3	0,8	7	15	0,30
Ord.	8	1,1	3,7	39	0,49
	15	1,1	–	47	–
	20	1,1	–	54	0,57
	30	1,1	–	56	0,56

(*) Viscosité dans le benzène à 25°.

polymérisations étant effectuées dans des appareils scellés sous vide et les réactifs purifiés sur hydrure de calcium et films de sodium.

On constate que la réaction de polymérisation est extrêmement rapide dans les conditions utilisées, mais elle est toutefois ralentie à 0°. La viscosité intrinsèque des polymères croît avec la concentration en amorceur. Ce résultat n'est pas en faveur d'un mécanisme faisant intervenir des polymères vivants, tel qu'il a été observé dans le cas du sulfure de propylène ([4]). Notons que nous avons obtenu des hauts polymères, tous solubles dans le benzène.

Dans l'étude de la copolymérisation, il nous a fallu concilier cette grande réactivité du sulfure de cyclohexène avec celle beaucoup plus faible du sulfure de propylène. De ce fait, pour les concentrations utilisées, qui sont du même ordre que celles des homopolymérisations, nous n'avons pu nous arrêter à des taux de conversion suffisamment faibles permettant d'utiliser l'équation différentielle des rapports de réactivités. Nous avons par conséquent utilisé l'équation intégrée de Mayo et Lewis ([6]). Les valeurs obtenues de r_1 et r_2 sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Copolymérisation du sulfure de cyclohexène et du sulfure de propylène.

Amorceur.	r_1 (sulfure de cyclohexène).	r_2 (sulfure de propylène).
$ZnEt_2/H_2O$ = 1/1	1,4 ± 0,3	0,15 ± 0,03
$BF_3.Et_2O$	5,0 ± 1,0	0,5 ± 0,1

Le sulfure de cyclohexène est le monomère le plus réactif dans les deux cas et c'est lui qui est additionné préférentiellement sur l'extrémité active. Les valeurs de r_1 et r_2 semblent suggérer une certaine analogie des modes d'actions des deux systèmes d'amorçage. Notons que cette analogie avait déjà été remarquée dans le cas des oxydes par Kurenigina [7]. Dans le cas des cycles oxygénés, la réactivité des monomères dépend en grande partie de leur basicité, alors que dans le cas des épisulfures il faut probablement accorder plus d'importance à la tension du cycle comme l'a montré Stille [5]. La tension du cycle thiirane pourrait être beaucoup plus grande dans le cas du sulfure de cyclohexène à cause de la structure déformée du cycle cyclohexanique telle qu'elle a pu être montrée dans le cas de l'oxyde de cyclohexène [8].

D'autre part, lorsqu'on compare le caractère basique des thiiranes homologues, on trouve que la différence de fréquence entre le maximum correspondant au groupe hydroxyle libre du phénol dans le tétrachlorure de carbone ($\nu = 3\,610$ cm^{-1}), et celui de l'hydroxyle associé dans un complexe avec les épisulfures, augmente dans l'ordre suivant :

	Sulfure d'éthylène.	Sulfure de propylène.	Sulfure d'isobutène.	Sulfure de cyclohexène.
$\Delta\nu_{OH}$ (cm^{-1})...........	215	220	235	245

Bien que dans la plupart des cas $\Delta\nu_{OH}$ et les constantes d'associations des complexes varient dans le même sens, nous essayons actuellement de déterminer ces dernières pour une série homologue d'épisulfures, pour préciser le rôle joué par la basicité dans la polymérisation. Pour l'instant, nous pouvons dire que la réactivité des monomères semble dépendre à la fois de la basicité et de la tension du cycle.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) M. F. Bouvier, N. Spassky et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 264, 1967, p. 494.
(2) M. Ishimori, O. Nakasugi, N. Takeda et T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 115, 1968, p. 103.
(3) J.-P. Machon et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 549.
(4) L. A. Korotneva, G. P. Belonovskaya, N. A. Korol et B. A. Dolgoplosk, *Dokl. A.N.S.S.R.*, 178, 1968, p. 1084.
(5) J. K. Stille et J. A. Empen, *J. Polym. Se.*, A 1, 1967, p. 273.
(6) F. R. Mayo et F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1594.
(7) T. N. Kurenigina, L. V. Alferova et V. A. Kropatchev, *Vysokomol. Soed.*, n° 2, 1966, p. 293.
(8) B. Ottar, *Aeta Chem. Scand.*, 1947, p. 283.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Estimation des paramètres cinétiques en analyse enthalpique différentielle. Énergies d'activation de la déshydratation des dicarboxylates de cobalt et de nickel.* Note (*) de M. My Le Van, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode utilisant les courbes d'analyse enthalpique différentielle a été proposée pour l'évaluation des paramètres cinétiques. Les énergies d'activation correspondant à la déshydratation de quelques dicarboxylates de cobalt et de nickel ont pu ainsi être estimées; elles sont du même ordre de grandeur.

L'utilisation de la thermogravimétrie pour la détermination des paramètres cinétiques, dans les conditions isothermiques ou dynamiques, a été largement exploitée depuis les travaux de Borchardt et Daniels (1957). L'exploitation des courbes d'analyse thermodifférentielle dans ce domaine

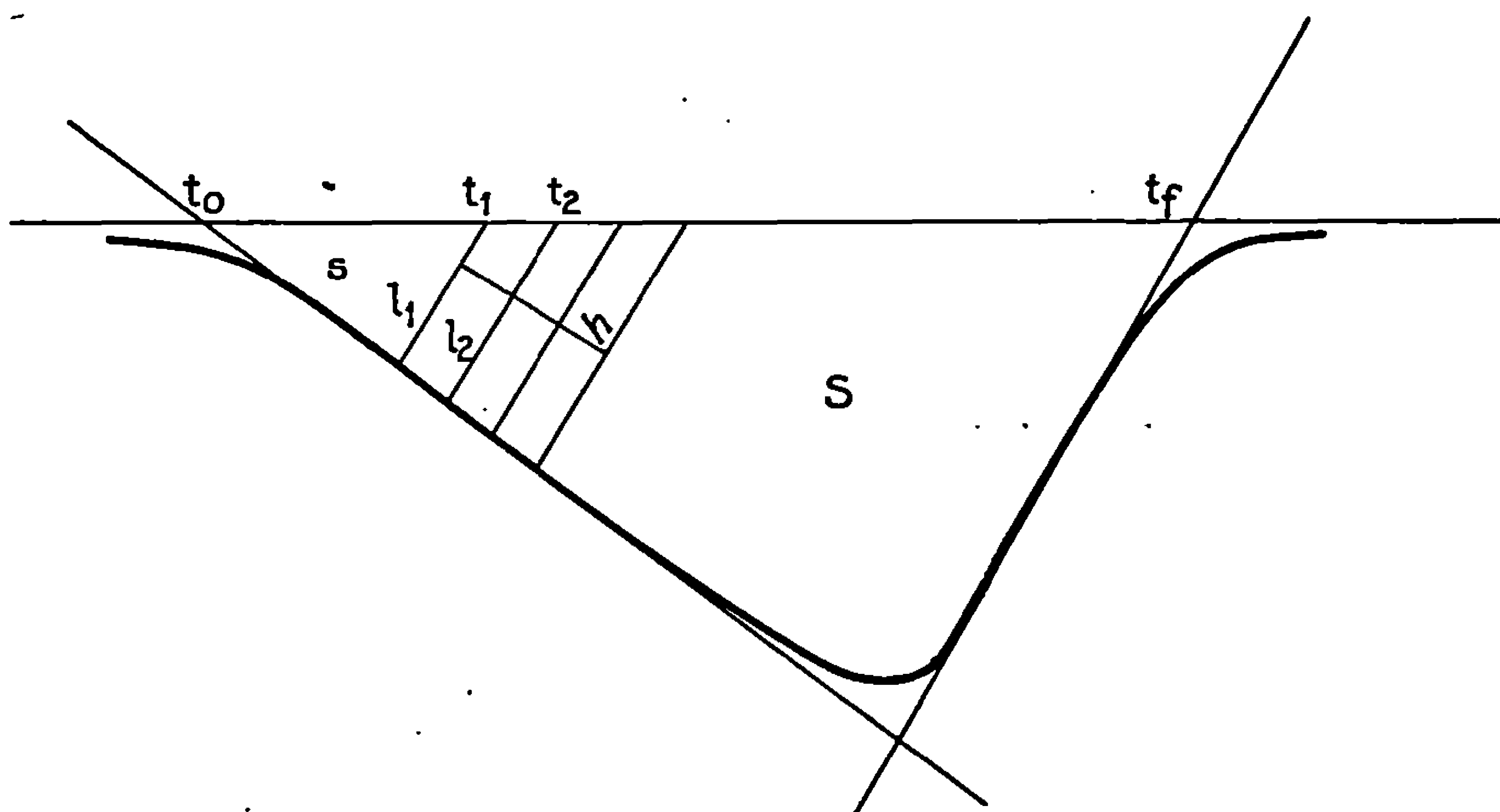


Fig. 1.

est plus restreinte [(1), (2)] à cause sans doute de certains facteurs qui affectent les résultats quantitatifs, comme l'autorefroidissement (ou autochauffage) dû à la réaction elle-même, ou les phénomènes de diffusion ou de conduction thermique dans l'échantillon (3). Ces phénomènes se produisent généralement avec les techniques habituelles où la disposition de l'échantillon en lits comportant une certaine épaisseur et l'utilisation des chauffages rapides ne favorisent pas l'uniformité de la température dans toute la masse de l'échantillon à un instant donné.

1. MÉTHODE THERMOGRAPHIQUE PROPOSÉE. — Nous nous proposons, dans la présente Note, d'évaluer les paramètres cinétiques des réactions du type : Solide A → Solide B + Gaz, à partir des thermogrammes obtenus dans l'emploi d'un microcalorimètre Tian-Calvet, dont le chauffage linéaire très lent (2°C/h) permet de se rapprocher avec une bonne approximation des conditions d'équilibre [4]. Ces réactions obéissent d'une manière satisfaisante [5] à l'équation cinétique de base :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = K_0 C^n e^{-\frac{E_a}{RT}}, \tag{1}$$

où α représente la fraction moléculaire (ou la masse) dissociée au temps t, K_0 le facteur de fréquence, C la fraction du réactif non dissociée, n « l'ordre de la réaction », E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz et T la température absolue.

Dans les analyses enthalpiques différentielles (A. E. D.), la quantité de chaleur enregistrée au temps t (*fig.* 1) peut être considérée comme proportionnelle à la masse dissociée. Or, cette chaleur est également proportionnelle à la surface s formée. Soit S, la surface totale correspondant au temps t_f.

Au temps t, la fraction dissociée est donc :

$$\alpha = \frac{s}{S}.$$

La fraction non dissociée :

$$C = \frac{S - s}{S}.$$

L'équation (1) devient

$$-\frac{1}{S}\frac{ds}{dt} = K_0\left(1 - \frac{s}{S}\right)^n e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

ou sous sa forme logarithmique, en désignant par Δs la variation de la surface par unité de temps et en rassemblant tous les termes constants dans une constante A :

$$-\log(\Delta s) = \log A + n\log\left(1 - \frac{s}{S}\right) - \frac{E_a}{2,3RT}. \tag{2}$$

Lorsqu'on opère dans la région du thermogramme où le rapport $(t - t_0)/(t_f - t_0)$ est inférieur à 0,5 [c'est-à-dire $s/S < 1/4$], le terme $n\log(1 - s/S)$ reste constamment négligeable devant $\log A$. L'équation (2) peut donc s'écrire avec une bonne approximation :

$$\log(\Delta s) = \log A - \frac{E_a}{2,3RT}. \tag{3}$$

Dans la pratique, les valeurs Δs peuvent être obtenues à l'aide d'un intégrimètre. Néanmoins, on peut les associer aux aires de petits trapèzes ayant pour bases AB, CD, ... et pour hauteur h. L'équation (3) devient

$$-\log\frac{h}{2}(l_1+l_2)=\log A-\frac{E_a}{2,3RT}$$

ou

$$-\log(l_1+l_2)=\log A'-\frac{E_a}{4,57T}. \quad (4)$$

Représentées en fonction de $1/T$, les valeurs de $\log(l_1+l_2)$ se situent convenablement sur une droite dont la pente fournit à un coefficient près ($-1/4,57$), l'énergie d'activation de la réaction.

Nous avons rassemblé dans le tableau I quelques-unes des valeurs ainsi estimées. Si la concordance peut être considérée comme suffisante, on ne doit pas perdre de vue que la cinétique des réactions dépend de nombreux facteurs : granulométrie ou masse de l'échantillon, conditions opératoires, géométrie de la nacelle, etc.

TABLEAU I.

Réaction.	E_a (kcal.mole^{-1}) estimées.	E_a (kcal.mole^{-1}) par les autres auteurs.
$CuBr_2 \rightleftharpoons CuBr + 1/2\,Br_2$	18 à 20	18,5; 19 [5]
$Ni(OH)_2 \rightleftharpoons NiO + H_2O$	25	24,6 [6]
$NiI_2, 6\,H_2O \rightleftharpoons NiI_2 + 6H_2O$	21	21,5 [7]
Décomposition de $CuSO_4$	59	56,8 [8]
» $NiSO_4$	60	61 ± 3 [9]

2. Énergie d'activation de la déshydratation des dicarboxylates de cobalt et de nickel. — Ces énergies ont été évaluées à l'aide de la méthode exposée ci-dessus et à partir des thermogrammes obtenus dans les conditions suivantes : échantillons préparés à partir de l'hydroxyde et de l'acide dicarboxylique (à 60°C), broyés et disposés en couches minces (environ 0,2 g) à l'intérieur de longues cellules en silice fondue [4]; déshydratation à l'air libre et chauffage linéaire de 2 à 3°C/h.

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau II où elles présentent le même ordre de grandeur.

TABLEAU II.

(Énergies d'activation de la déshydratation des dicarboxylates en kcal.mole^{-1}.)

Composés.	M = Co.	M = Ni.
MC_2O_4, $2H_2O$ (oxalates)	42	29
$MC_3H_2O_4$, $2H_2O$ (malonates)	31	36
$MC_4H_4O_4$, $4H_2O$ (succinates)	36	35

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) H. E. KISSINGER, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 57, 1956, p. 217; *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1702.
(2) G. O. PILOYAN et O. S. NOVIKOVA, *Nature* (Great Britain), 212, n° 5067, 1966; *Russian J. inorg. Chem.*, 12, 1967, p. 313.
(3) G. W. BRINLEY, J. H. SHARP et B. N. NARAHARI ACHAR, in *Thermal Anal., Proc. 1st international Conf.*, Aberdeen, Scotland, 1965, p. 180.
(4) M. LE VAN et G. PERINET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 366 et 1379; 1966, p. 361 et 3104; *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 732 et 1152.
(5) R. PERRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1484.
(6) R. P. MARCELLINI et S. J. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 68, 1961, p. 625.
(7) P. LUMME et J. PELTONEN, *Suom. Kimistil.*, 37 B, 1964, p. 162.
(8) V. V. PECHTROVSKY, A. G. ZVEZDIN et T. I. BORESNEVA, *Kinel. i Kataliz*, 4, 1963, p. 208.
(9) T. R. INGRAHAM et P. MARIER, *Trans. metallurg. Soc.*, 326, 1960, p. 1067.

(*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie, C. N. R. S., 26, rue du 141e R. I. A., 13-Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

STÉRÉOCHIMIE. — *Stéréochimie de l'hydrogénation du méthyl-2 dihydro-2.3 benzofuranne. Conformation d'octahydrobenzofurannes.* Note (*) de Mme **Nicole Belorizky** et M. **Didier Gagnaire**, transmise par M. Louis Néel.

Introduction. — Le fait que des noyaux benzofurannes substitués en 2 se trouvent dans les unités structurales de la lignine ou de ses produits de dégradation nous a amenés à choisir le méthyl-2 dihydro-2.3 benzofuranne 1 comme composé modèle pour l'étude de la stéréochimie de l'hydrogénation catalytique de tels noyaux, et en particulier l'influence d'un substituant en 2 sur cette stéréochimie.

Ce problème n'a pas été abordé par J. Entel et coll. ([1]), mais S. Cantor et coll. ([2]) ont synthétisé par cyclisation un dérivé octahydrobenzofurannique qu'ils ont identifié au produit d'hydrogénation principal de 1. Ils précisent la stéréochimie *cis* pour la jonction des deux cycles, mais attribuent arbitrairement la stéréochimie « tout *cis* » au produit formé alors que deux isomères 2 *a* et 2 *b* sont plausibles *a priori*.

Le but de ce travail est de préciser la stéréospécificité pratiquement totale de l'hydrogénation par synthèse univoque de l'autre isomère (épimère sur la position 2); alors que l'utilisation de la R. M. N. de ces dérivés permet de déduire des indications sur leur conformation.

Les détails expérimentaux sont décrits dans la thèse de 3e cycle de l'un des auteurs ([3]).

Stéréospécificité de l'hydrogénation et réactions effectuées. — Par hydrogénation (210°, 4 h, nickel de Raney catalyseur) du méthyl-2 dihydro-2.3 benzofuranne 1, on obtient un composé octahydrobenzofurannique 2 *a*. On pourrait prévoir, *a priori*, quatre stéréoisomères (sans tenir compte de l'isomérie optique).

La jonction *cis* des cycles dans ce produit d'hydrogénation a été démontrée sans ambiguïté par passage au *cis* propyl-2 cyclohexanol 4 dont la configuration est connue (passage intermédiaire à l'(iodo-2 propyl)-1 acétoxy-2 cyclohexane 3 *a*; voir *fig.* 1).

L'alcool de réduction 4 est identifié comme étant de configuration *cis* à l'aide de son phtalate acide (F 107°, litt. 106°,5) ([4]). La stéréochimie sur le carbone 2 n'est pas précisée pour le moment, mais il s'agit pour les deux composés 2 *a* et 3 *a* d'un isomère unique comme le montre, par exemple, l'observation d'un seul doublet méthyle pour ces composés en R. M. N. L'obtention de l'autre isomère (*voir* ci-dessous) confirme ce point en éliminant l'hypothèse de coïncidence accidentelle.

La cyclisation en milieu basique de 3 *a* redonne le produit initial 2 *a* sans épimérisation du centre 2 : l'ouverture et la cyclisation sont donc toutes deux stéréospécifiques et ont une stéréochimie identique (inversion de configuration du carbone 2).

L'action de l'ion I^- sur le produit 3 *a* conduit à un équilibre entre les deux isomères 3 *a* et 3 *b*, séparables par chromatographie sur colonne d'alumine. L'isomère 3 *b* formé peut être cyclisé en milieu basique : il conduit alors à un isomère 2 *b* du produit 2 *a* avec changement de stéréochimie sur le carbone 2.

Il reste à savoir si le dérivé 2 *a* formé dans l'hydrogénation est le dérivé tout *cis* ou l'autre épimère. En supposant une hydrogénation où la molécule s'applique sur le catalyseur du côté le moins encombré, la structure 2 *a* est plus probable (5). L'analyse des spectres de R. M. N. et de la conformation des cycles (*voir* paragraphe suivant) est en faveur de cette attribution, bien qu'elle ne permette pas de la démontrer sans ambiguïté.

L'ensemble des opérations chimiques effectuées au cours de ce travail peut donc être résumé ainsi :

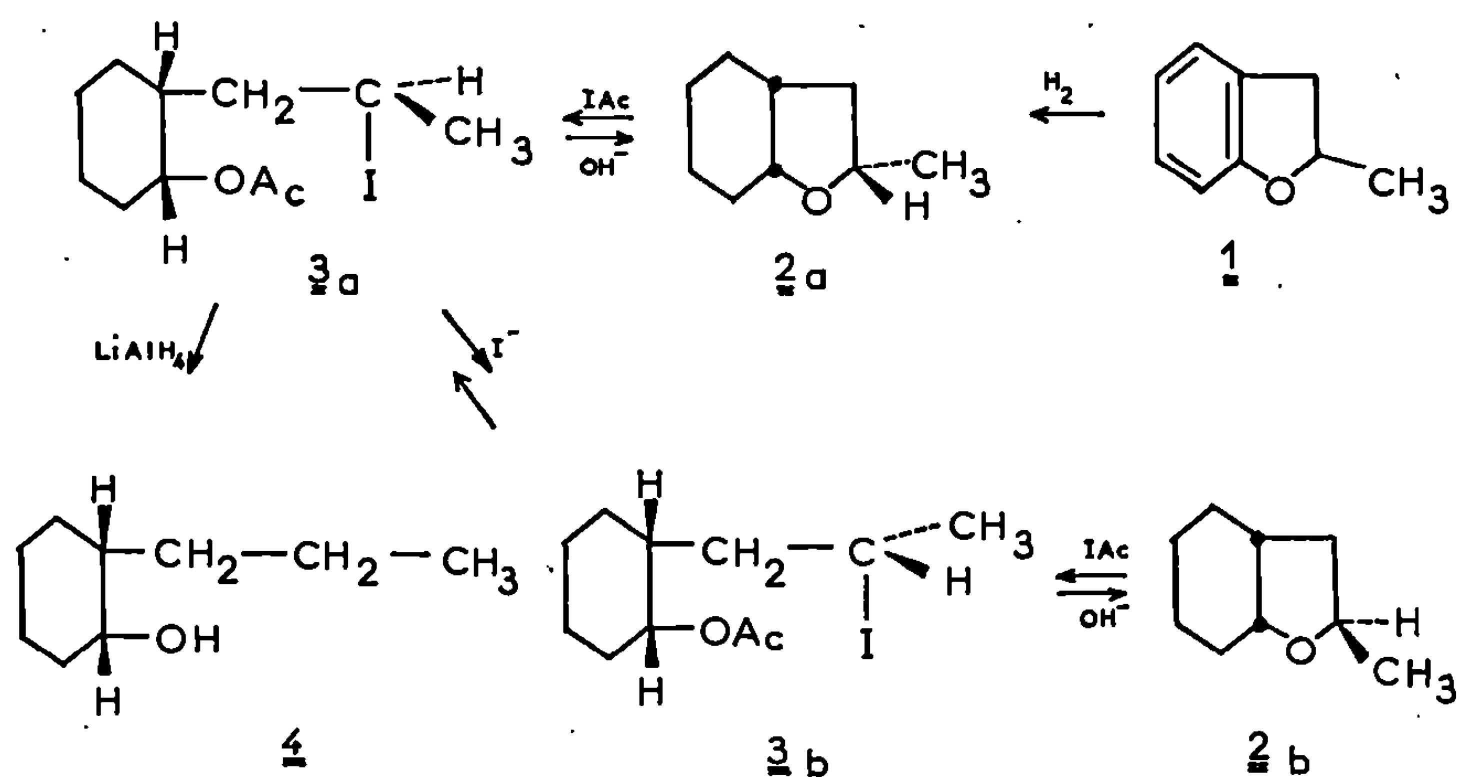


Fig. 1.

Les isomères 2 *a* et 2 *b* sont distinguables par le déplacement chimique du groupe CH_3 en R. M. N. : $\delta = 1{,}25.10^{-6}$ pour 2 *a*, $\delta = 1{,}15.10^{-6}$ pour 2 *b*, ainsi que par le reste du spectre (*fig.* 2). Les isomères 3 *a* et 3 *b* peuvent être également distingués par le déplacement chimique du groupe CH_3 en R. M. N. $\delta = 1{,}89.10^{-6}$ pour 3 *a* et $\delta = 1{,}95.10^{-6}$ pour 3 *b*.

CONFORMATION DES DEUX DÉRIVÉS OCTAHYDROBENZOFURANNIQUES OBTENUS. — *a*. Pour les deux isomères 2 *a* et 2 *b*, le proton situé à la jonction des deux cycles en α de l'oxygène donne un quadruplet mal

résolu dont l'écart entre les raies est de 4 c/s environ. *Cela exclut une conformation privilégiée où ce proton est axial* (vis-à-vis du cycle à 6). L'encombrement relatif des groupes CH_2 et oxygène du cycle à 5 peut expliquer ce résultat, l'oxygène étant préférentiellement axial.

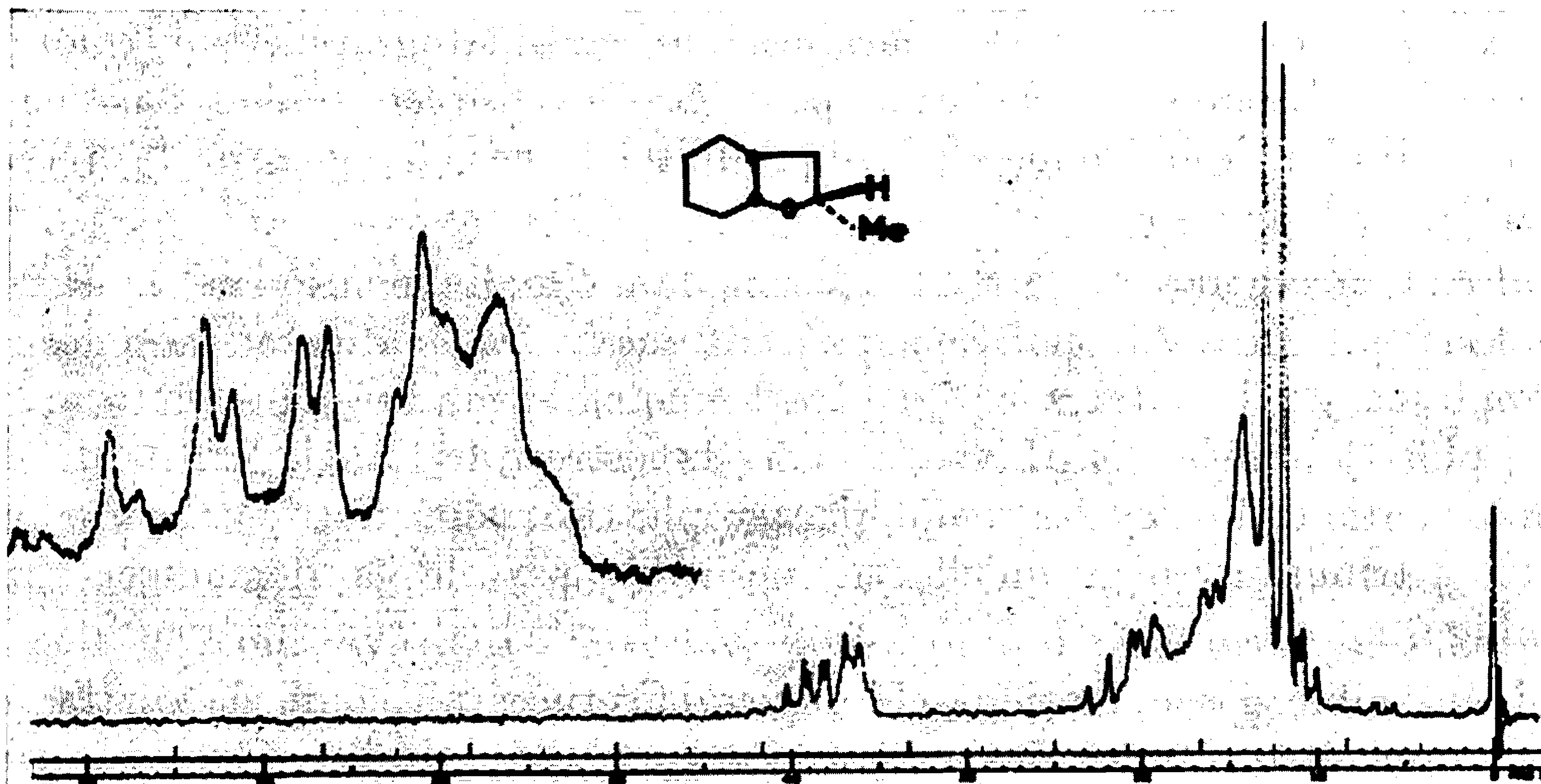


Fig. 2 *a*.

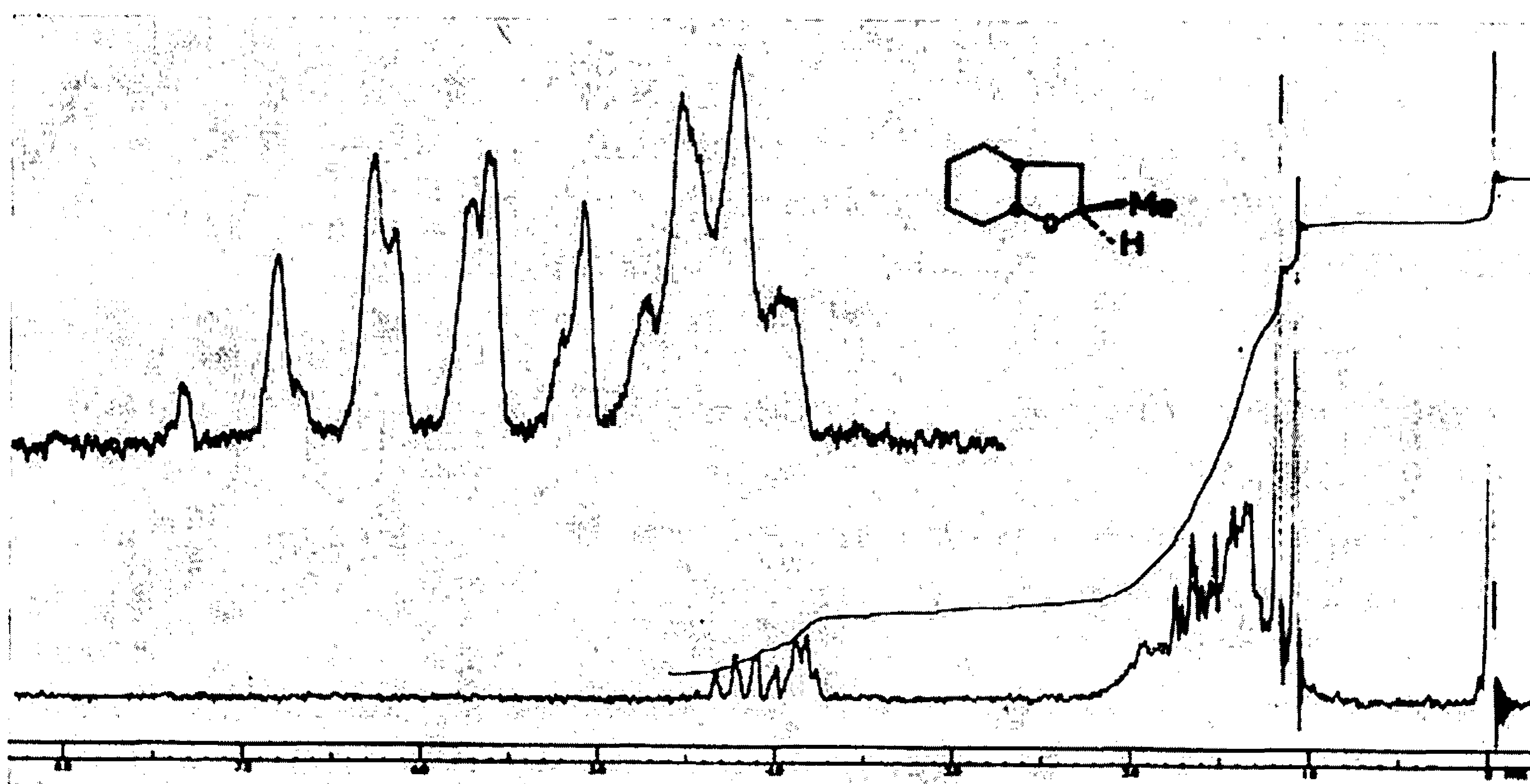


Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Spectres de R. M. N. comparés des isomères 2 *a* (à gauche) et 2 *b* (à droite).

b. L'analyse des spectres R. M. N. des protons en 2 permet d'atteindre les valeurs des couplages de ces protons et des deux protons en 3 : on trouve, pour le méthyl-2 dihydrobenzofuranne 1, 7,73 et 8,87 c/s et pour les deux méthyl-2 octahydrobenzofurannes 2 *a* (tout *cis*) : 8,3 et 13 c/s, 2 *b* (jonction *cis*, méthyle *trans*) : 6,5 et 8,1 c/s.

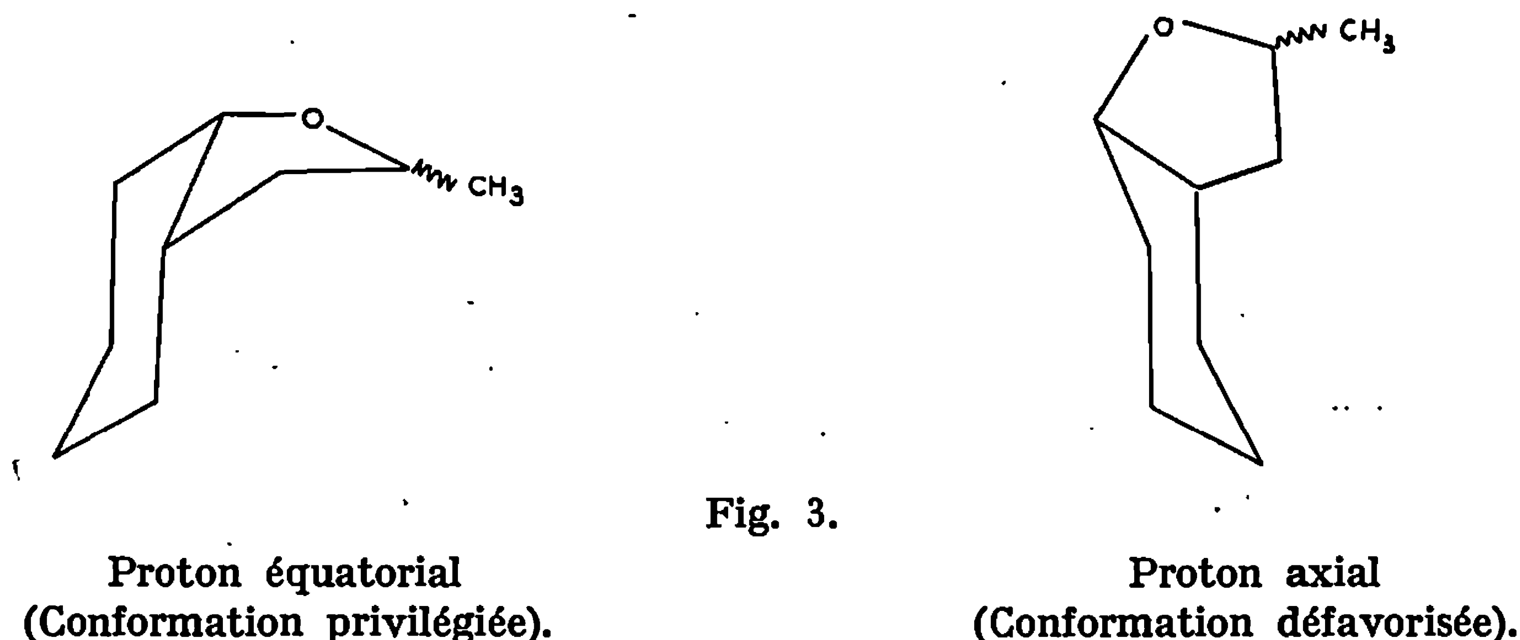


Fig. 3.

Proton équatorial (Conformation privilégiée).

Proton axial (Conformation défavorisée).

Une discussion de ces valeurs et l'utilisation d'une courbe de type Karplus unique [6] conduit à admettre une déformation du cycle à 5 par rapport à un plan, maximal dans 2 *a*, tendant à rendre antiparallèles le proton en 2 et un proton en 3 (une valeur très grande de J : 13 c/s). Pour 2 *b*, au contraire, les résultats montreraient une déformation faible et plutôt en sens inverse (diminution des valeurs de J par rapport au dérivé non hydrogéné 1).

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) J. Entel, C. Ruof et H. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4152.
(2) S. Cantor et O. Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2902.
(3) N. Belorizky, *Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1965.
(4) G. Vavon et P. Anziani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 41, 1927, p. 1638.
(5) R. Linstead, W. Doering et S. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1985.
(6) M. Chabre, D. Gagnaire et C. Nofre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 108.

(*Laboratoire de Chimie organique physique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,* et *Centre de Recherches sur les Macromolécules végétales (C. N. R. S.), CEDEX* 53, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE DE LA COORDINATION. — *Complexes cyanés binucléaires du fer.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller**, présentée par M. Georges Champetier.

Indépendamment du complexe binucléaire $Fe_2(CN)_{10}^{6-}$ dans lequel les atomes de fer ferreux doivent être unis par deux ponts cyanogène, il semble en exister un second $Fe_2(CN)_{11}^{7-}$ où il n'y aurait liaison que par un pont cyanogène. Il leur correspond des complexes du fer ferrique de structures analogues $Fe_2(CN)_{10}^{4-}$ et $Fe_2(CN)_{11}^{5-}$.

Le produit préparé selon la méthode d'Hofmann [1] comme étant l'aquopentacyanoferrate(II) de sodium, renferme en réalité deux constituants [2]; l'un est bien l'aquopentacyanoferrate vrai correspondant à l'ion complexe uninucléaire $Fe(CN)_5H_2O^{3-}$, tandis que l'autre dérive de l'ion binucléaire $Fe_2(CN)_{10}^{6-}$, qui doit renfermer deux ponts cyanogène entre les atomes de fer, de sorte que l'on aurait affaire à l'ion di-μ-cyano-octacyanodiferrate(II) $(CN)_4Fe(II)(CN)_2Fe(II)(CN)_4^{6-}$ [3]. Le complexe uninucléaire réagit rapidement sur le nitrosobenzène, le complexe binucléaire réagit lentement [2]. Les deux constituants sont susceptibles de coexister en équilibre en solution aqueuse [4]; il est possible de préparer des solutions considérablement enrichies en l'un ou l'autre des constituants [3].

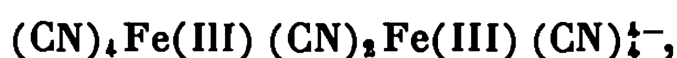
La présente Note est relative à l'existence d'autres complexes cyanés binucléaires du fer :

— d'une part, celle d'un complexe à un seul pont cyanogène correspondant à l'ion μ-cyano-décacyanodiferrate(II)



$$(CN)_5Fe(II)\,(CN)\,Fe(II)\,(CN)_5^{7-};$$

— d'autre part, celle de complexes ferriques correspondants di-μ-cyano-octacyanodiferrate(III)



$$(CN)_4Fe(III)\,(CN)_2Fe(III)\,(CN)_4^{4-},$$

et μ-cyano-décacyanodiferrate(III)



$$(CN)_5Fe(III)\,(CN)\,Fe(III)\,(CN)_5^{5-},$$

1. Sur le μ-cyano-décacyanodiferrate(II) [5]. — Quand on irradie une solution concentrée (0,5 mol/l^{-1}) d'hexacyanoferrate(II) au moyen de la radiation de longueur d'onde 366 nm, il se produit de l'aquopentacyanoferrate(II) qui peut être reconnu et dosé en mettant à profit la réaction colorée sur le nitrosobenzène [6]. Mais la solution irradiée ne présente pas le spectre d'absorption de l'ion aquopentacyanoferrate(II) uninucléaire, bien que la réaction sur le nitrosobenzène soit rapide. Le spectre s'apparente à celui de l'ion binucléaire décacyané, qui présente un maximum vers 385 nm, mais ce complexe ne saurait être présent puisqu'il

ne réagit que lentement sur le nitrosobenzène. On est ainsi conduit à invoquer la formation d'un nouveau complexe binucléaire par action de l'ion $Fe(CN)_6^{4-}$ en excès soit sur l'ion $Fe(CN)_5^{3-}$ qui pourrait être issu directement de la photolyse, soit sur l'ion $Fe(CN)_5H_2O^{3-}$ lui-même. Ce serait donc l'ion μ-cyano-décacyanodiferrate(II), à rapprocher de complexes analogues, mentionnés par Haim et Wilmarth, avec pont cyanogène entre cobalt(III), d'une part, fer(II) ou fer(III), d'autre part [7].

La dilution progressive de la solution irradiée au moyen d'eau s'accompagne de l'atténuation concomitante du maximum d'absorption à 385 nm et du développement simultané du maximum d'absorption, situé vers 440 nm, de l'ion aquopentacyanoferrate(II) uninucléaire. De la sorte, le second complexe binucléaire apparaît susceptible de se dissocier en hexacyanoferrate(II) et aquopentacyanoferrate(II), conformément à l'équation de réaction



$$(CN)_5Fe(CN)Fe(CN)_5^{7-} + H_2O \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_5H_2O^{3-}$$

Il est possible de mettre directement en évidence la production de ce nouveau complexe par action de l'hexacyanoferrate(II) sur l'aquopentacyanoferrate(II) et d'établir la possibilité d'existence d'équilibres correspondant à l'équation de réaction ci-dessus. A cette fin, il faut commencer par préparer une solution suffisamment enrichie en aquopentacyanoferrate vrai (on peut atteindre une teneur de 95 % pour 5 % de complexe binucléaire décacyané) ; on ajoute alors des solutions de concentrations variables d'hexacyanoferrate(II). Les expériences ont été faites, en atmosphère d'azote, d'abord avec de l'hexacyanoferrate(II) de potassium en milieu tamponné au pH 10 ou sans tampon, puis avec de l'hexacyanoferrate(II) de sodium en solution tamponnée au pH 10. Les concentrations de l'aquopentacyanoferrate(II) ont été comprises entre 5 et 10.10^{-4} mol/l^{-1}, celles de l'hexacyanoferrate(II) entre 10^{-3} et 4.10^{-1} mol/l^{-1}. La réaction est toujours à peu près instantanée à la température du laboratoire (ordre de 20°C).

On constate que l'absorption à 440 nm va régulièrement décroissant au fur et à mesure que croît la concentration de l'hexacyanoferrate et semble tendre vers une limite qui pourrait correspondre à l'absorption propre du nouveau complexe. Corrélativement, l'absorption à 385 nm croît; cependant, elle paraît passer par un maximum pour une concentration de l'hexacyanoferrate de l'ordre de $0{,}5.10^{-1}$ à 10^{-1} mol/l^{-1}, mais c'est un résultat qui demanderait confirmation, car les mesures du coefficient d'extinction du nouveau complexe sont peu précises dans ce domaine, du fait de la forte absorption propre de l'hexacyanoferrate.

Pour une concentration donnée en hexacyanoferrate, la production du complexe binucléaire est plus importante avec le sel de potassium qu'avec le sel de sodium. On rejoint ainsi le résultat précédemment établi, dans le cas des équilibres entre $Fe(CN)_5H_2O^{3-}$ et $Fe_2(CN)_{10}^{6-}$, que l'ion

potassium est plus favorable que l'ion sodium à la formation du complexe binucléaire [8]. Dans le cas de l'hexacyanoferrate(II) de potassium, l'association est un peu plus importante en solution tamponnée au pH 10 qu'en l'absence de tampon.

2. Sur le di-μ-cyano-octacyanodiferrate(III). — Tout comme le produit ferreux, celui préparé par Hofmann [1], comme étant l'aquopentacyanoferrate(III), renferme lui aussi deux constituants.

Le mieux pour obtenir les deux constituants ferriques est de partir de solutions des complexes ferreux, enrichies soit en complexe uninucléaire soit en complexe binucléaire, et de les oxyder au moyen d'eau de brome. La solution enrichie en complexe uninucléaire devient verte par action du brome, la bande dont le maximum d'absorption était à 440 nm laissant place à une bande beaucoup plus nette et plus intense dont le maximum est situé vers 398-400 nm. La solution enrichie en complexe binucléaire devient violette par action du brome, la bande dont le maximum d'absorption était vers 385 nm laissant place à des bandes beaucoup plus intenses dont les maximums sont à 355 nm et à 398 nm (ce dernier pouvant être dû au complexe uninucléaire demeuré présent), et surtout à une large bande à maximum assez aplati situé vers 550 nm.

C'est donc le complexe binucléaire di-μ-cyano-octacyanodiferrate(III) qui communique au produit préparé suivant la méthode d'Hofmann sa couleur violette et non l'aquopentacyanoferrate(III) uninucléaire. On ne peut d'ailleurs séparer les deux complexes par chromatographie sur «Sephadex» dans la solution obtenue à partir du produit ferrique d'Hofmann, comme cela est possible pour le produit ferreux [4]. On ne peut précipiter ici les sels de plomb, mais les sels d'argent; on observe ici encore que la couleur des précipités évolue et que les sels d'argent séchés ne présentent pas les bandes d'absorption infrarouges de l'eau, contrairement aux sels de sodium [3].

Il n'est pas aussi aisé que dans le cas des composés ferreux de suivre une évolution réciproque d'un des complexes en l'autre [4]. Les réactions sont lentes à la température ordinaire. A la température de 30°C, on met facilement en évidence une transformation du complexe dinucléaire en complexe uninucléaire, l'aquopentacyanoferrate(III) vrai; la transformation inverse ne se manifeste qu'en solution relativement concentrée (ordre de 4.10^{-1} mol/l^{-1}). Cependant, quand on opère en solution hydrométhanolique, la transformation du complexe uninucléaire en complexe binucléaire est nettement plus marquée; c'est ainsi que, pour la même concentration globale de 2.10^{-1} mol/l^{-1}, la teneur en complexe uninucléaire est tombée de 38 à 28 % pour une solution renfermant des volumes égaux d'eau et de méthanol, tandis que, dans une autre expérience effectuée en solution aqueuse, la teneur en complexe uninucléaire s'était élevée de 31 à 45 %, à la même température de 30°C.

On doit conclure à la possibilité d'existence d'équilibres entre l'aquopentacyanoferrate(III) uninucléaire et le complexe dinucléaire décacyané.

Il faut noter que le déplacement des équilibres en faveur du complexe dinucléaire par addition d'un alcool à la solution aqueuse se retrouve dans le cas des composés ferreux. D'essais effectués avec le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le butanol tertiaire, il résulte que c'est le premier le moins efficace et que les autres se comportent sensiblement de la même manière, si ce n'est que des réactions de précipitation apparaissent pour des teneurs en alcool d'autant plus faibles que sa masse moléculaire est plus élevée.

3. Sur le μ-cyano-décacyanodiferrate(III). — La possibilité d'existence de ce second complexe binucléaire ferrique a été mise en évidence de la même manière que dans le cas des composés ferreux, en mettant en présence une solution enrichie en aquopentacyanoferrate(III) (teneur de 90 % pour 10 % de complexe dinucléaire) de concentration $1{,}2.10^{-3}$ mol/l^{-1} en présence d'hexacyanoferrate(III) de potassium de concentration 2.10^{-1} mol/l^{-1}, donc en grand excès, en milieu tamponné au pH 10, à la température du laboratoire (ordre de 20°C). On voit apparaître tout de suite une bande nouvelle vers 470 nm, qui va s'intensifiant au cours du temps, puis une autre bande très large se développe dont le maximum est situé vers 550-560 nm. Par analogie avec les observations faites dans le cas des composés ferreux, il paraît permis de penser qu'on assiste à la formation d'un second complexe binucléaire ferrique, le μ-cyano-décacyanodiferrate(III). La coloration violette serait ainsi commune aux deux complexes ferriques binucléaires ([9]).

(*) Séance du 17 février 1969.

([1]) K. A. Hofmann, *Liebigs Ann.*, 312, 1900, p. 1.
([2]) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 341.
([3]) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 281.
([4]) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4281.
([5]) *Cf.* G. Emschwiller et C. Friedrich, *Progress in Coordination Chemistry* (*Proceedings of 11th Conference on Coordination Chemistry*, Haïfa et Jérusalem, Elsevier Publishing Company, 1968, p. 198).
([6]) G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 3139 et 261, 1965, p. 1535.
([7]) A. Haim et W. K. Wilmarth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 509.
([8]) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4333.

([9]) Ce travail a été effectué avec la collaboration expérimentale et technique de Mme Claude Friedrich.

(*Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'eau « encagée » dans les hydroxystannates* $M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$. *Étude de* $CdSn(OH)_6$, $x\,H_2O$ *et* $MnSn(OH)_6$, $x\,H_2O$. Note (*) de Mmes **Irène Morgenstern-Badarau**, **Claude Lévy-Clément** et M. **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence d'eau « encagée » dans les hydroxystannates $CdSn(OH)_6$ et $MnSn(OH)_6$ est mise en évidence par analyse thermogravimétrique, analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X. Le départ de cette eau s'accompagne d'une variation du paramètre cristallin.

Les hydroxystannates de métaux divalents $M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$ ont fait l'objet de divers travaux [(1), à (5)]. Nous avons examiné d'une manière approfondie trois échantillons de $CdSn(OH)_6$ et un de $MnSn(OH)_6$, en employant conjointement l'analyse thermopondérale, l'analyse thermique différentielle, et la diffraction des rayons X. Cette étude nous permet de montrer que, suivant le mode de préparation, une quantité plus ou moins importante d'eau restait fixée par le composé même après dessiccation sous vide à température ordinaire.

Les trois échantillons de $CdSn(OH)_6$ ont été respectivement préparés en présence de carbonate (1), d'ammoniaque (2), d'acide nitrilotriacétique NITA (3). Les diagrammes de rayons X révèlent la présence d'une phase unique bien cristallisée de symétrie cubique. Le paramètre cristallin mesuré à 2.10^{-3} Å près est de 7,995 Å pour l'échantillon (1), 8,002 Å pour l'échantillon (2), 8,023 Å pour l'échantillon (3). L'analyse thermopondérale permet de leur attribuer la formule $CdSn(OH)_6$, 0,34 H_2O pour l'échantillon (1), $CdSn(OH)_6$, 0,73 H_2O pour l'échantillon (2), $CdSn(OH)_6$, 0,30 H_2O pour l'échantillon (3), en bon accord avec l'analyse chimique; l'eau ainsi dosée représente la totalité de l'eau moléculaire retenue par le solide. L'analyse thermique différentielle indique la présence d'un effet fortement endothermique qui correspond à la décomposition de l'hydroxyde suivant le schéma $CdSn(OH)_6 \rightarrow CdSnO_3 + 3\,H_2O\nearrow$. Les tracés réalisés avec une sensibilité plus grande (*fig.* 1, 2, 3) révèlent d'autres pics endothermiques : un à 60°C pour l'échantillon (1), deux pics à 60° et 120°C pour l'échantillon (2), trois pics à 50°, 130° et 180°C pour l'échantillon (3). Ce dernier échantillon présente de plus un net effet exothermique qui suit immédiatement la décomposition. Une mesure du paramètre cristallin a été effectuée, pour chaque échantillon, après chacun des effets enthalpiques décelés par l'analyse thermique différentielle. Les échantillons (1) et (2) ne montrent aucune variation de paramètre tant que la structure de l'hydroxystannate est maintenue. L'échantillon (3) garde un paramètre constant jusqu'à 150°, mais présente à 200° une diminution de 2.10^{-3} Å. La mesure a été effectuée, dans ce cas à $0,5.10^{-3}$ Å près, à l'aide du diffractomètre à compteur, ce chiffre représente la moyenne des mesures statis-

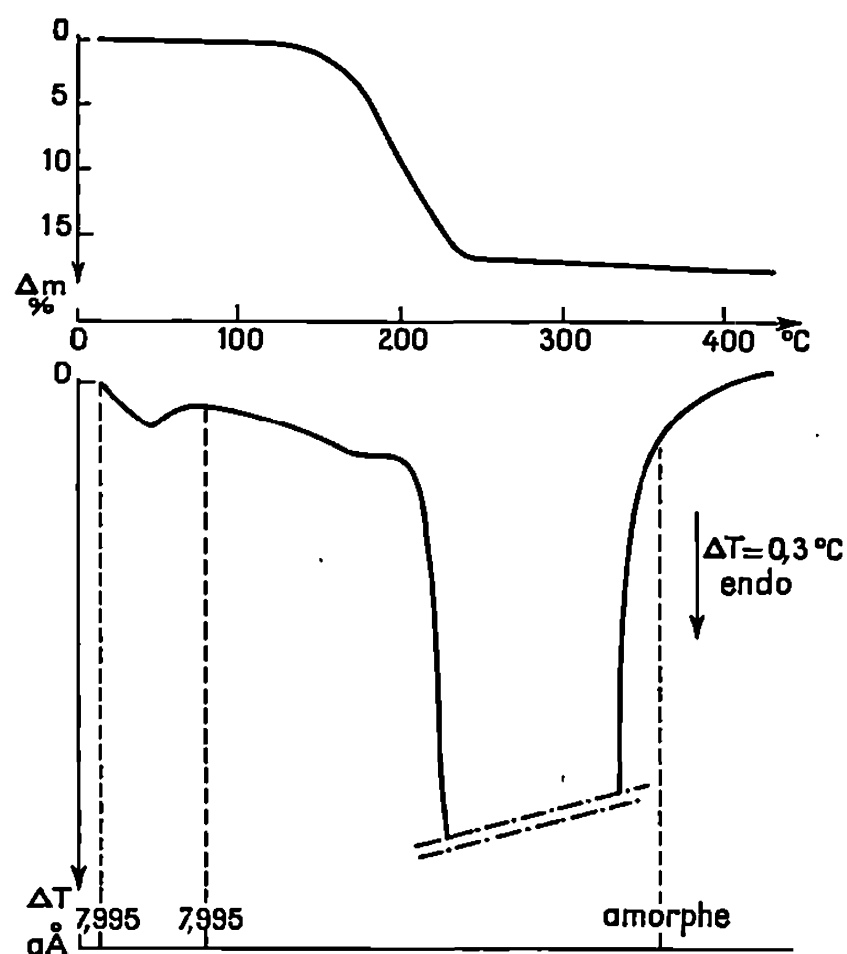


Fig. 1.

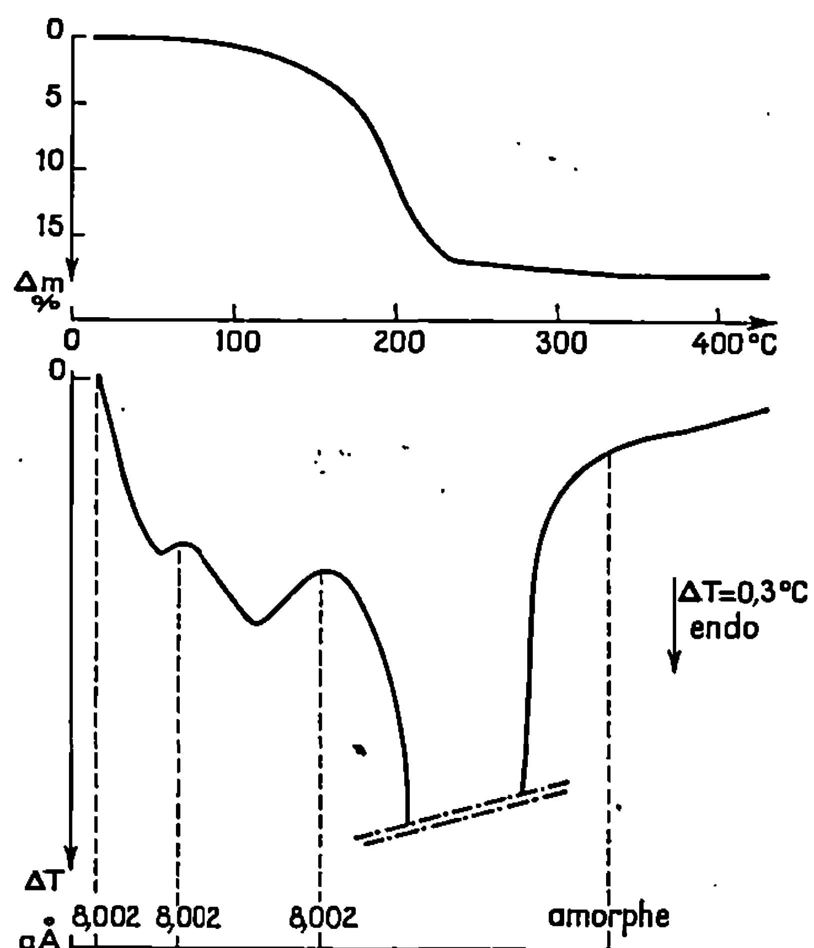


Fig. 2.

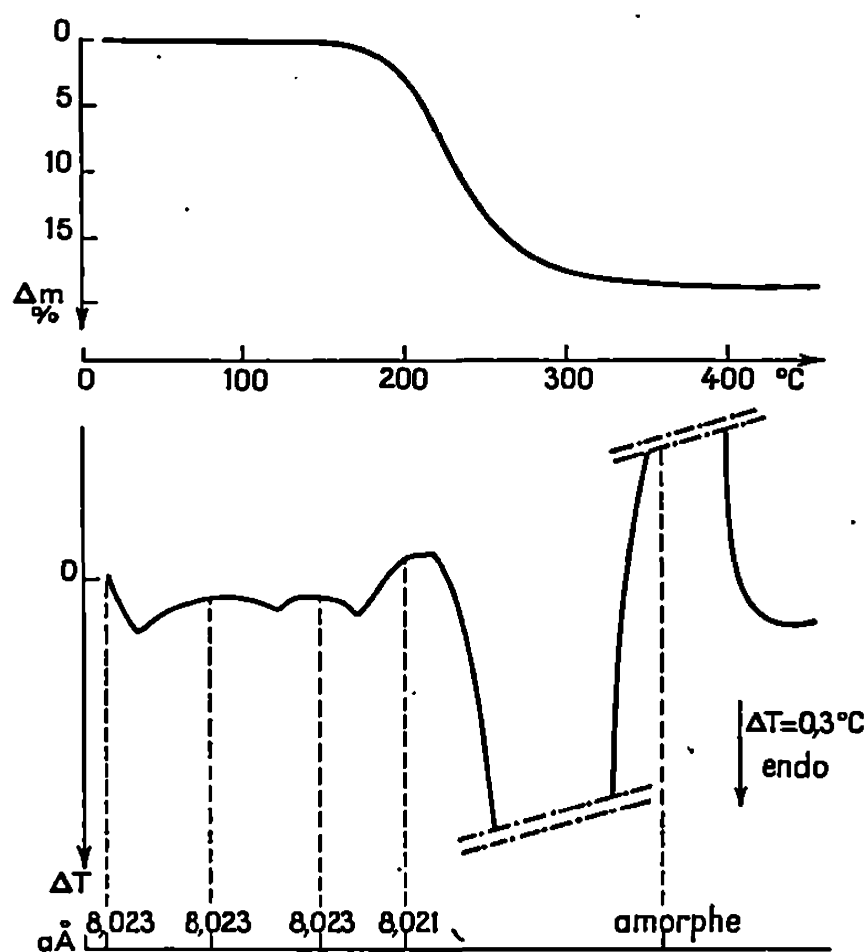


Fig. 3.

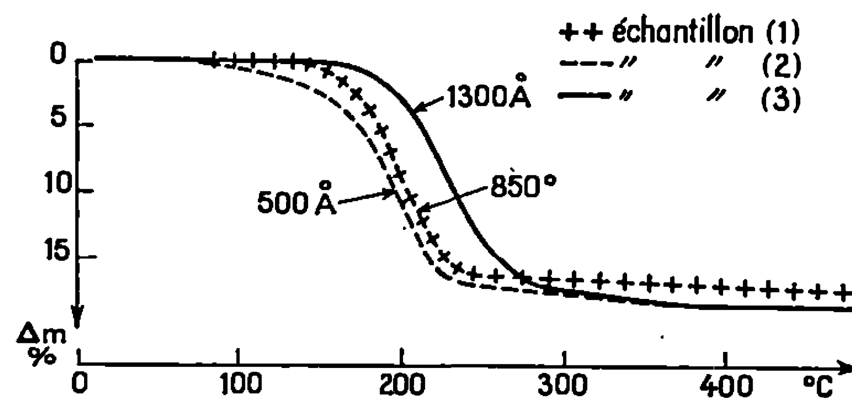


Fig. 4.

Fig. 1. — $CdSn(OH)_6$, xH_2O.
Échantillon (1).
ATG, prise d'essai ≃ 100 mg; vitesse de chauffe : 150°/h; sous vide primaire.
ATD, prise d'essai ≃ 10 mg; vitesse de chauffe : 600°/h.

Fig. 2. — $CdSn(OH)_6$, xH_2O.
Échantillon (2).
ATG, prise d'essai ≃ 100 mg; vitesse de chauffe : 150°/h; sous vide primaire.
ATD, prise d'essai ≃ 10 mg; vitesse de chauffe : 600°/h.

Fig. 3. — $CdSn(OH)_6$, xH_2O.
Échantillon (3).
ATG, prise d'essai ≃ 100 mg; vitesse de chauffe : 150°/h; sous vide primaire.
ATD, prise d'essai ≃ 10 mg; vitesse de chauffe : 600°/h.

Fig. 4. — $CdSn(OH)_6$, xH_2O.
Comparaison des courbes de thermopesées en fonction de la taille des cristallites.

tiques. Une évaluation du diamètre apparent moyen des cristallites d'après la formule de Scherrer ([6]) montre que l'échantillon (3) est formé des cristallites de plus grande taille, de l'ordre de 1300 Å alors que l'échantillon (1) est caractérisé par un diamètre apparent de 850 Å environ et l'échantillon (2) contient les particules les plus petites, 500 Å. Ces déterminations sont en bon accord avec l'analyse thermopondérale (*fig.* 4) puisque le palier de décomposition se situe à 230° pour le 3ᵉ échantillon et se déplace vers 210°,

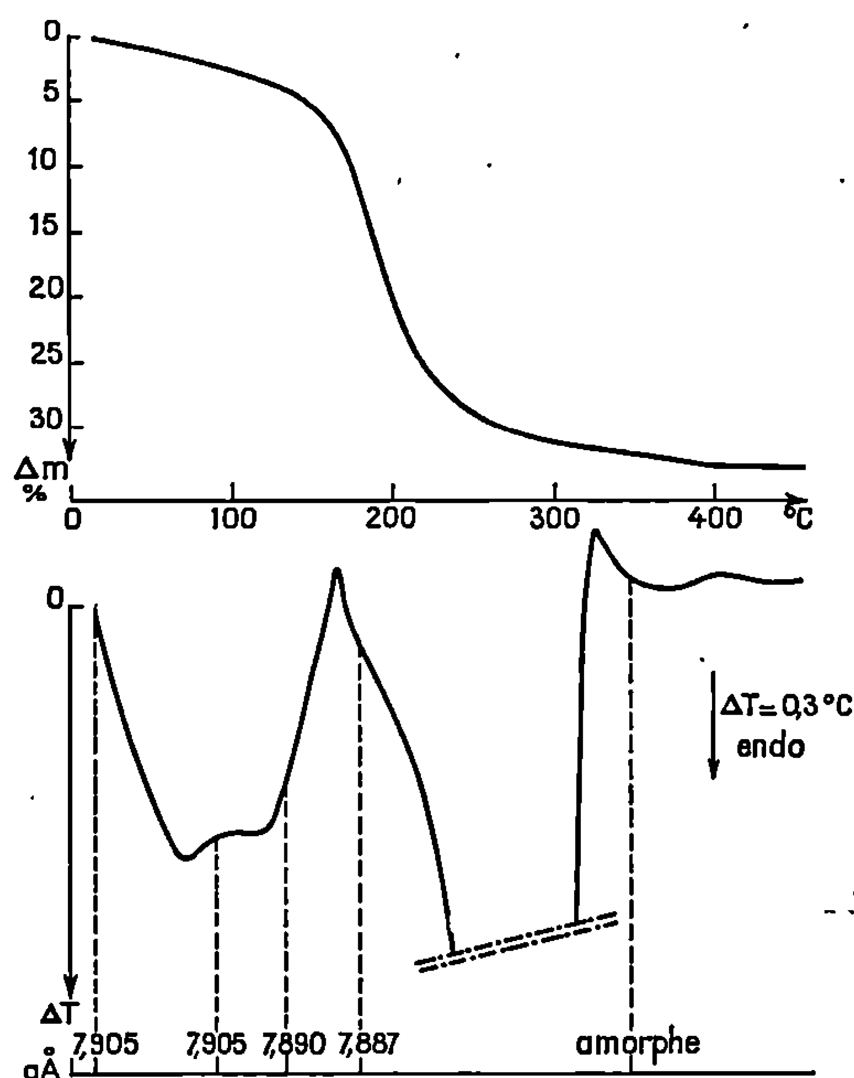


Fig. 5. — $MnSn(OH)_6$, xH_2O.
ATG, prise d'essai ≃ 100 mg; vitesse de chauffe : 150°/h; sous vide primaire.
ATD, prise d'essai ≃ 10 mg; vitesse de chauffe : 600°/h; atmosphère d'argon.

puis 200° lorsque l'échantillon est constitué d'édifices plus petits. Lorsque la décomposition de l'hydroxyde est terminée, les échantillons sont amorphes.

L'échantillon de $MnSn(OH)_6$ est obtenu en présence de NITA. L'analyse chimique conduit à la formule $MnSn(OH)_6$, $2{,}4\,H_2O$. L'analyse thermopondérale donne $MnSn(OH)_6$, $0{,}89\,H_2O$, valeur bien plus faible. Mais au cours de la déshydratation, il est inévitable que Mn^{II} s'oxyde. En considérant que Mn^{II} se transforme en Mn^{IV}, la formule serait $MnSn(OH)_6$, $2{,}1\,H_2O$. L'analyse thermique différentielle (*fig.* 5) effectuée avec une grande sensibilité montre deux pics endothermiques à 80°, puis 120°, immédiatement suivis d'un effet exothermique à 175°, dû vraisemblablement à une oxydation partielle du manganèse, puis le pic fortement endothermique de décomposition correspondant au départ des molécules d'eau présentes sous forme de OH^- dans $MnSn(OH)_6$. Un faible effet exothermique suit la décomposition. Le paramètre cristallin subit une

forte diminution de l'ordre de 15.10^{-3} Å, estimée à 2.10^{-3} Å près, dès le départ de l'eau fixée par le réseau à 120°. La décomposition de $MnSn(OH)_6$ conduit au-delà de 300° à un composé amorphe.

Ces différents résultats mettent en évidence l'existence d'eau « encagée » dans le réseau des hydroxystannates. La présence de cette eau est décelée lorsque, avant la précipitation de l'hydroxyde, le complexe formé par le métal M^{2+} et le ligand est le plus stable (cas du NITA). En effet, les cristallites peuvent alors se développer et atteignent une taille importante, fait que traduit une grande finesse des raies de diffraction X. Le départ de cette eau « encagée » s'accompagne d'une variation de paramètre cristallin d'autant plus importante que la quantité d'eau retenue est plus grande. Une hypothèse sur la localisation de cette eau peut être formulée : l'étain et le métal divalent liés par les groupements OH^- sont disposés en arrangement de type NaCl, aux sommets de petits cubes d'arête $a/2$, et délimitent ainsi des cages vides, susceptibles d'accueillir des molécules d'eau. La présence de cette eau « encagée » retarde la décomposition de l'hydroxyde dont le réseau, après le départ de l'eau de constitution, s'effondre avec libération d'énergie, ce que traduit l'effet exothermique situé vers 300°C. Freund ([7]) a observé un effet analogue dans la déshydratation de l'hydrargillite $Al(OH)_3$. Cet effet exothermique peut aussi provenir d'une contraction de la maille en expansion; en effet, la présence de contraintes expliquerait la différence des valeurs de paramètres cristallins des échantillons de $CdSn(OH)_6$. Enfin, il est possible que cette eau ait un rôle dans l'apparition de formes cristallines métastables, obtenues par déshydratation.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) STRUNZ et CONTAG, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 601.
(2) TH. DUPUIS, C. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3080.
(3) I. MORGENSTERN-BADARAU, Y. BILLIET et A. MICHEL, Brevet français n° 66.691 (23 juin 1966).
(4) I. MORGENSTERN-BADARAU, Y. BILLIET, P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3668.
(5) CL. COHEN-ADDAD, *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.*, 90, 1967, p. 32-35.
(6) GUINIER, *Radiocristallographie*, Dunod, Paris, p. 464.
(7) FREUND, *Ber. dtsch. Keram. Ges.*, 44, n° 5, 1967, p. 241-243.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
Bâtiment 420, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes* PbSe-Ga_2Se_3 *et* PbSe-GaSe.

Note (*) de M[me] **Rose Eholié**, MM. **Jacques Kamsu Kom** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Établissement des diagrammes de phases par analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X. On observe dans le système PbSe-Ga_2Se_3 : une solution solide cubique type blende s'étendant de Ga_2Se_3 jusqu'à une teneur de 14,9 moles pour cent de PbSe; un composé $PbGa_2Se_4$ orthorhombique avec $a = 10,64$ Å; $b = 10,74$ Å; $c = 6,36$ Å subissant une décomposition péritectique à 781 ± 2°C; un eutectique à 731 ± 2°C contenant 33 moles pour cent de Ga_2Se_3. Le système pseudo-binaire PbSe-GaSe présente un eutectique à 700 ± 2°C et 50 moles pour cent de GaSe.

Le diagramme de phases du système PbSe-Ga_2Se_3 a été établi par analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X sur poudres et monocristaux.

L'*examen cristallographique* a porté sur des produits préparés à diverses températures et trempés, et également sur des produits recuits à des températures inférieures aux accidents thermiques observés sur les diagrammes d'analyse thermique. Par l'étude des diagrammes de Debye et Scherrer, nous avons observé :

— l'absence de solution solide au voisinage de PbSe qui garde un paramètre constant en présence de Ga_2Se_3 et égal à $a = 6,123$ Å;

— une solution solide de PbSe dans Ga_2Se_3, se manifestant par une nette variation du paramètre a de la maille cubique, type blende, qui passe de $a = 5,427$ Å pour Ga_2Se_3 à $a = 5,403$ Å pour une teneur de 14,9 moles pour cent en PbSe.

Nous nous sommes demandés si dans la structure de cette solution solide, les atomes de plomb se substituaient aux atomes de gallium sur les sites tétraédriques caractéristiques du réseau de la blende, ou s'ils occupaient les interstices octaédriques suivant la coordinence habituellement réalisée dans les chalcogénures de plomb. L'étude des intensités des raies 311 et 331, qui sont les plus affectées par ces changements de localisation des atomes de plomb, nous conduit à admettre que ces atomes n'occupent pas les sites du gallium, mais les sites octaédriques.

— Un composé $PbGa_2Se_4$ qui ne peut être obtenu qu'à température inférieure à 781°C. Au-dessus de cette température, lorsque l'on refroidit brusquement la masse qui est alors fondue, on n'observe qu'un mélange de PbSe et de la solution solide type Ga_2Se_3. Nous avons interprété le diagramme de diffraction de rayons X de cette phase dans un réseau orthorhombique de paramètres :

$$a = 10,64 \text{ Å}; \quad b = 10,74 \text{ Å}; \quad c = 6,36 \text{ Å}.$$

En plaçant quatre formules par maille, on obtient une masse spécifique de 5,99 g/cm³ peu différente de la densité mesurée égale à 5,73 g/cm³.

L'*analyse thermique différentielle* est réalisée en plaçant les échantillons dans de petites ampoules de silice à parois minces, de façon à combattre la forte dissociation de ces produits. Ces ampoules sont placées au contact des couples thermoélectriques en pallaplat, et la force électromotrice différentielle est amplifiée de façon que toute l'échelle de l'enregistreur corresponde à une différence de température de 0,02 degré à 1000°C. Les

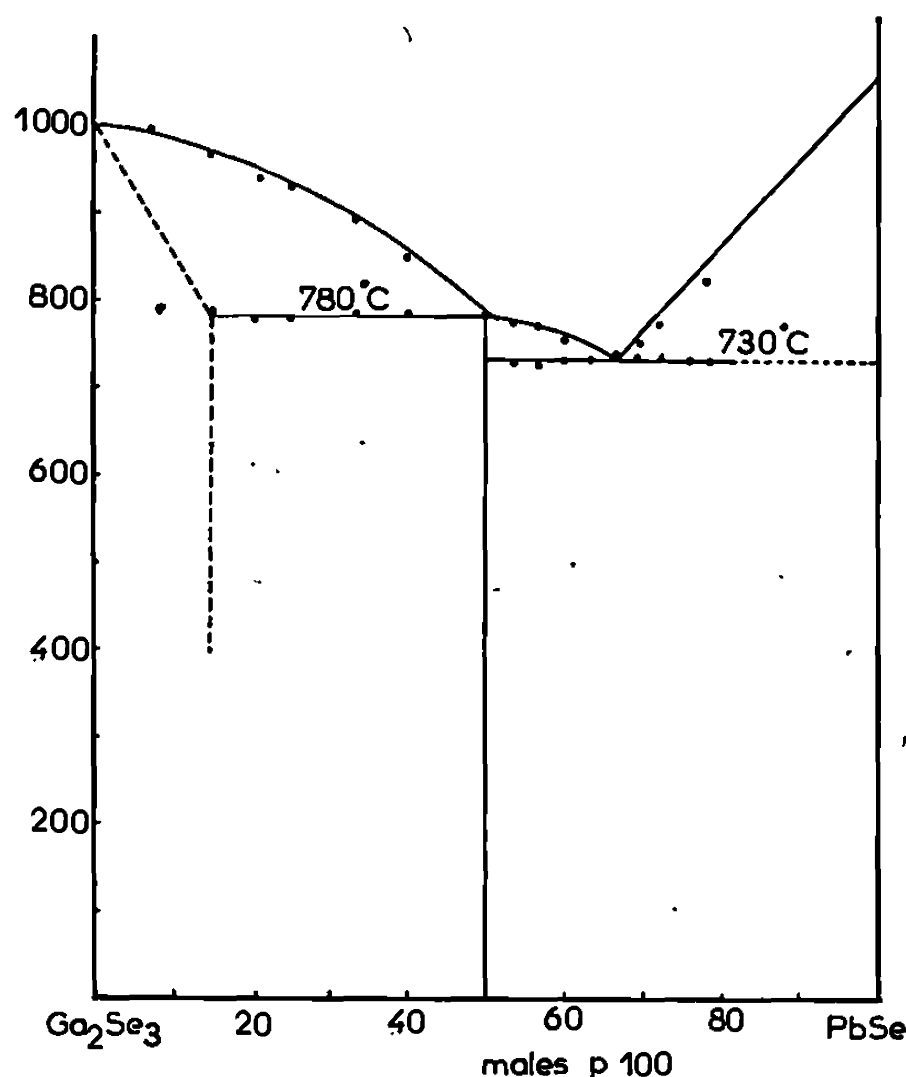


Fig. 1. — Diagramme Ga_2Se_3-PbSe.

mesures sont conduites à des vitesses de montée ou de descente en température comprises entre 100 et 300°C/h. On utilise une quantité constante de chaque échantillon (600 mg) de façon à pouvoir construire les courbes de Tammann.

La figure 1 reproduit le diagramme construit à partir des informations obtenues. On y observe la décomposition péritectique du composé $PbGa_2Se_4$, au moment de sa fusion à la température de 781 ± 2°C. Il est probable que le point péritectique se situe au voisinage immédiat du composé. L'eutectique, dont la position a été évaluée d'après la courbe de Tammann, et également d'après les accidents thermiques de la courbe de liquidus, est à 731 ± 2°C et 33 moles % de PbSe.

Parallèlement à cette étude, nous avons construit le diagramme pseudobinaire PbSe-GaSe, qui s'appuie sur les deux composés à fusion congruente : PbSe (f = 1078°C) et GaSe (f = 937°C). Cette ligne ne peut être séparée

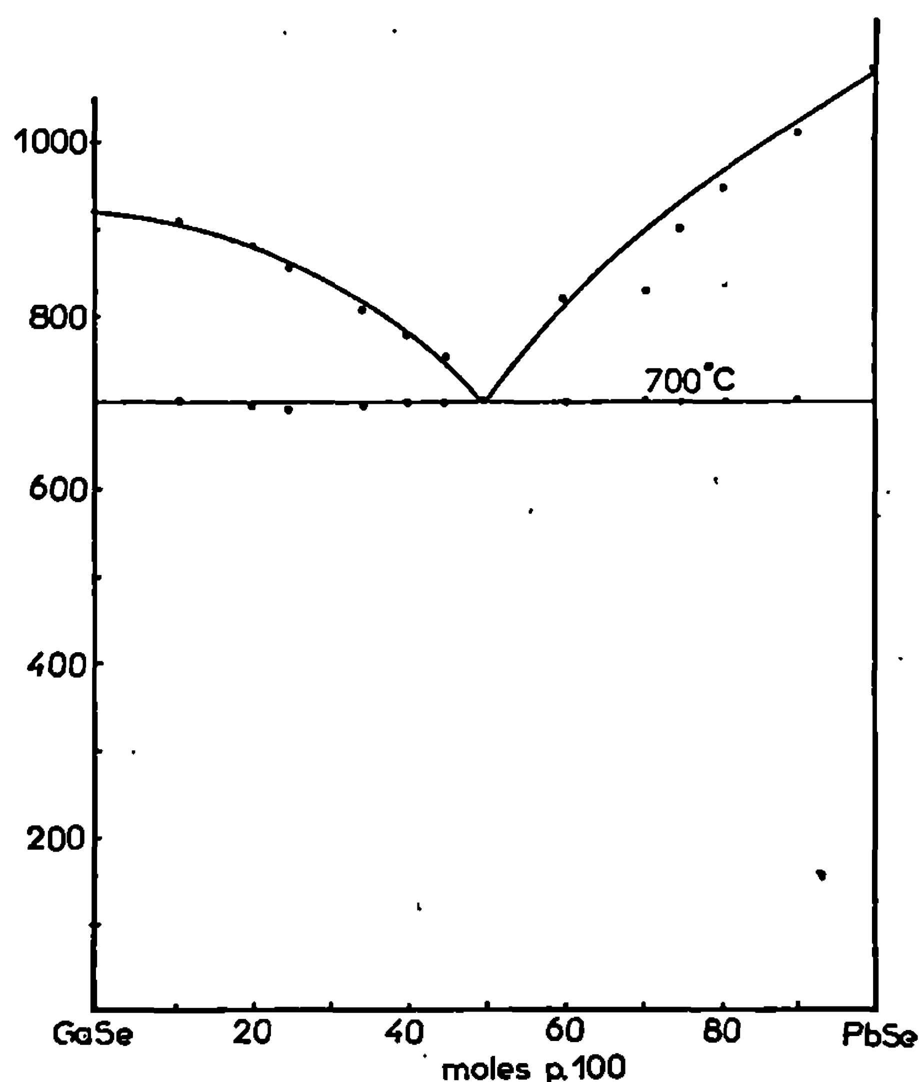


Fig. 2. — Diagramme GaSe-PbSe.

du diagramme ternaire Pb-Ga-Se, car les diagrammes de rayons X des produits intermédiaires montrent toujours la présence de la phase $PbGa_2Se_4$. Les courbes d'analyse thermique différentielle ne mettent en évidence qu'un eutectique fondant à $700 \pm 2^{\circ}C$ pour une teneur en 50 moles % de PbSe.

(*) Séance du 10 février 1969.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences d'Abidjan, Côte-d'Ivoire
et *Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'un nouvel oxyhalogénure d'uranium pentavalent* UO_2Cl. *Susceptibilités magnétiques de* UO_2Cl *et* UO_2Br. Note (*) de M. **Jean-Claude Levet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouvel oxyhalogénure d'uranium UO_2Cl a été préparé par action de UO_2Cl_2 anhydre ou de UCl_4 sur les oxydes UO_2 ou U_3O_8 respectivement. L'étude de la susceptibilité magnétique de UO_2Cl et celle de UO_2Br, antérieurement préparé, prouve que l'uranium y est au degré d'oxydation V.

Dans une Note antérieure [1], nous avons décrit la préparation de l'oxybromure d'uranium pentavalent UO_2Br : action du gaz HBr sur l'oxyde UO_3 amorphe à 250°C. Dans le but d'obtenir l'oxychlorure UO_2Cl, des réactions semblables de type gaz-solide ont été mises en œuvre sans succès. Seules, des réactions entre phases solides ont conduit au composé cherché.

L'oxychlorure d'uranium pentavalent UO_2Cl est préparé à 590°C par réduction du chlorure d'uranyle anhydre UO_2Cl_2 par l'oxyde UO_2 — ou, à la même température, par action du tétrachlorure d'uranium UCl_4 sur l'oxyde U_3O_8. Les mélanges, effectués dans les deux cas dans le rapport d'une mole de chlorure pour une mole d'oxyde, sont intimement broyés en boîte sèche et chauffés en tube scellé de Vycor sous atmosphère d'argon, pendant 72 h.

Le produit se présente alors sous forme d'un agrégat d'aiguilles fibreuses extrêmement fines, de couleur brun violet. La poudre obtenue après broyage des aiguilles, est insoluble dans l'eau; elle se dissout dans H_2SO_4 au demi. Les résultats analytiques sont les suivants : $Cl/U = 0{,}97 \pm 0{,}02$; degré d'oxydation global de l'uranium : $4{,}95 \pm 0{,}05$. UO_2Cl est stable en atmosphère inerte jusqu'à 600°C. Au-delà il se décompose totalement selon la réaction



$$UO_2Cl \rightarrow UO_2 + 1/2\,Cl_2.$$

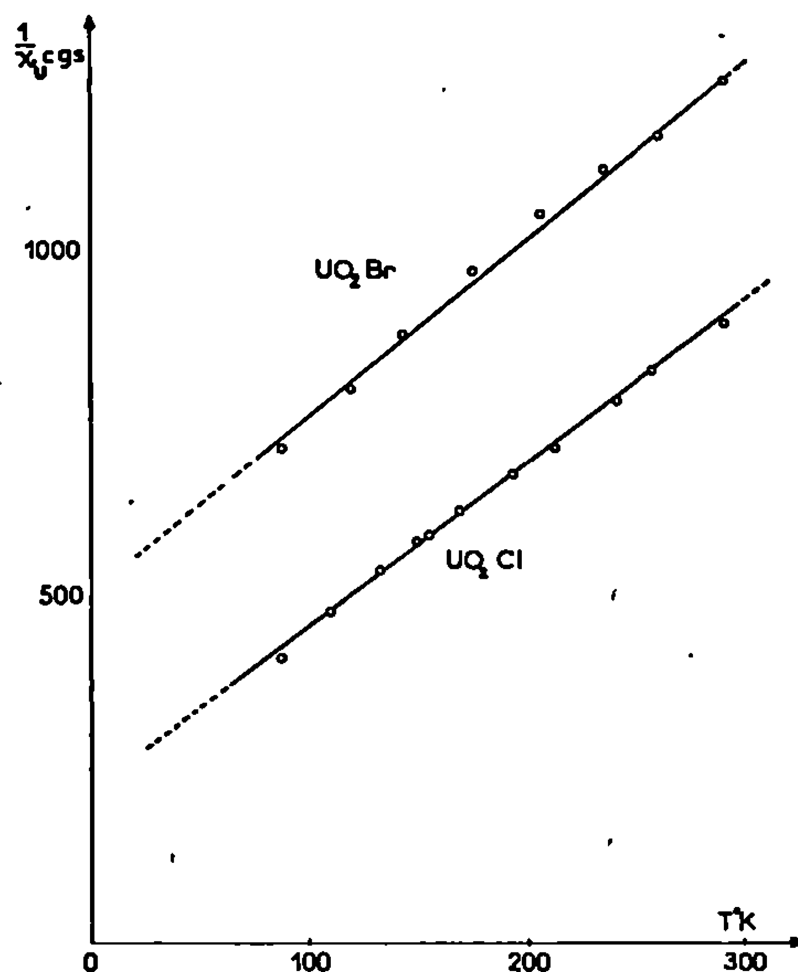
L'action du chlore, dès 400°C, conduit à UO_2Cl_2 anhydre; celle de l'oxygène, à la même température, donne l'oxyde U_3O_8.

TABLEAU.

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
11,87	F	3,93	f	2,68	f	2,02	m
8,53	f	3,70	m	2,63	m	1,953	m
7,54	f	3,54	TF	2,60	m	1,911	m
7,07	f	3,47	F	2,40	tf	1,882	tf
6,66	tf	3,42	TF	2,34	f	1,813	tf
5,73	m	3,32	m	2,30	m	1,762	m
4,89	f	3,11	m	2,18	m	1,737	f
4,59	tf	2,96	f	2,12	tf	1,709	m
4,23	f	2,83	m	2,08	f	1,702	m
4,11	f	2,75	tf	2,05	f	1,629	tf

Le spectre de diffraction X du composé est original et présente les raies indiquées dans le tableau de la page précédente.

L'étude de la susceptibilité magnétique de UO_2Cl et de UO_2Br a été effectuée de 86 à 295°K dans un cryostat à azote liquide, sous atmosphère d'hélium. Dans ce domaine de température, les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique de ces deux composés, rapportées à un ion-



gramme d'uranium et corrigées du diamagnétisme, vérifient la loi de Curie-Weiss : $\chi_u = C/(T + \Delta)$. On a représenté sur le même graphique les variations de $1/\chi_u$ en fonction de T pour UO_2Cl et UO_2Br.

Les constantes sont les suivantes :

— pour UO_2Cl :

$$C = 0,43 \pm 0,01, \qquad \Delta = 95 \pm 5°K, \qquad \mu_{eff} = 1,86 \pm 0,02 \text{ MB};$$

— pour UO_2Br :

$$C = 0,38 \pm 0,01, \qquad \Delta = 200 \pm 15°K, \qquad \mu_{eff} = 1,76 \pm 0,02 \text{ MB}.$$

On constate que les valeurs du moment magnétique effectif de l'uranium dans UO_2Cl et dans UO_2Br sont proches de la valeur théorique $\mu_{eff} = 1,73$ MB calculée pour le moment de spin seul dans le cas d'un électron célibataire. Ces résultats sont aussi en bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées pour d'autres composés oxygénés de l'uranium pentavalent ([2]). On peut supposer que dans UO_2Cl et UO_2Br, comme dans ces composés, les liaisons uranium-oxygène soumettent l'électron célibataire, situé sur une orbitale moléculaire du groupement UO_2^+, à un champ

axial important qui bloque la composante orbitale du moment. Le résultat des mesures magnétiques effectuées sur UO_2Cl et UO_2Br confirme donc le degré d'oxydation V de l'uranium dans ces composés.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) J. C. LEVET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4775.

(2) R. BROCHU et J. LUCAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1967, p. 4764.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réaction entre le nitrure de lithium* Li_3N *et l'oxyde d'azote* (II). Note (*) de MM. **Pierre Zecchini** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction entre l'oxyde d'azote (II) et le nitrure de lithium conduit à la formation d'oxyde de lithium, de peroxyde de lithium, de nitrite de lithium et d'azote. Les différentes étapes de cette réaction ont été étudiées et les résultats confirmés, soit par analyse spectroscopique infrarouge, soit à l'aide de réactions colorées particulières.

L'étude du comportement du nitrure de lithium en présence d'oxyde d'azote (II) a été faite à 320°C. La réaction n'est pas complète : après 12 h de chauffage, il reste du nitrure de lithium n'ayant pas réagi.

L'analyse des produits obtenus nous a permis dans un premier temps, de mettre en évidence la présence d'oxyde de lithium Li_2O, de nitrite de lithium $LiNO_2$ et d'azote dans les produits de la réaction (*voir* tableau I où sont résumés les résultats de deux expériences; ces résultats sont exprimés en millimoles).

TABLEAU I.

	Introduits		Ont réagi		Se sont formés		
	Li_3N.	NO.	Li_3N.	NO.	Li_2O.	$LiNO_2$.	N_2.
1	6,37	24,13	4,81	17,65	4,99	4,28	9,16
2	6,33	21,15	5,85	20,09	6,11	4,02	11,14

Les écarts trouvés au cours du bilan de la matière sont relevés dans le tableau ci-après :

TABLEAU I *bis*.

	Δ(Li).	Δ(N_2).	Δ(O_2).
1	—0,17	+0,08	—2,05
2	—1,31	+0,19	—2,97

En ne tenant compte que de la formation de ces trois corps, on constate, après avoir effectué le bilan de la matière, un défaut important en oxygène (*voir* tableau I *bis*). Ceci se reproduit à chaque expérience, et ne peut s'expliquer qu'en admettant la formation de composés plus oxygénés que Li_2O et $LiNO_2$, par exemple Li_2O_2 ou $LiNO_3$.

Le défaut en lithium (*voir* tableau I *bis*, 2) n'est pas constaté systématiquement; il provient de l'attaque accidentelle du verre par les produits de la réaction.

Pour tenter de mettre en évidence les différents stades de la réaction, nous avons admis que dans un premier temps, il y a formation d'oxyde de lithium et d'azote :



$$2\,Li_3N + 3\,NO \rightarrow 3\,Li_2O + 5/2\,N_2,$$

l'oxyde d'azote (II) réagissant ultérieurement sur Li_2O pour donner $LiNO_2$.

Cette dernière hypothèse est vérifiée par l'expérience. Il se forme du nitrite de lithium et de l'azote lorsque l'on chauffe, dans les mêmes conditions que précédemment, de l'oxyde de lithium en présence d'oxyde d'azote (II) (les résultats de deux expériences exprimés en millimoles, sont relevés dans le tableau II).

TABLEAU II.

	Introduits		*Ont réagi*			*Se sont formés*	
	Li_2O.	NO.	Li_2O.	NO.		$LiNO_2$.	N_2.
1........	9,71	24,1	3,51	17,1	→	7	4,9
2........	10,55	24,33	4,41	18,23	→	8,86	4,49

Les écarts exprimés en millimoles trouvés au cours du bilan de la matière sont relevés dans le tableau II *bis*.

TABLEAU II *bis*.

	Δ(Li).	$\Delta(N_2)$.	$\Delta(O_2)$.
1..................	—0,02	—0,15	—3,30
2..................	+0,04	—0,19	—2,45

Le tableau II *bis* laisse apparaître ici encore un important défaut en oxygène lorsque l'on fait le bilan de la matière.

En admettant que seul $LiNO_2$ est réducteur par rapport au permanganate de potassium, nous trouvons :

pour l'expérience (II, 1) :

— d'après les propriétés réductrices : 4,59 mmoles de $LiNO_2$;

— d'après le dosage de l'azote : 7 mmoles de $LiNO_2$;

pour l'expérience (II, 2) :

— d'après les propriétés réductrices : 9,20 mmoles de $LiNO_2$,

— d'après le dosage de l'azote : 8,86 mmoles de $LiNO_2$.

Si dans le cas (II, 1) la formation de $LiNO_3$ peut être admise, bien que le bilan en oxygène ne puisse être établi correctement, dans le cas (II, 2) on arrive d'après les propriétés réductrices à une quantité de nitrite de lithium supérieure à celle déduite du dosage de l'azote.

La seule hypothèse que nous avons retenue est celle de la formation intermédiaire de proxyde de lithium :

(*a*) $$Li_2O + NO \rightarrow Li_2O_2 + 1/2\,N_2,$$

(*b*) $$Li_2O_2 + 2\,NO \rightarrow 2\,LiNO_2.$$

L'étude directe de la réaction (*b*) à 320°C montre qu'effectivement il se forme du nitrite de lithium (*voir* tableau III où sont relevés les résultats de deux réactions exprimés en millimoles).

TABLEAU III.

	Introduits Li_2O_2.	Introduits NO.	Ont réagi Li_2O_2.	Ont réagi NO.	S'est formé $LiNO_2$.
1	14,56	18,61	5,27	10,54	10,21
2	16,27	18,73	4,27	9,03	8,58

TABLEAU III *bis*.

	1.	2.
$\frac{NO}{Li_2O_2}$	2,0	2,11
$\frac{LiNO_2}{NO}$	0,96	0,95
$\frac{LiNO_2}{Li_2O_2}$	1,93	2,0

En admettant l'hypothèse de la formation du peroxyde de lithium comme composé intermédiaire entre Li_2O et $LiNO_2$, nous pouvons faire un bilan correct de la matière dans le cas de l'action de l'oxyde d'azote (II) sur l'oxyde de lithium où seules les réactions (*a*) et (*b*) entrent en jeu.

Nous avons résumé ce bilan pour l'expérience II, 2 dans les tableaux IV et IV *bis*.

TABLEAU IV.

	Ont réagi (mmoles).		Se forment (mmoles).	
	Li_2O.	NO.	Li_2O_2.	N_2.
Équation (*a*)	8,98	8,98	8,98	4,49
	Li_2O.	NO.	Li_2NO_2.	
Équation (*b*)	4,43	8,86	8,86	–

TABLEAU IV *bis*.

	Li_2O.	NO.	Li_2O_2.	$LiNO_2$.	N_2.
Équation (*a*) + (*b*)	8,98	17,84	4,55	8,86	4,49

Nous pouvons vérifier ainsi que, dans ce cas, la différence entre la quantité de NO mesurée au cours de l'analyse (tableau II, 2) et celle déduite du tableau IV *bis* est seulement de 0,39 mmoles.

Au cours du bilan de la matière de ΔO_2 passe alors de — 2,45 mmoles (II,2) à — 0,20 mmoles.

Nous avons vérifié par spectroscopie infrarouge la formation de nitrite de lithium dans les trois cas.

Dans les diagrammes obtenus les bandes d'absorption des nitrites à 1262 et 830 cm^{-1} sont observées.

Dans le diagramme se rapportant aux produits de la réaction (*b*) nous notons la bande d'absorption des nitrates à 1380 cm^{-1}. L'apparition de cette bande d'absorption peut s'expliquer de deux façons :

a. d'une part, un mélange $NaNO_2$, Li_2O_2 chauffé à 320° sous atmosphère inerte conduit à la formation de nitrate;

b. d'autre part, à température ordinaire, un mélange Li_2O_2, $NaNO_2$, KBr soumis à la pression nécessaire pour former une pastille pour l'analyse spectroscopique infrarouge conduit également à la formation de nitrate.

Le peroxyde de lithium ne présentant aucune bande d'absorption infrarouge dans le domaine étudié : 4 000 à 250 cm^{-1}, nous avons vérifié la formation du peroxyde de lithium au cours de la réaction entre l'oxyde d'azote (II) et l'oxyde de lithium par colorimétrie.

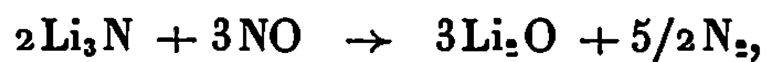
Nous avons choisi deux réactifs particulièrement sensibles aux peroxydes et insensibles aux nitrites :

a. le dichromate de potassium en milieu acide;

b. le molybdate d'ammonium en milieu acide.

Nous avons observé dans ces deux cas les colorations attendues.

Nous avons retenu les schémas réactionnels suivants pour expliquer la formation des différents composés formés au cours de l'action de l'oxyde d'azote (II) sur le nitrure de lithium à 320°C :



$$2Li_3N + 3NO \rightarrow 3Li_2O + 5/2N_2,$$



$$Li_2O + NO \rightarrow Li_2O_2 + 1/2N_2,$$



$$Li_2O_2 + 2NO \rightarrow 2LiNO_3.$$

(*) Séance du 10 février 1969.

(*Laboratoire de Chimie,*
La Bouloie, route de Gray,
25-*Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale de l'orthothiogermanate et de l'orthothiosilicate de baryum.* Note (*) de MM. **Michel Ribes**, **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système BaS-Si-S permet de mettre en évidence parmi plusieurs autres phases cristallines, la combinaison Ba_2SiS_4 qui se révèle isotype de Ba_2GeS_4.
Ces deux composés cristallisent dans le système orthorhombique, groupe spatial D_{2h}^{16}-P *nma* avec quatre motifs par maille.

Si l'existence de Ba_2GeS_4 a déjà été signalée dans la bibliographie [([1]), ([2])] et si le système $BaS-GeS_2$ a fait l'objet de notre part d'une étude systématique ([2]), aucune étude comparable n'a encore, à notre connaissance, été entreprise sur le système Ba S-Si-S.

Nous nous sommes donc attachés à ce travail et présentons ici l'étude d'un des composés de ce système, actuellement bien caractérisé, Ba_2SiS_4, en comparaison, au point de vue structural, avec son homologue Ba_2GeS_4 du système $BaS-GeS_2$.

Le mode d'obtention de Ba_2GeS_4 a déjà été publié ([2]). La préparation de Ba_2SiS_4 est faite en tube de silice scellé sous vide, par mélange en proportion convenable de monosulfure de baryum, de soufre et de silicium à l'état pulvérulent. Les réactions sont menées à 700°C pendant 48 h.

A partir des données du diagramme de poudre caractéristiques de Ba_2GeS_4, un programme d'indexation automatique établi pour le système orthorhombique permet l'indexation complète des raies du diagramme.

L'étroite ressemblance entre les spectres de diffraction de Ba_2GeS_4 et Ba_2SiS_4 permet ensuite l'indexation des raies du diagramme de ce dernier.

Une méthode automatique d'affinement des paramètres ([3]) permet enfin d'obtenir avec une excellente précision les paramètres des mailles cristallines des deux composés.

Ba_2GeS_4.	Ba_2SiS_4.
$a = 8,959 \pm 0,005$ Å	$a = 8,923 \pm 0,005$ Å
$b = 6,885 \pm 0,005$ Å	$b = 6,787 \pm 0,004$ Å
$c = 12,218 \pm 0,004$ Å	$c = 12,026 \pm 0,004$ Å

Le tableau suivant regroupe pour ces deux phases les distances interréticulaires expérimentales et calculées, les intensités relatives et les indexations.

L'étude sur ces tableaux des différentes conditions d'extinctions permet d'attribuer comme groupe d'espace possible D_{2h}^{16}-P *nma*, à ces combinaisons.

Les masses spécifiques, déterminées pycnométriquement à 20°C dans le benzène, imposent 4 motifs Ba_2XS_4 par maille.

Ba_2GeS_4.	Ba_2SiS_4.
d^{20}_{exp} 4,15 g/cm³	d^{20}_{exp} 3,88 g/cm³
d^{20}_{calc} 4,19 »	d^{20}_{calc} 3,93 »

La comparaison des spectres d'absorption infrarouge des composés Ba_2XS_4 avec les orthosels homologues correspondants Ba_2XO_4 [4] (X = Ge, Si) permet d'envisager comme dans ces derniers, l'existence de groupements tétraédriques suffisamment individualisés XS_4^{4-} et de proposer ainsi des attributions aux fréquences observées.

Ba_2GeS_4.

I.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.
10	4,2068	4,2058	2 0 1
60	4,0733	4,0706	1 1 2
15	3,7540	3,7547	2 1 0
20	3,7047	3,7075	1 0 3
15	3,6128	3,6124	2 0 2
50	3,5898	3,5891	2 1 1
60	3,5063	3,5053	0 1 3
80	3,4423	3,4425	0 2 0
15	3,1973	3,1988	2 1 2
–	3,1056	3,1077	1 2 1
35	3,0557	3,0545	0 0 4
25	3,0133	3,0134	2 0 3
50	2,9005	2,9009	3 0 1
20	2,8429	2,8439	1 2 2
–	2,7248	2,7295	2 2 0
100	2,6695	{ 2,6733	3 1 1
		{ 2,6656	1 1 4
25	2,5169	{ 2,5236	2 0 4
		{ 2,5227	1 2 3
20	2,4925	2,4921	2 2 2
25	2,4074	2,4083	3 0 3
10	2,3563	2,3574	1 0 5
20	2,2995	2,3028	0 1 5
25	2,2651	2,2674	2 2 3
20	2,2574	2,2555	0 3 1
15	2,2170	{ 2,2183	3 2 1
		{ 2,2139	1 2 4
10	2,1338	2,1353	3 0 4
15	2,0960	2,0982	4 1 1
15	2,0877	2,0891	1 3 2
20	2,0385	2,0395	3 1 4
10	1,8538	1,8538	2 0 6
10	1,8137	1,8146	3 2 4
10	1,7983	1,7975	1 3 4
25	1,7196	{ 1,7200	1 2 6
		{ 1,7194	5 0 2
–	1,5882	1,5893	4 3 1

Ba_2SiS_4.

I.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.
20	4,1872	4,1866	2 0 1
100	4,0241	4,0193	1 1 2
15	3,7277	3,7308	2 1 0
25	3,6611	3,6572	1 0 3
20	3,5813	3,5853	2 0 2
30	3,5629	3,5632	2 1 1
60	3,4514	3,4516	0 1 3
70	3,3933	3,3935	0 2 0
20	3,1727	3,1701	2 1 2
85	3,0064	3,0065	0 0 4
40	2,9838	2,9832	2 0 3
70	2,8904	2,8901	3 0 1
35	2,8491	2,8494	1 0 4
50	2,8046	2,8057	1 2 2
20	2,7032	2,7020	2 2 0
35	2,6588	2,6590	3 1 1
65	2,6367	{ 2,6362	2 2 1
		{ 2,6273	1 1 4
40	2,4865	{ 2,4876	1 2 3
		{ 2,4832	3 1 2
15	2,4641	2,4646	2 2 2
30	2,3895	2,3902	3 0 3
20	2,3218	2,3225	1 0 5
20	2,2683	2,2670	0 1 5
40	2,2408	2,2405	2 2 3
30	2,1999	2,2003	3 2 1
10	2,1157	2,1155	3 0 4
20	2,0896	2,0890	4 1 1
20	2,0606	2,0603	1 3 2
30	2,0191	{ 2,0197	3 1 4
		{ 2,0182	2 3 0
10	1,8276	1,8286	2 0 6
10	1,7950	1,7952	3 2 4
15	1,7653	1,7657	2 1 6
10	1,7121	1,7124	5 0 2
25	1,6954	{ 1,6967	0 4 0
		{ 1,6944	1 2 6

L'examen structural plus détaillé de ces phases est en cours. L'étude des combinaisons analogues obtenues avec les autres sulfures alcalino-terreux se développe (5).

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) P. ROYEN, G. WILHEMI et KREBER, *Naturwis.*, 13, 1965, p. 390.

(2) M. MAURIN et M. RIBES, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1461.

(3) A. NORBERT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 705.

(4) P. TARTE, *Thèse*, Bruxelles, 1965.

(5) M. MAURIN et M. RIBES, Communications à la Société chimique de France, Réunion annuelle, Montpellier, mai 1968.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le disulfatoaluminate de nitrosyle* $NOAl(SO_4)_2$. *Préparation et caractérisation.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Pierre Barbier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le disulfatoaluminate de nitrosyle $NOAl(SO_4)_2$ a été obtenu pour la première fois semble-t-il. Sa préparation par action de l'acide sulfurique sur le chloroaluminate de nitrosyle a été réalisée dans différentes conditions. $NOAl(SO_4)_2$ est thermiquement stable jusque vers 380-390°. Au-delà, il se décompose pour donner le sulfate d'aluminium. $NOAl(SO_4)_2$ a été caractérisé par son cliché de diffraction X. La présence de NO^+ est montrée par l'action d'halogénures alcalins.

Si les données bibliographiques concernant les sulfates mixtes $MAl(SO_4)_2$ ou $M_3Al(SO_4)_3$ (M = Li, Na, K) sont assez nombreuses, le sel de nitrosyle correspondant $NOAl(SO_4)_2$ n'est pas signalé à notre connaissance. Par ailleurs [(1), (2)], nous avons obtenu, à partir de $MAlCl_4$ ou de $NOAlCl_4$, les composés $MAlCl_2SO_4$ et $MAl(SO_4)_2$. Ils correspondent à la substitution, plus ou moins poussée, des Cl^- dans $MAlCl_4$ par SO_4^{2-}. Il a semblé intéressant d'obtenir les sels de nitrosyle correspondants : $NOAlCl_2SO_4$ et $NOAl(SO_4)_2$, à partir de $NOAlCl_4$. Nous avons orienté les essais vers la préparation de $NOAl(SO_4)_2$ pour des raisons apparentes de facilité. Signalons cependant que différentes observations laissent penser que le remplacement de deux Cl^- seulement de $NOAlCl_4$ par SO_4^{2-} est possible. Celle-ci nous conduirait au dichlorosulfatoaluminate de nitrosyle.

Nous avons d'abord essayé de préparer $NOAl(SO_4)_2$ par réaction de H_2SO_4 sur $NOAlCl_4$. Ce dernier étant très soluble dans NOCl, nous avons utilisé NOCl préférentiellement aux autres solvants.

La solution de $NOAlCl_4$ dans NOCl est maintenue à une température voisine de — 10°. On introduit H_2SO_4 par fractions. Dès le contact, un précipité se forme. Par filtration on le sépare du solvant, éliminant ainsi $NOAlCl_4$ qui n'aurait pas réagi, comme le montrent l'analyse chimique, le cliché de rayons X et la courbe de décomposition thermique du solide obtenu par élimination de NOCl du solvant.

Le précipité, séché sous vide à température ambiante pendant plusieurs jours, ne contient plus de chlore, si ce n'est à l'état de traces. Par contre, le produit peut parfois être souillé à ce stade de la préparation par de l'acide non éliminé par filtration. L'hypothèse de la formation intermédiaire d'un composé d'addition avec H_2SO_4 n'est pas exclue, bien que certains essais aient fourni des produits exempts de H_2SO_4.

Le solide est constitué de deux phases $NOAl(SO_4)_2$ et $NOHSO_4$. L'acide sulfurique réagit avec $NOAlCl_4$ pour donner $NOAl(SO_4)_2$ suivant le schéma



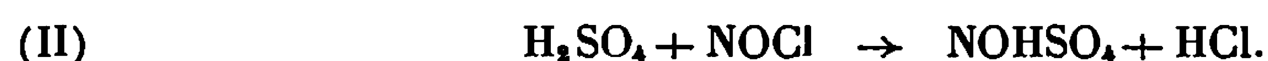
$$(I)\qquad 2\,H_2SO_4 + NOAlCl_4 \rightarrow NOAl(SO_4)_2 + 4\,HCl.$$

TABLEAU.

$NOAl(SO_4)_2$.

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
8,09	85	1,98	6
3,99	8	1,82	11
3,64	100	1,62	4
2,88	25	1,54	8
2,71	20	1,51	13
2,52	30	1,44	6
2,27	7	1,36	15
2,03	5	1,33	14

La formation parasite de $NOHSO_4$ pourrait s'expliquer par la réaction (II) :



(II) $$H_2SO_4 + NOCl \rightarrow NOHSO_4 + HCl.$$

La réaction (II) ne constitue pas un obstacle à la préparation de $NOAl(SO_4)_2$. En effet, ainsi qu'il était possible de le prévoir ([2]), $NOHSO_4$ réagit avec $NOAlCl_4$ pour former $NOAl(SO_4)_2$:



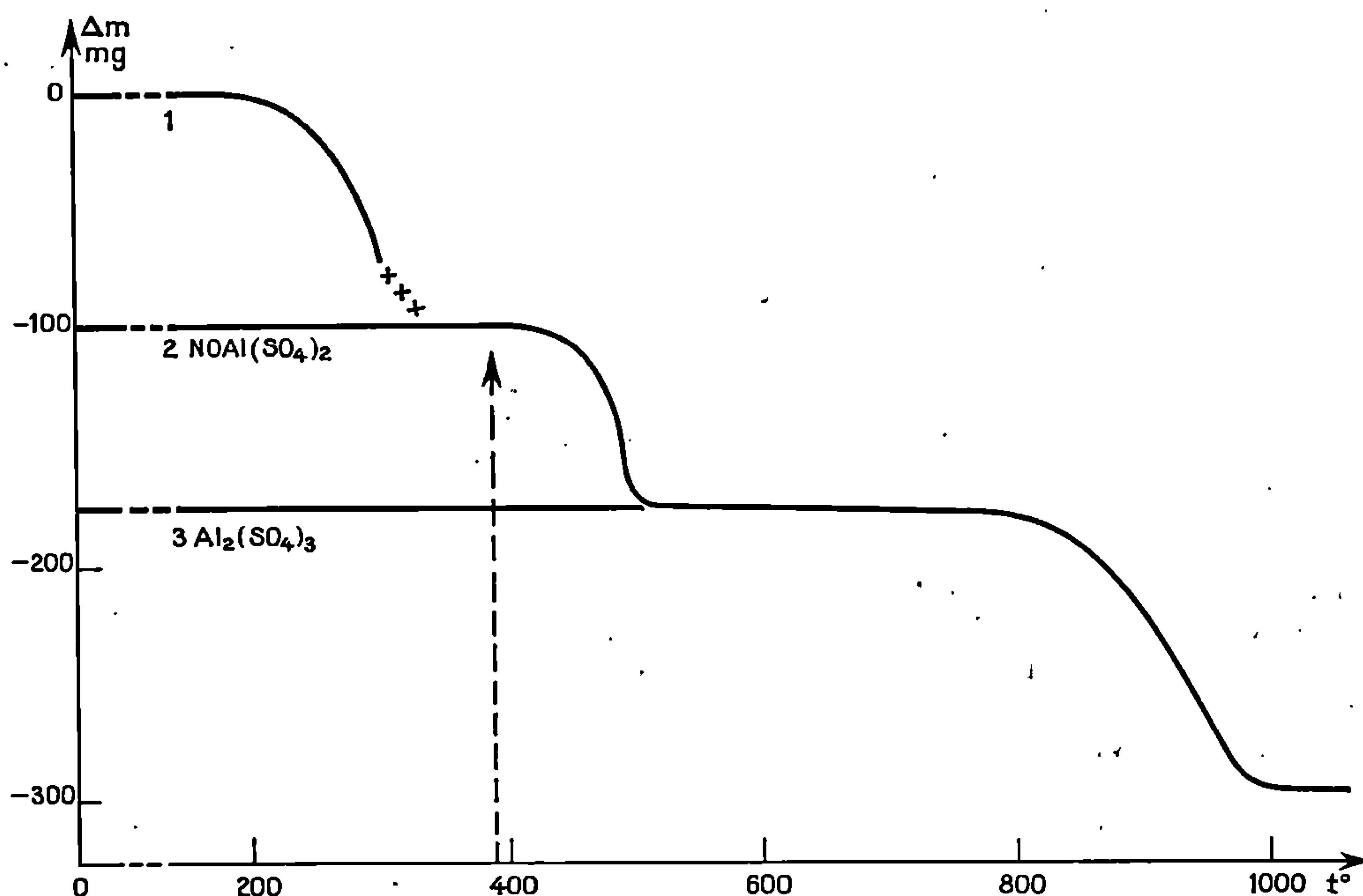
(III) $$NOAlCl_4 + 2\,NOHSO_4 \rightarrow NOAl(SO_4)_2 + 2\,NOCl + 2\,HCl.$$

La formation de $NOAl(SO_4)_2$ se fait, à notre avis, par la réaction (I) et non successivement par les réactions (II) et (III). En effet, la précipitation de $NOAl(SO_4)_2$ est immédiate, alors que la réaction (II) avec NOCl liquide à — 10° est beaucoup plus lente — pas de précipitation, même au bout de plusieurs heures dans les conditions opératoires — et passe, dans un premier stade, par une démixion. H_2SO_4 ne serait pas combiné à NOCl ([3]).

L'élimination totale de H_2SO_4 et de $NOHSO_4$ avec passage intermédiaire par $(NO)_2S_2O_7$ est possible par chauffage, comme le montre le comportement thermique du produit (courbe 1). En régime dynamique de 150°/h on observe entre 130 et 350° environ, une perte qui correspond exactement à celle déduite du dosage pour l'élimination de $NOHSO_4$ et H_2SO_4. Le résidu stable jusque 380-390° correspond à la formule $NOAl(SO_4)_2$. Le spectre X du produit montre qu'il s'agit d'une phase nouvelle.

Dans une seconde série d'essais, nous avons tenté d'obtenir $NOAl(SO_4)_2$ exempt de $NOHSO_4$, en faisant réagir directement $NOAlCl_4$ et H_2SO_4. On introduit H_2SO_4 en excès sur $NOAlCl_4$. L'ensemble, soumis à une agitation, est maintenu à 50°C. La réaction est complète : le chlore s'élimine en totalité dans la phase gaz sous forme de HCl, caractérisé par infrarouge. Le dosage du résidu montre que l'aluminium est transformé en totalité en $NOAl(SO_4)_2$. L'excès d'acide sulfurique est éliminé comme précédemment.

L'hypothèse du passage à un composé d'addition avec H_2SO_4 reste valable. Celui-ci s'écrirait $NOAl(SO_4)_2 x H_2SO_4$. L'acide sulfurique ainsi fixé ne réagirait plus avec l'excès de $NOAlCl_4$ ou celui de NOCl, ce qui est en accord avec nos observations. La courbe 1 correspondrait aux températures inférieures à 350°C, à la transformation du composé d'addition en $NOAl(SO_4)_2$. Des essais sont en cours pour vérifier cette hypothèse. L'élimination de H_2SO_4 par chauffage — courbe analogue à la courbe 1 —

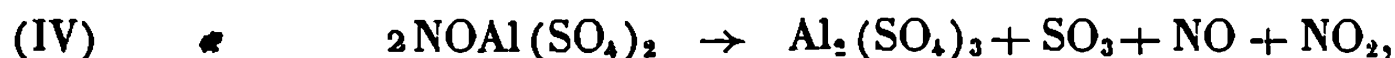


Courbes ramenées à 1.10^{-3} moles $NOAl(SO_4)_2$.

conduit à $NOAl(SO_4)_2$, ce qui est confirmé par les dosages, l'évolution thermique aux températures supérieures et le spectre X.

Dans une troisième série d'essais, nous avons, pour éviter l'excès de H_2SO_4, utilisé des suspensions de $NOAlCl_4$ dans différents solvants tels CH_3CN ou CCl_4. L'allure des courbes thermogravimétriques du produit obtenu montre, outre $NOAl(SO_4)_2$, la présence d'un autre composé. Les dosages révèlent la présence de chlore, et les rapports entre les éléments laissent penser qu'il s'agit de $NOAlCl_2SO_4$. D'autres essais de préparation de $NOAlCl_2SO_4$ confirment cette hypothèse.

La courbe de décomposition thermogravimétrique de $NOAl(SO_4)_2$ (courbe 2) montre que le produit est stable jusque 380-390°. La première étape conduit à la seule formation de $Al_2(SO_4)_3$ comme l'indiquent l'analyse et le cliché de diffraction X. Le schéma réactionnel, qui s'écrit



(IV) $$2\,NOAl(SO_4)_2 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + SO_3 + NO + NO_2,$$

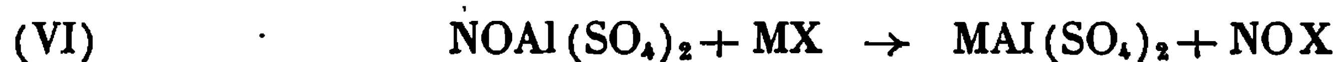
est confirmé, en outre, par le comportement thermique aux hautes températures. La courbe représentative est alors celle de $Al_2(SO_4)_3$ (courbe 3) correspondant à



$$\text{(V)} \qquad Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3SO_3.$$

L'étude du cliché de diffraction X de $NOAl(SO_4)_2$ a été entreprise. Le tableau donne les valeurs de *d* et de (I/I_0). La détermination des paramètres et du groupe de symétrie est en cours.

L'étude des propriétés de $NOAl(SO_4)_2$ a été entreprise. Outre la stabilité thermique nettement supérieure à celle des sels de nitrosyle en général, nous avons caractérisé NO^+ par action des halogénures alcalins. La réaction se déroule suivant le schéma (VI) :



$$\text{(VI)} \qquad NOAl(SO_4)_2 + MX \rightarrow MAl(SO_4)_2 + NOX$$

comme le montrent les dosages, les spectres X et le comportement thermique des résidus. La phase volatile, NOX, a été caractérisée par infrarouge.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) B. Vandorpe et P. Barbier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 332.

(2) B. Vandorpe et P. Barbier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 379.

(3) G. Charlot et B. Tremillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

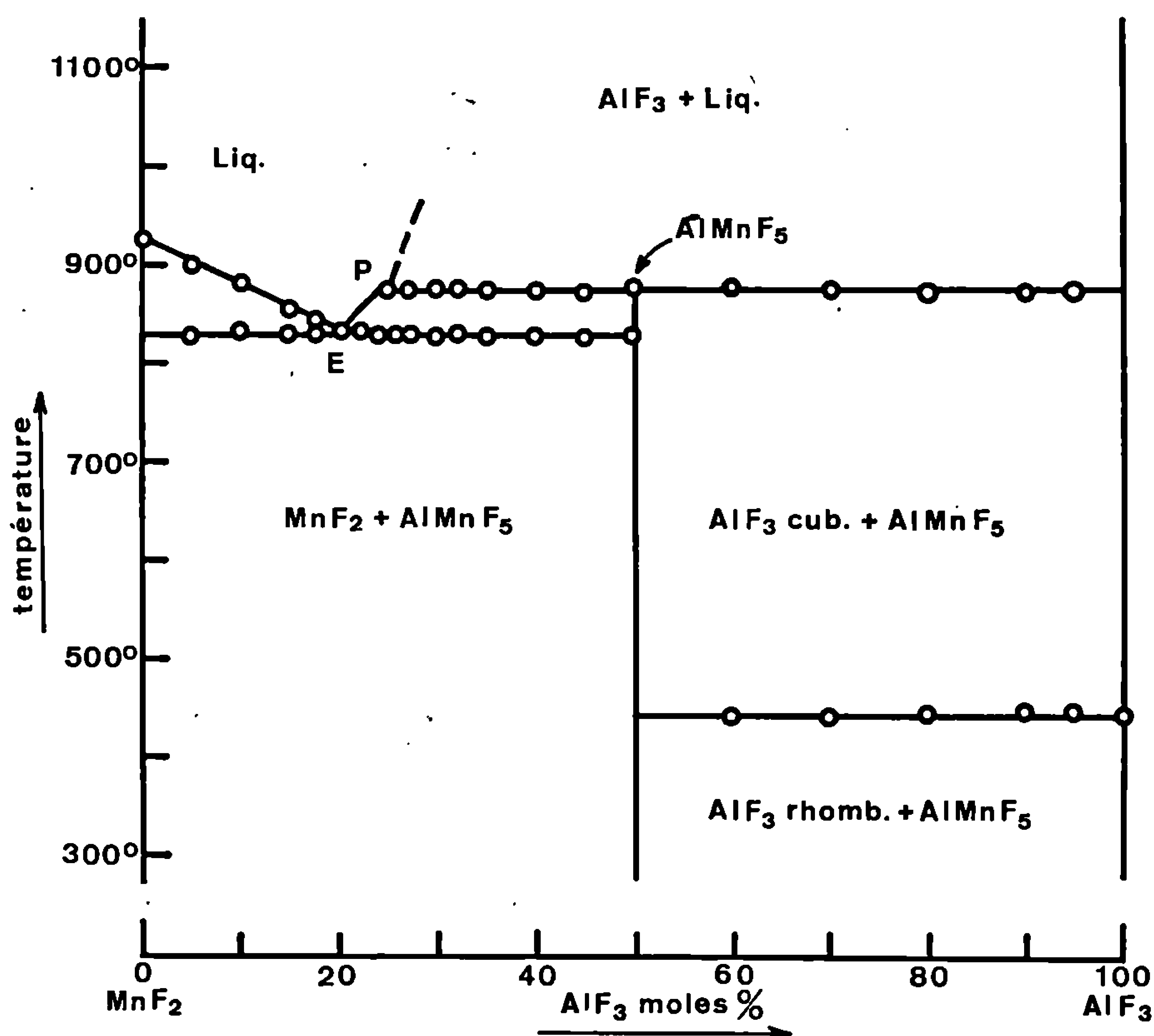
(*Faculté des Sciences, Chimie minérale* C. 8,
B. P. n° 36, 59-*Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau fluorure ternaire :* $AlMnF_5$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Cousseins**, **Alfred Erb** et **William Freundlich**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système AlF_3-MnF_2 par analyse thermique différentielle et par diffraction des rayons X a permis de caractériser un composé $AlMnF_5$. Il se décompose par réaction péritectique à 875°. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique, du groupe $Cmcm$-D_{2h}^{17}.

Les paramètres de la maille sont : $a = 9{,}54$ Å, $b = 9{,}85$ Å, $c = 3{,}58$ Å.

Aucun travail sur le système AlF_3-MnF_2 n'a été signalé à ce jour. Nous avons étudié ce système par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X.



Le fluorure AlF_3 a été préparé par déshydratation de AlF_3, $3H_2O$ sous courant de gaz fluorhydrique en procédant par palier de température.

Le fluorure MnF_2 a été obtenu par dissociation de NH_4MnF_3 à 350° sous courant d'azote.

Le diagramme d'équilibre de ce système a été établi en utilisant les courbes d'échauffement de mélanges préalablement recuits à 700°. Toutes les opérations ont été effectuées en atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation.

TABLEAU I.

Moles MnF_2 (%).	Température de fusion (°C).	
100	926	MnF_2
80	830	Eutectique E
75	875	Péritectique P
50	875 (déc.)	$AlMnF_5$

TABLEAU II.

Phase $AlMnF_5$.

d(Å).	h k l.	Int.	d(Å).	h k l.	Int.
4,93	0 2 0	7	1,713	4 4 0	11
4,78	2 0 0	6	1,698	4 3 1	14
4,38	1 2 0	15	1,641	0 6 0	4
3,43	2 2 0	100	1,624	2 5 1	7
3,36	0 1 1	8	1,619	1 6 0	7
3,17	1 1 1	17	1,588	6 0 0	8
2,75	2 1 1	18	1,511	6 2 0	7
2,67	3 2 0	6	1,507	5 4 0	7
2,46	0 4 0	5	1,437	6 1 1	4
2,31	3 1 1	6	1,433	1 4 2	3
2,18	2 4 0	5	1,318	3 4 2	5
2,16	2 3 1	9	1,314	7 2 0	4
1,95	3 4 0	27	1,310	0 7 1	5
1,92	3 3 1	5	1,237	0 8 0	3
1,79	0 0 2	11	1,190	8 0 0	5
1,76	5 2 0	3	1,155	6 2 2	4
1,727	0 5 1	6			

Un composé $AlMnF_5$ est mis en évidence. Il se décompose par réaction péritectique. Les caractéristiques du diagramme d'équilibre (*fig.* 1) sont données dans le tableau I.

On révèle aussi la transformation polymorphique réversible à 440° du fluorure AlF_3, signalée déjà par Thakur et coll. (1).

La diffraction des rayons X à 500° identifie une structure cubique de maille $a = 5,06$ Å.

L'étude des réactions dans l'état solide confirme la phase $AlMnF_5$, obtenue en chauffant le mélange équimoléculaire des deux fluorures à 700° pendant 15 h.

Nous avons préparé des monocristaux de cette phase, ils se présentent sous forme de prismes transparents à base de losange.

Les données cristallographiques ont été déterminées sur clichés de cristal tournant et de Weissenberg des strates ($h\,k\,0$), ($h\,k\,1$) et ($h\,k\,2$). Le fluorure $AlMnF_5$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 9,54 \text{ Å}, \qquad b = 9,85 \text{ Å}, \qquad c = 3,58 \text{ Å}.$$

C

L'existence des seules réflexions $k+l=2n$ pour (hkl) et $h=2n$ pour $(h0l)$ est compatible avec la loi d'extinction systématique du groupe C mcm-D_{2h}^{17}.

Le spectre Debye-Scherrer est donné dans le tableau II.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) THAKUR, ROCK et PEPINSKY, *Amer. Miner.*, 37, 1952, p. 695.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution de la constante de force de valence de la liaison* N—H *dans les amidures minéraux*. Note (*) de MM. **Patrick Bouclier, Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude par spectrométrie infrarouge d'une quinzaine d'amidures minéraux a permis le calcul de la constante de valence de la liaison N—H. Elle croit avec le pouvoir polarisant du cation lié à l'azote. La stabilité thermique des amidures augmente lorsque la constante diminue.

Dans des Notes antérieures nous avons décrit les propriétés spectroscopiques des amidures alcalins et alcalino-terreux [(1), (2), (3)]. Ces études ont été étendues à l'amidoberyllate de potassium $KBe(NH_2)_3$, aux amidures de chrome et de nickel, dans lesquels la liaison métal-azote présentait un caractère covalent plus marqué (4). Nous possédions ainsi un ensemble de données spectroscopiques relatives à des composés, dont le rayon cationique variait entre 0,35 et 1,67 Å pour un degré d'oxydation compris entre 1 et 4. Il était possible d'étudier l'évolution de leurs propriétés spectroscopiques et tout particulièrement celle de la constante de force de valence de la liaison N—H.

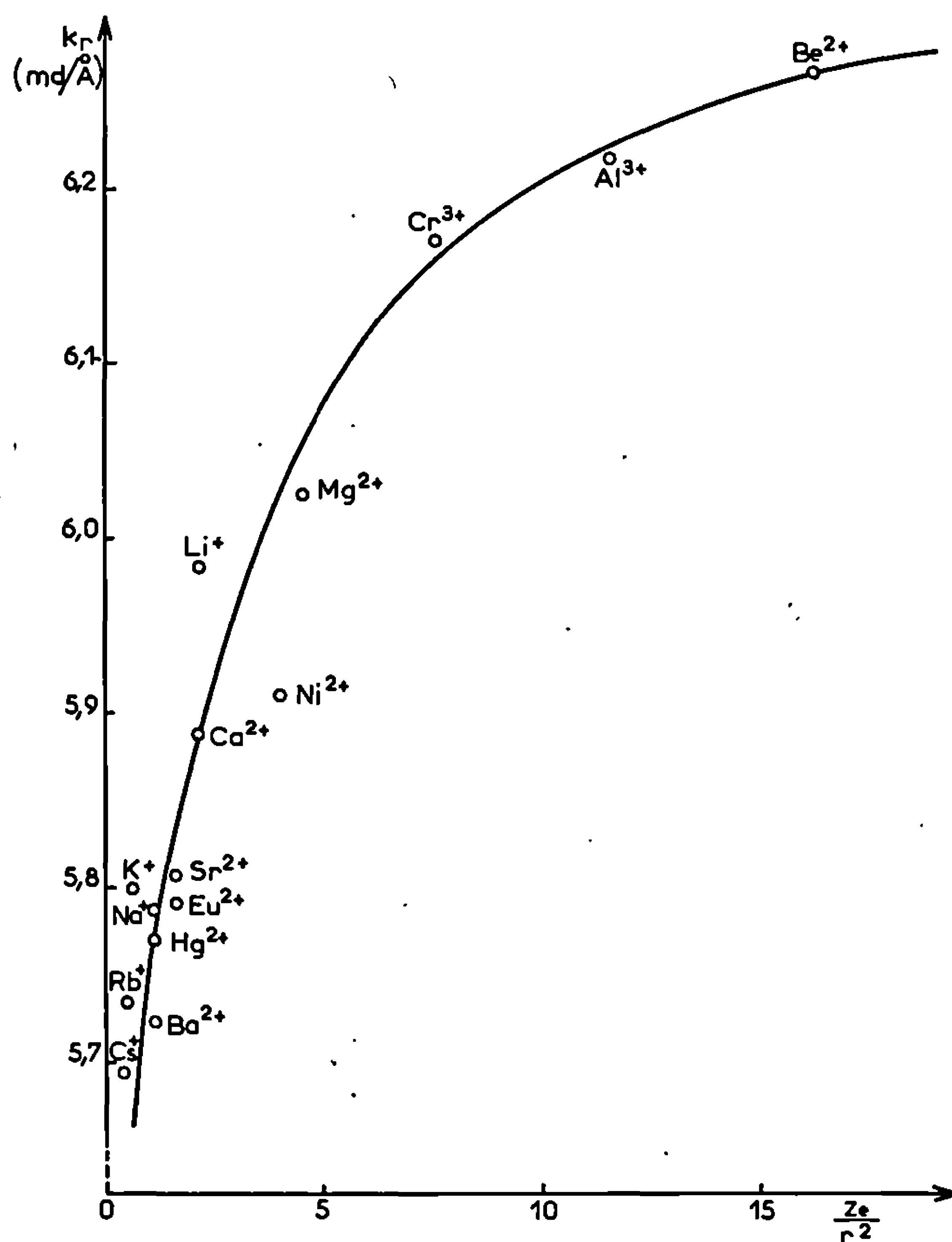
Tableau I.

$M—NH_2$.	ν_1 (cm^{-1}).	ν_3 (cm^{-1}).	k_r (md/Å).
$LiNH_2$	3 258	3 313	5,98
$NaNH_2$	3 206	3 256	5,78
KNH_2	3 210	3 258	5,80
$RbNH_2$	3 190	3 242	5,73
$CsNH_2$	3 180	3 230	5,69
$KBe(NH_2)_3$	3 329	3 394	6,26
$Mg(NH_2)_2$	3 270	3 323	6,02
$Ca(NH_2)_2\alpha$	3 228	3 290	5,88
$Sr(NH_2)_2\alpha$	3 206	3 267	5,80
$Ba(NH_2)_2$	3 186	3 240	5,72
$Ni(NH_2)_2$	3 216	3 310	5,90
$Hg(NH_2)Br$	3 195	3 258	5,73
$Eu(NH_2)_2$	3 200	2 263	5,73
$Cr(NH_2)_3$	3 297	3 375	6,17
$NaAl(NH_2)_3$	3 317	3 380	6,22

Si l'on considère l'ion NH_2^- comme isolé dans le cristal, la constante de force de valence k_r possède la valeur approchée :

$$k_r = \frac{2\pi^2 c^2}{N}\left[\frac{\nu_3^2}{\mu_H + 2\mu_N \sin^2\frac{\alpha}{2}} + \frac{\nu_1^2}{\mu_H + 2\mu_N \cos^2\frac{\alpha}{2}}\right],$$

où ν_1 et ν_3 sont les fréquences des vibrations de valence symétriques et antisymétriques, N le nombre d'Avogrado, c la vitesse de la lumière, μ_H et μ_N les masses réduites, α l'angle de valence H—N—H [(5), (6)]. La variation de cet angle a peu d'influence sur k_r; nous avons effectué les calculs pour $\alpha = 102^o$, valeur que nous avons déterminée dans le cas de l'amidure de calcium (4). Lorsque les amidures présentaient un dédoublement des bandes de valence, nous avons attribué à ν_1 et ν_3 la valeur



moyenne des fréquences des composantes. Pour le calcul des constantes de force de $HgNH_2Br$, $Eu(NH_2)_2$ et $NaAl(NH_2)_3$, nous avons utilisé les fréquences publiées par les auteurs correspondants [(7), (8), (9)]. Les valeurs obtenues pour k_r sont rassemblées au tableau I.

La figure représente la variation de k_r en fonction du pouvoir polarisant du cation lié à l'azote, l'expression $P = Ze/R^2$ étant celle proposée par Goldschmidt (10), où Z est la charge du cation et R son rayon ionique; P est exprimé en unités arbitraires. Les corrections du rayon ionique en fonction de la coordinence étant faibles dans le cas des alcalins et des alcalino-terreux et n'étant pas calculables pour la famille des amidures

covalents, dont les structures ne sont pas connues, nous avons utilisé les rayons ioniques donnés par Ahrens pour la coordinence 6 ([11]).

On observe un accroissement sensible de la constante avec le pouvoir polarisant de l'élément auquel est lié l'azote. Pour une liaison essentiellement ionique comme la liaison Ba—N par exemple, la constante est faible. Une valeur élevée correspond en revanche à une liaison à caractère covalent plus marqué comme la liaison Be—N. Cette évolution est à rapprocher de celle observée pour les groupements NH_3, NH_2^- et NH^{2-} ([4]) :

	NH_3 (sol.).	NH_2^- ($LiNH_2$).	NH^{2-} (Li_2NH).
k_r (md/Å)	6,35	5,98	5,50

La constante de force décroît lorsque le nombre de protons liés à l'azote diminue, donc que sa charge électronique augmente. La variation de k_r en fonction du pouvoir polarisant du cation suit la même évolution. La charge électronique de l'azote est plus grande en effet dans le cas d'un ion de grande taille et de faible charge, donc peu polarisant, que de celui d'un petit ion au degré d'oxydation élevé. Cette évolution est en bon accord avec les résultats de Mason, qui a observé pour les amines primaires aromatiques une diminution de k_r de la liaison N—H lorsque croît la charge électronique de l'azote ([12]).

TABLEAU II.

$M—NH_2$.	k_r (md/Å).	t (°C).
$KBe(NH_2)_3$	6,26	100
$Cr(NH_2)_3$	6,17	130
$Mg(NH_2)_2$	6,02	100
$Ni(NH_2)_2$	5,90	120
$Ca(NH_2)_2\alpha$	5,89	200
$Sr(NH_2)_2\alpha$	5,81	250
$Ba(NH_2)_2$	5,71	360

Il eût été intéressant de comparer la constante de force k_r et l'enthalpie de décomposition de l'ion NH_2^-. En l'absence de toute donnée thermodynamique nous avons utilisé comme critère de stabilité de la liaison N—H, la température de début de décomposition des amidures. Ceux-ci se décomposent en effet en donnant naissance à l'ammoniac après rupture d'une liaison N—H, rupture qui devrait donc intervenir d'autant plus aisément que la densité électronique sur l'atome d'azote est plus faible et, comme nous l'avons montré ci-dessus, que la constante k_r est plus forte. Nous avons rassemblé au tableau II les constantes k_r de quelques amidures et les températures auxquelles ils commencent à se décomposer

sous une atmosphère de gaz inerte. Nos prévisions semblent vérifiées avec une bonne approximation, compte tenu de la méthode utilisée.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) A. Novak, J. Portier et P. Bouclier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 455.
(2) P. Bouclier, A. Novak, J. Portier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1134.
(3) P. Bouclier, J. Portier et G. Turrell, *Mol. Struct.* (sous presse).
(4) P. Bouclier, *Doctorat ès Sciences physiques*, Université de Bordeaux, 1969.
(5) E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibration*, McGraw Hill Book 1959.
(6) G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra*, Van Norstrand, 1959.
(7) K. Brodersen et H. J. Becker, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1487.
(8) R. Juza et C. Hadenfeldt, *Naturwiss.*, 5, 1968, p. 229.
(9) R. Brec, A. Novak et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1967, p. 2432.
(10) V. M. Goldschmidt, *Naturwiss.*, 14, 1926, p. 477.
(11) L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.
(12) S. F. Mason, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 3619.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés indéniques à partir de divers alcools Δ α, β-éthyléniques ββ diphénylés.* Note (*) de MM. **Bernard Cheminat** et **René Rambaud**, présentée par M. Georges Champetier.

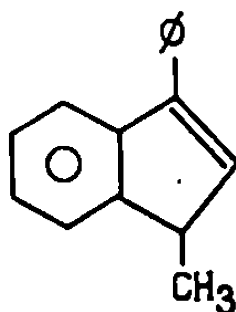
A partir d'alcools Δ α, β-éthyléniques β, β-diphénylés naissent, sous l'action de H_2SO_4 ou de P_2O_5, des dérivés indéniques. Certains s'isomérisent sous l'action de la chaleur. Leur identification a été faite grâce à leurs spectres de R. M. N.

Lors de l'acétylation, par l'anhydride acétique, de



$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOH{-}CH_3 \quad (^1)$$

en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, nait un produit de déshydratation cristallisé (F 59-60°). En augmentant légèrement la proportion d'acide sulfurique, on favorise la production de ce composé, déjà mentionné dans la littérature, mais autrement obtenu, et considéré comme étant le phényl-3 méthyl-1 indène [2] [F 59° [3]; $É_{0,6}$ 118-124° [4]].

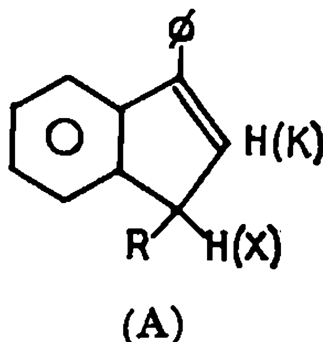


La pureté de nos cristaux est correcte.

Analyse : $C_{16}H_{14}$, théor. %, C 93,1; H 6,80; trouvé %, C 93,0; H 6,88.

Une cryoscopie dans le benzène leur attribue une masse moléculaire de l'ordre de 405 (calculé pour le phényl-méthyl-indène : 206). Ils constituent donc une forme dimère du phényl-3 méthyl-1 indène.

Nous avons, d'autre manière, tenté la formation de carbures indéniques, à partir d'alcools Δαβ-éthyléniques ββ diphénylés dont nous avions réalisé la synthèse [[1], [5], [6], [7]]. Déjà Ziegler et coll. [8] avaient soumis le triphényl-1.3.3 propène-2 ol-1 $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOH{-}C_6H_5$ à l'action de P_2O_5. Nous avons repris leur essai et, comme eux, obtenu un produit solide (F 68-69°). Le spectre de R. M. N. de nos cristaux confirme leur structure de diphényl-1.3 indène (R = Φ) :



(A)

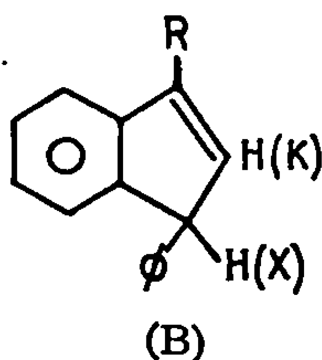
$$\delta \begin{cases} H_X : \text{doublet à } 4{,}65.10^{-6} \\ H_K : \text{doublet à } 6{,}60.10^{-6} \end{cases} J_{XK} = 2\,c/s.$$

Nous n'avons jamais mis en évidence la forme cristalline (F 84-85°) que Dufraisse et Enderlin [9] obtiennent par une autre méthode.

En traitant $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOH{-}CH_3$ [1] par P_2O_5, on obtient, non pas les cristaux (F 59°) dont il a été fait ci-dessus mention, mais un produit liquide ($É_{0,2}$ 120-122°) constitué d'un mélange de diphényl butadiène [1] et de phényl-3 méthyl-1 indène, sous forme monomère [4] [(A); $R = CH_3$]. Les caractéristiques du spectre de R. M. N. de ce dernier dérivé, déduites du spectre de ce mélange, en tenant compte de l'étude de A. M. Weidler concernant les dérivés indéniques [10], sont les suivantes :

δ
- CH_3 : doublet à $1,31.10^{-6}$; H_X : multiplet à $3,55.10^{-6}$ — $J_{CH_3-X} = 7,5$ c/s
- H_X ; H_K : doublet à $6,46.10^{-6}$ — $J_{KX} = 2$ cs.
- Φ : multiplet vers $7,23.10^{-6}$

Il n'est pas possible, par chromatographie en phase vapeur, d'isoler l'indène substitué; son passage sur colonne provoque une migration d'hydrogène qui l'isomérise en phényl-1 méthyl-3 indène [(B); $R = CH_3$], ainsi que le montre un spectre de R. M. N. De telles isomérisations thermiques de dérivés indéniques ont été déjà signalées dans la littérature [11].



(B)

δ
- CH_3 : quadruplet à $2,13.10^{-6}$; H_X : multiplet à $4,48.10^{-6}$ — $J_{CH_3-X} = 2,2$ c/s
- H_K : multiplet à $6,21.10^{-6}$ — $J_{CH_3-K} = 1,7$ c/s.
- Φ : vers $7,2.10^{-6}$

Le phényl-3 éthyl-1 indène [(A); $R = C_2H_5$] a été préparé à partir de $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOH{-}C_2H_5$ [1] dans les mêmes conditions que son homologue inférieur. Il est alors également accompagné de diphényl-1.1 pentadiène-1.3 [1], et se présente aussi sous l'aspect d'un liquide. La littérature en avait signalé l'existence [$É_9$ 184° [3]]. Son spectre de R. M. N. déduit du spectre du mélange, présente les signaux suivants :

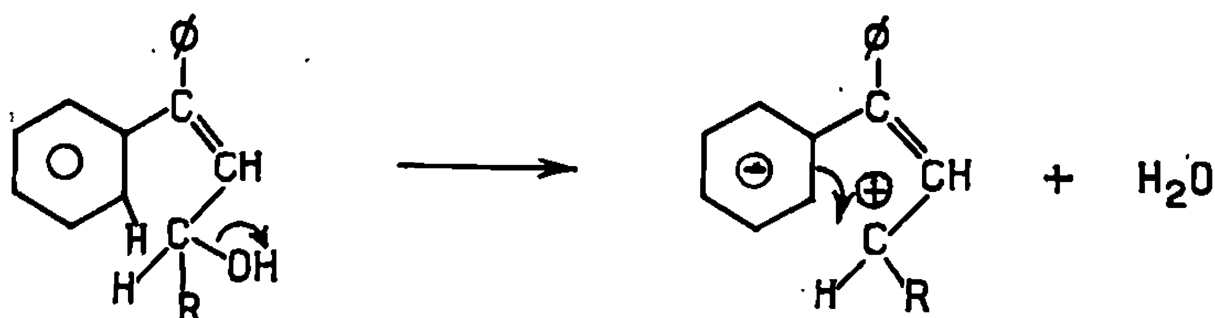
δ
- CH_3 : triplet à $0,96.10^{-6}$; CH_2 : multiplet vers $1,8.10^{-6}$ — $J_{CH_3-CH_2} = 7,5$ c/s
- H_X : multiplet à $3,46.10^{-6}$; H_K : doublet à $6,53.10^{-6}$ — $J_{KX} = 2$ c/s
- Φ : vers $7,2.10^{-6}$

Une transformation partielle en phényl-1 éthyl-3 indène isomère [(B); $R = C_2H_5$] se manifeste, comme dans le cas précédent, au cours

d'une chromatographie préparative; le spectre de R. M. N. de cet isomère est évidemment très complexe :

$$\delta \begin{cases} CH_3 : \text{triplet à } 1,26.10^{-6} \\ CH_2 : \text{multiplet à } 2,58.10^{-6} \\ H_X : \text{multiplet à } 4,47.10^{-6} \\ H_K : \text{multiplet à } 6,2 \ .10^{-6} \\ \Phi : \text{vers } 7,2.10^{-6} \end{cases} \quad \begin{matrix} J_{CH_3-CH_2} = 7,5 \text{ c/s} \\ \\ J_{KX} = 2 \text{ c/s} \end{matrix}$$

Nous avions pensé pouvoir atteindre, par des voies analogues, les indènes porteurs en 1 des radicaux R=—CN ou $—CO_2C_2H_5$. Nous n'y sommes pas parvenus avec certitude.



On peut imaginer que lorsque le radical R est un reste purement hydrocarboné, électrorépulsif, la formation d'une charge positive sur le carbone voisin de R est induite par cette présence. Elle favorise la scission de l'hydroxyle. Il en est autrement pour R=—CN ou $—CO_2C_2H_5$ groupements fortement attracteurs d'électrons.

Les opérations que nous avons réalisées, en présence de P_2O_5, aussi bien sur le diphényl-4.4 hydroxy-2 butène-3 nitrile ([5]) que sur le diphényl-4.4 hydroxy-2 butène-3 oate d'éthyle ([6]) ont dû être menées dans des conditions énergiques; elles nous ont donné, dans les deux cas, des dérivés indéniques, mais sous forme de masses en majeure partie polymérisées.

Les spectres de R. M. N. ont été réalisés avec un appareil « Varian A 60 ». Tétraméthylsilane en référence interne ($\delta = 0$). Solvant utilisé : $CDCl_3$.

(*) Séance du 23 décembre 1968.

(1) B. Cheminat et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 897.
(2) Nous avons adopté la nomenclature : *Definitive Rules for nomenclature of organic chemistry*, 1957; cf. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5556.
(3) Brevet U. S. A. nº 2.798.888, 1957.
(4) R. D. Schwartz, *Uni. Microfilms*, Ann. Arbor. L. C. Card, Nº Mic 61-592.
(5) R. Rambaud et B. Cheminat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6182.
(6) R. Rambaud et B. Cheminat, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1649.
(7) B. Cheminat et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1718.
(8) K. Ziegler, H. Grabbe et F. Ulrich, *Chem. Ber.*, 57 B, 1924, p. 1986.
(9) C. Dufraisse et Enderlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1934, p. 267.
(10) A. M. Weidler, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 2724.
(11) C. F. Koelsch et P. R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soe.*, 65, 1943, p. 567.

(École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand,
Laboratoire de Chimie organique I,
Groupe de Recherche sur la Réactivité des Systèmes insaturés,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude photochimique des solutions de phénothiazine et de certains anhydrides dans l'acétonitrile. Effet photochrome.* Note (*)
de MM. **Roger Knoesel**, **Bernard Gebus** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

La phénothiazine et les copolymères dérivés de celle-ci forment des complexes à transfert de charge avec certains anhydrides. Leurs solutions dans l'acétonitrile présentent un effet photochrome réversible. Simultanément, d'autres réactions conduisent à des produits d'oxydation incolores de la phénothiazine.

Un Mémoire précédent (1) a été consacré à l'étude de la structure et des propriétés des complexes à transfert de charge (C. T. C.), formés par la phénothiazine et la polyvinyl-2 phénothiazine avec divers accepteurs d'électrons.

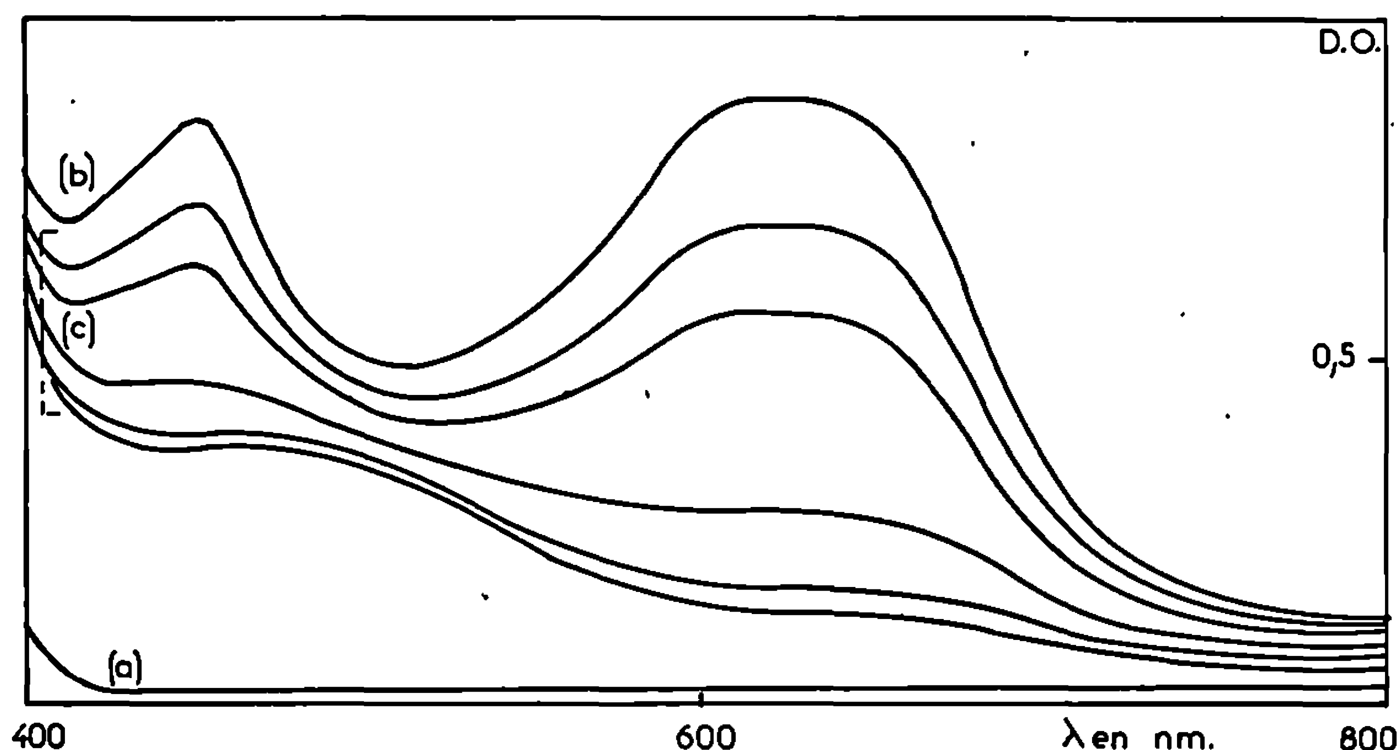


Fig. 1. — Absorption des solutions photochromes dans l'acétonitrile.

(*a*) Avant irradiation ultraviolette;
(*b*) Après » »
(*c*) Courbes de décoloration à l'obscurité.

Au cours de ces travaux, nous avions observé que des solutions contenant certains de ces complexes, exposées à la lumière solaire, se colorent en vert; puis se décolorent lentement à l'obscurité. Nous avons élucidé cet effet photochrome dans ses aspects généraux.

Les solutions dans l'acétonitrile de la phénothiazine et de l'un des anhydrides phtalique, tétrachloro-, tétrabromo-phtalique ou maléique, présentent une coloration mauve qui devient plus intense aux basses

températures. Ce fait, et la position à 480 nm du maximum de la bande d'absorption, correspondent d'après la théorie de Mulliken, à la formation d'un complexe à transfert de charge.

Ces solutions, exposées à un rayonnement ultraviolet dans les conditions expérimentales indiquées en légende de la figure 2, prennent une coloration verte. Dans le cas où l'accepteur est l'anhydride tétrabromophtalique, la courbe (*b*) de la figure 1 représente le spectre d'absorption

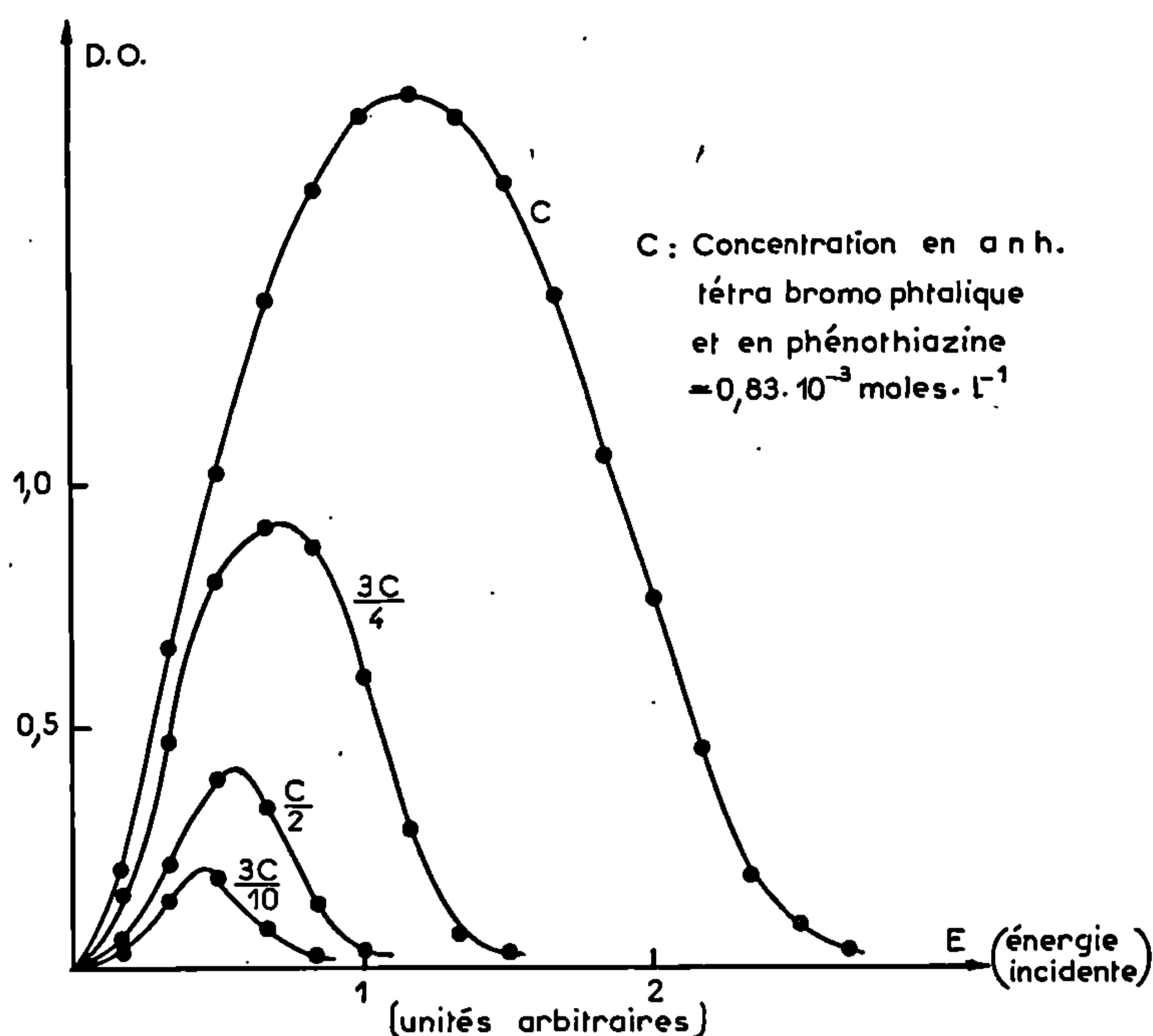


Fig. 2. — Variation de l'absorption à 620 nm en fonction de la durée d'exposition.

Unités de l'échelle des abscisses : 1 correspond à une durée d'exposition de 30 nm; Source ultraviolette : lampe HPW 125; distance de l'échantillon à la source : 5 cm; épaisseur des cuves : 10 mm.

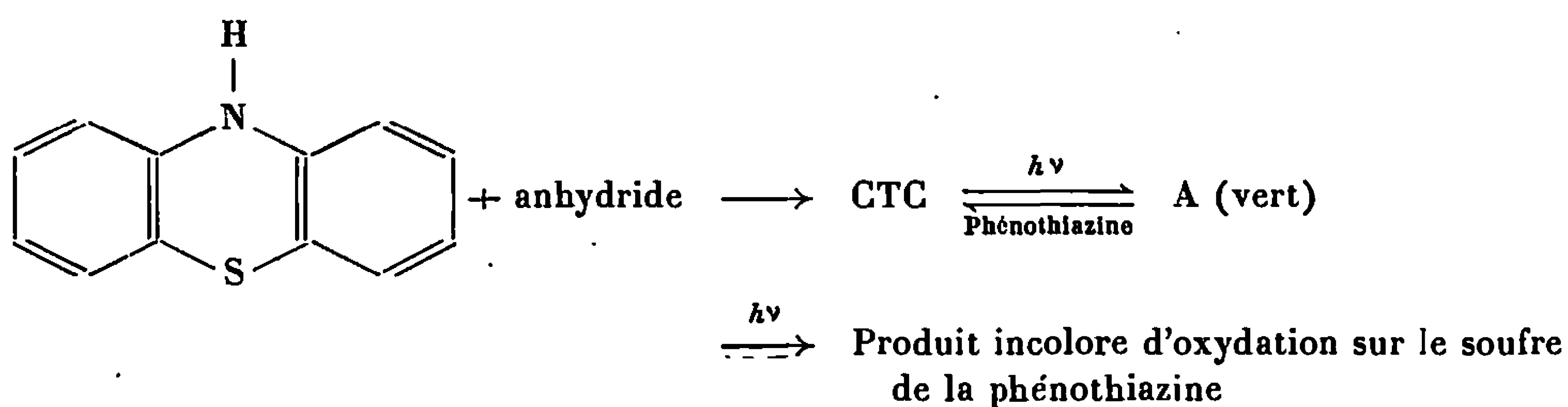
correspondant. A l'obscurité, il subit l'évolution donnée par les courbes (*c*) successives. Après 24 h, on revient au complexe à transfert de charge ($\lambda = 480$ nm).

L'utilisation de diverses sources lumineuses et de solutions filtrantes, nous ont permis de montrer que seuls les photons absorbés par la phénothiazine (λ voisin de 320 nm) sont efficaces. La réaction photochimique nécessite donc l'excitation de la molécule de phénothiazine.

Si l'on n'interrompt pas l'action de la lumière, une décoloration se produit, cette fois plus rapide qu'à l'obscurité. Ce phénomène est illustré par la figure 2 sur laquelle est reportée la densité optique du maximum d'absorption (620 nm) en fonction de la durée d'exposition à intensité constante.

Par ailleurs, la coloration verte ne se développe pas si l'on opère en l'absence d'oxygène, en conservant les solutions dans des tubes scellés sous vide, après les avoir dégazées. Cette coloration disparaît par addition d'un réducteur tel que l'hydrazine ou l'hydroquinone, et n'apparaît pas en sa présence. Il est probable que la décoloration spontanée soit due à l'action réductrice de la phénothiazine non oxydée, présente dans la solution. Nous avons vérifié d'autre part que l'eau éventuellement contenue dans l'acétonitrile n'a pas d'influence sur le phénomène.

Sur la base des faits expérimentaux qui précèdent, nous proposons le schéma suivant, où A représente le produit d'oxydation labile responsable de la coloration verte :



La structure exacte du composé A ainsi que son degré d'oxydation restent à préciser. La substance finale obtenue par photodégradation de A possède les caractéristiques spectrales ([2]) infrarouge et ultraviolette du sulfoxyde de la phénothiazine.

Nous avons essayé de reproduire ces expériences avec la polyvinyl-2 phénothiazine. Mais dès le début de l'irradiation, les modifications que celle-ci provoque sur chaque motif phénothiazine, entraînent une diminution de la solubilité du polymère. Il précipite et les réactions photochimiques s'arrêtent. Nous avons alors préparé un copolymère de la vinyl-2 phénothiazine et du méthacrylate de méthyle. Il est soluble dans l'acétonitrile, et le deuxième motif n'absorbe pas à 320 nm. Lorsque la teneur en phénothiazine est inférieure à 25 %, ces copolymères se comportent, les cinétiques de décoloration mises à part, comme la phénothiazine elle-même.

(*) Séance du 10 février 1969.

([1]) B. Gebus, R. Knoesel et J. Parrod, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1969, p. 290; R. Knoesel, B. Gebus, J. P. Roth et J. Parrod, *Ibid.*, n° 1, 1969, p. 294.
([2]) C. Bodea et I. Silberg, *Adv. in Heterocyclic chem.*, 9, 1968, p. 321.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S., 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques acétophénones ortho-hydroxylées et de leurs dérivés fonctionnels.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Tandis que l'hydroxylation-6 de l'hydroxy-2 acétophénone se traduit par un effet bathochrome sur les bandes A et B, celle de ses dérivés fonctionnels azotés produit un effet hypsochrome sur les mêmes bandes (absence de liaison hydrogène).

Continuant des recherches chimiques et physiques sur les cétones aromatiques et leurs dérivés fonctionnels azotés ([1]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques alkylphénylcétones ayant en position ortho un groupement auxochrome (I) et de leurs dérivés fonctionnels azotés (II)


(I) 2.6-XY C_6H_3.(R) C : O ; (II) 2.6-XY C_6H_3.(R) C : NZ

(où X = H, Y; Y, Z = NH_2, OH, etc. et les différents dérivés de ces groupements; R = alkyle).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) de l'*hydroxy*-2 *acétophénone* et de ses dérivés : *oxime* [119°, 120° ([3]); (e + ep) ([4])], *hydrazone* [85°, 86°; (b + ep)], *semicarbazone* [228°, 249°], *thiosemicarbazone* [195°], *benzoylhydrazone* [183°, 185°], *triméthyl*-2.4.6 *benzoylhydrazone* [200°, 206°; (e + ep)], *mésityl* (= triméthyl-2.4.6 phényl)-4 *semicarbazone*]238°, 247°], *mésityl*-4 *thiosemicarbazone* [230°, 275°], *azine* [198°, 200°; aig. jaune citron] de la *méthoxy*-2 *acétophénone* et de ses dérivés : *oxime* [96°; (e + ep)], *semicarbazone* [185°, 187°], *thiosemicarbazone* [120°; (e + ep)], *triméthyl*-2.4.6 *benzoylhydrazone* [193°, 212°; (b + ep)], *mésityl*-4 *semicarbazone* (172°, 180°; (e)], *phényl* - 4 *thiosemicarbazone* [161°, 162°], *mésityl* - 4 *thiosemicarbazone* [180°, 193°], de la *dihydroxy*-2.6 *acétophénone* et de ses dérivés : *oxime* [186°, 189°; (e + ep)], *hydrazone* [112°, 118°; résolidification et fusion vers 360°; (c)], *semicarbazone* [220°, 265°], *thiosemicarbazone* [220°, 227°], *benzoylhydrazone* [197°, 205°; (CH_3OH + e)], *triméthyl*-2.4.6 *benzoylhydrazone* [270°, 279°; (e + ep)], *mésityl*-4 *thiosemicarbazone* [240°, 285°; (a + H_2O)], *azine* [350°, 360°; aig. jaune orangé (a)], de l'α, β-*bis-mésitylcarbamylhydrazine* [F_{inst} 365°; sublimable à partir de 300°] et du *diphénylamino*-2.5 *thiodiazole*-1.3.5 [240°, 248°].

Les dérivés fonctionnels azotés des acétophénones orthosubstituées ont été préparées suivant les méthodes classiques ([1]). Rappelons que les acylhydrazines, Ac.NH.NH_2, réagissent, en général, bien plus diffici-

lement avec les alkylphénylcétones ortho-substituées qu'avec leurs isomères méta et para. Elles donnent, très souvent, à côté des acylhydrazones, des α, β-diacylhydrazines, de l'hydrazine et des produits de transformation de ces substances. Sur la figure VIII sont données les courbes d'absorption de quelques diacylhydrazines et azines, formés, dans certains cas quantitativement, au cours de la préparation des substances étudiées.

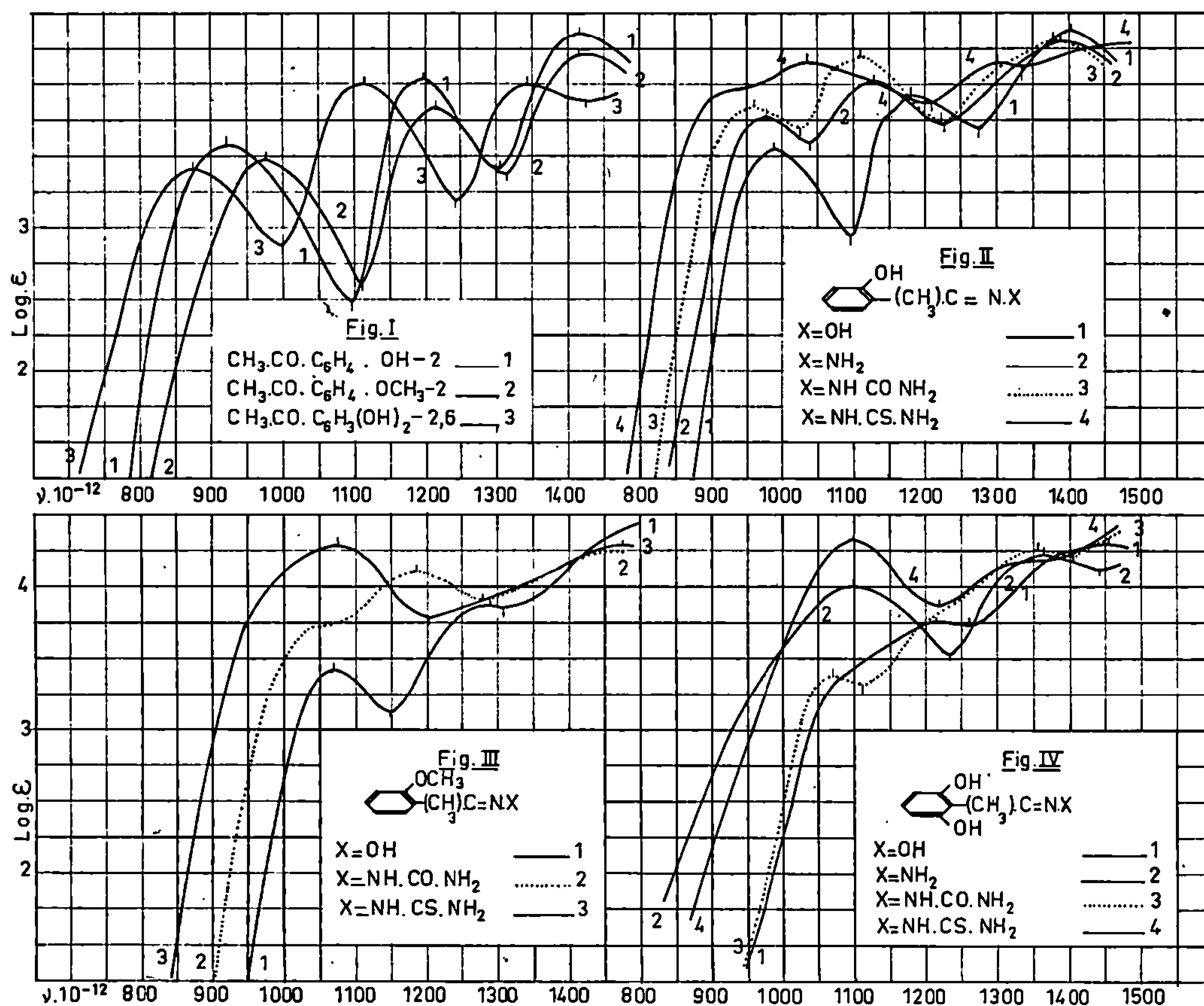


Fig. 1 à 4

Notons que les (AC.NH/NHAC) [5] sont très faibles; par suite, l'absorption des diacylhydrazines se rattache à celle des $Ac.NH_2$ ou Ac.OH correspondants.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les substances étudiées sont, en général, analogues à celles constatées pour les cétones aromatiques et leurs dérivés fonctionnels azotés étudiés [1]. En particulier, on constate que :

1° L'O-méthylation de l'hydroxy-2 acétophénone et de ses dérivés fonctionnels azotés produit, en général, un effet hypso- et, très souvent,

hypo-chrome surtout sur les bandes A et B (effet d'anticonjugaison) (*fig.* I, II, III, V, VI).

2° L'hydroxylation-6 de l'hydroxy-2 acétophénone se traduit par un effet bathochrome important sur les bandes A, B et C avec diminution de leur intensité surtout des bandes A et C (*fig.* I). Mais, l'hydroxylation-6 des dérivés fonctionnels azotés de cette cétone produit, entre autres, un

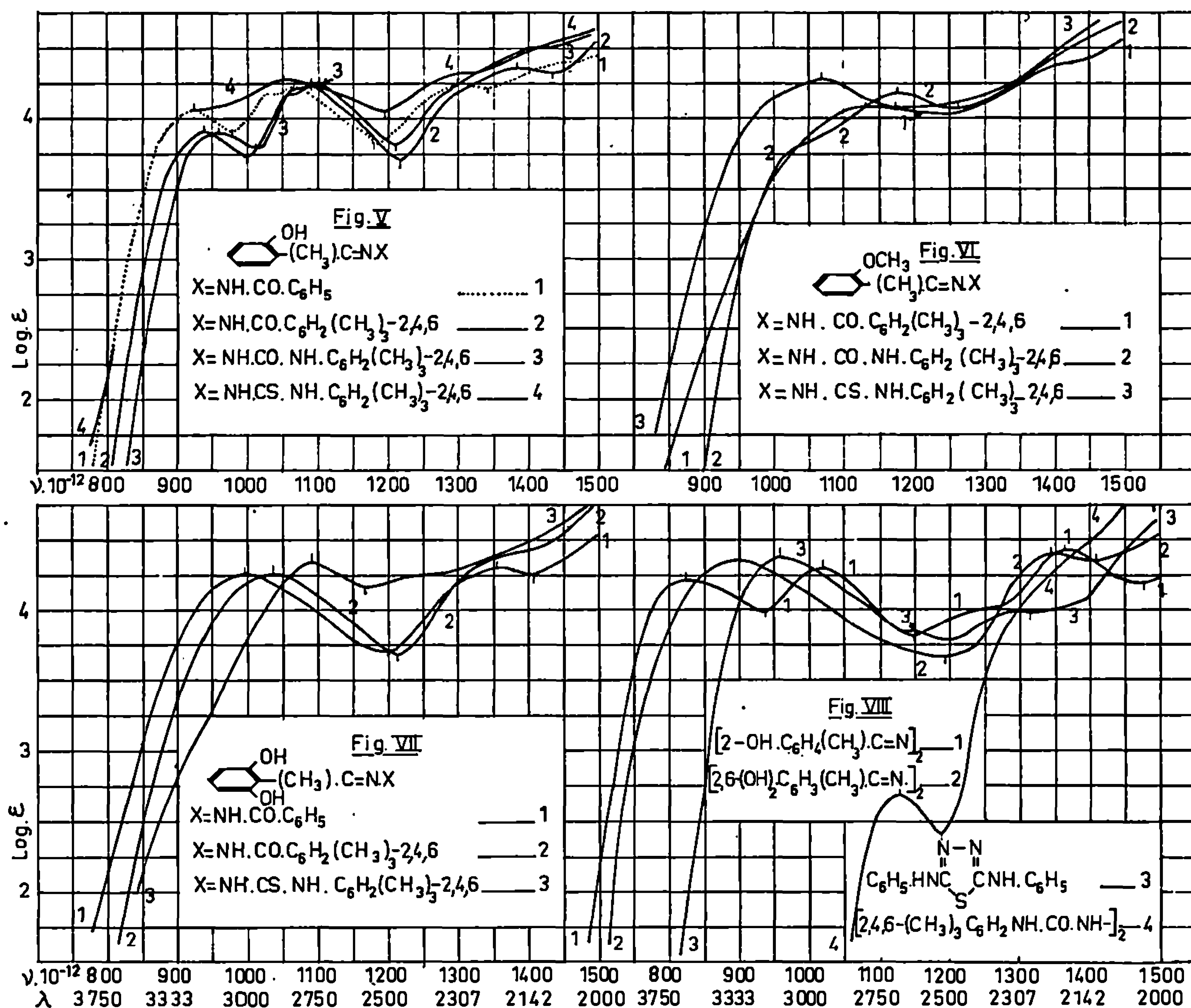


Fig 5 à 8.

effet hypso- et hypo-chrome important sur la bande A avec tendance, souvent, de fusion des bandes A et B (*fig.* IV, VII, VIII). L'absorption des dérivés fonctionnels azotés de la dihydroxy-2.6 acétophénone se rapproche bien plus des mêmes dérivés de la méthoxy-2 acétophénone que des dérivés correspondants de l'hydroxy-2 acétophénone (effet d'anticonjugaison).

La non-synergie spectrale des deux orthohydroxylations des dérivés azotés de l'acétophénone indique que, dans une certaine mesure, l'effet de conjugaison de l'hydroxylation est, pour la dihydroxyacétophénone,

supérieur et, pour ses dérivés fonctionnels azotés, inférieur à son effet d'anticonjugaison. Ceci est en accord avec les différents types de conjugaison et d'anticonjugaison des chromophores C : O et C : N. On sait, par exemple, que le déplacement du front d'absorption vers les grandes fréquences par des substitutions à effet d'anticonjugaison est, en général, beaucoup moins important pour les cétones aromatiques que pour leurs dérivés fonctionnels azotés ([6]).

3° Le remplacement dans les composés étudiés du OH par d'autres auxochromes (NH_2, etc.) ainsi que la substitution au $CO.CH_3$ d'autres groupements acidyles [CO.Z, CO.R′, SO_2R', etc. (où R′= R, Z)] ne modifient pas, en général, les relations précédentes ([7]) (recherches inédites).

Les rapports des résultats précédents avec la notion de la liaison hydrogène, qui peut être considérée comme un type particulier de conjugaison, seront exposées dans un Mémoire ultérieur.

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations précédentes.

(*) Séance du 17 février 1969.

([1]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1947, p. 664; 1948, p. 973; 1949, p. 410; 1950, p. 504 et 690; 1953, p. 93, 821 et 865; 1954, p. 1372, 1381 et 1391; 1955, p. 659; 1957, p. 1242; 1967, p. 85; *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 278; 264, série C, 1967, p. 417, 782, 1556 et 2067; 267, série C, 1968, p. 253 et 976 et recherches inédites.

([2]) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000 et N/30 000.

([3]) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Les points de fusion des composés étudiés sont, très souvent, des points de transformation chimique (décomposition, etc.).

([4]) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool (a) se présentent sous forme d'aiguilles ou prismes incolores, sauf mention du contraire. Certains de ces composés ont été purifiés par cristallisation dans l'alcool dilué et, ensuite, dans des solvants appropriés, éther (e), éther de pétrole (ep), benzène (b) ou cyclohexane (c). Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés connus sera donnée dans un Mémoire ultérieur.

([5]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 86.

([6]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 865; 1968, p. 1057.

([7]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 93 et 207; 1954, p. 92; 1962, p. 487 et recherches inédites.

(*Laboratoire de Chimie organique I*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris,* 5e.)

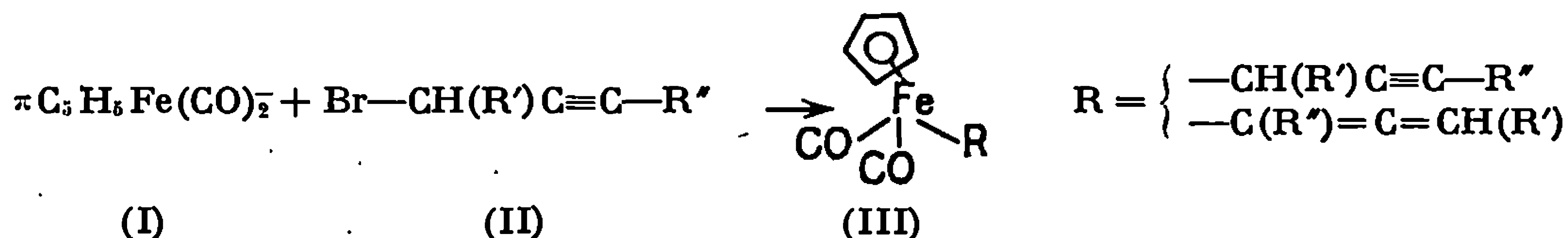
CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes σ-propargyliques et alléniques du π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Roustan** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

Les complexes σ-propargyliques et alléniques du π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle sont obtenus par réaction de l'anion π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle sur un bromure propargylique. La structure de la chaîne carbonée, établie par spectrographie moléculaire (infrarouge et R. M. N.), est allénique en partant de bromures propargyliques acétyléniques vrais, propargylique avec des bromures propargyliques dont la triple liaison est disubstituée.

Les complexes σ-propargyliques et alléniques des métaux de transition n'ont été que très peu étudiés jusqu'à présent. Seuls à notre connaissance trois composés de ce type : l'un du manganèse ([1]), les deux autres du fer [([2]), ([3])] ont été décrits dans la littérature, alors que ce travail était en cours.

Nous rapportons ici les premiers résultats obtenus dans le cas du fer.

Les dérivés σ-propargyliques et alléniques du π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle (III) sont obtenus par action de l'anion π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle (I) sur divers bromures propargyliques (II). La structure allénique ou propargylique de la chaîne carbonée R semble dépendre de la substitution du carbone acétylénique terminal du bromure propargylique (II) :



Une seule des deux formes (propargylique ou allénique) a pu être isolée.

La réaction est conduite dans le tétrahydrofuranne purifié, vers 0°C, avec un léger excès de bromure (II) (20 %) (temps de réaction : 2 h). Toutes les opérations sont faites sous atmosphère inerte ou sous vide. La purification des composés a pu être faite par chromatographie sur colonne (Al_2O_3 « Merck » Réf. 1097, éluant pentane) pour le composé 1, par sublimation (30°C/5.10^{-3} torr) pour 2 et par distillation pour 3 et 4. Les rendements sont de l'ordre de 30 %, le bis-π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle ($[\pi C_5H_5Fe(CO)_2]_2$) se forme de façon prépondérante ($\sim$60 %).

Les principaux résultats obtenus sont groupés dans le tableau. La structure de la chaîne carbonée est déterminée par R. M. N. L'intégration des

TABLEAU.

	(II). R′.	(II). R″.	R. Type du spectre R. M. N.	R. M. N. [a] Multiplicité.	R. M. N. [a] δ.	R. M. N. [a] J.	I. R. [b] $\nu_{C\equiv O}$ (cm^{-1}).	Constante physique (°C).
(1)....	H	C_6H_5	$—\underset{A_2}{CH_2}C\equiv CC_6H_5$	1	$\delta_A = 1,85$ [c]	–	2 020 [c] 1 960	F 79
(2)....	H	CH_3	$—\underset{A_2}{CH_2}C\equiv \underset{B_3}{CCH_3}$	5 / 6	$\delta_A = 1,58$ [d] $\delta_B = 1,68$	$J_{AB} \sim 3$	2 000 [e] 1 950	F 50
(3)....	CH_3	H	$—\underset{A}{CH}=C=\underset{B}{CH}\underset{X_3}{CH_3}$	8 / 8 / 4	$\delta_A = 4,98$ [d] $\delta_B = 4,40$ / $\delta_x = 1,47$	$J_{AB} = 5,8$ / $J_{AX} = 3,2$; $J_{BX} = 6,8$	2 010 [f] 1 955 / – / –	É 80/5.10^{-3}
(4) [g].	H	H	$—\underset{A}{CH}=C=\underset{B_2}{CH_2}$	3 / 2	$\delta_A = 4,89$ [d] $\delta_B = 3,95$	$J_{AB} = 6,5$	2 020 [f] 1 960	É 60/5.10^{-3}

([a]) « Varian » A 60; T. M. S. Réf. interne; J en hertz et δ en parties par million.
([b]) « Perkin-Elmer » 237 ou 457; $\nu_{C\equiv O}$ très intenses.
([c]) Solvant $CDCl_3$.
([d]) Solvant CS_2.
([e]) Solide en KBr.
([f]) Liquide pur.
([g]) $\delta_A = 4,89$; $\delta_B = 3,97$; $J_{AB} = 6,5$; $\nu_{C\equiv O}$ 2 030, 1 980; É 80°/10^{-1} [2].

protons de chaque groupe est en accord avec les formules données. Les cinq protons du coordinat π-cyclopentadiényle résonnent en un singulet entre 4,7 et 4,8.10^{-6}.

DISCUSSION :

1. *σ-(phényl-3-propyne-2-yl)-π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle.* — La triple liaison disubstituée donne une bande d'absorprtion moyenne à 2 200 cm^{-1} en infrarouge. Le spectre R. M. N. présente un massif vers 7.10^{-6} correspondant à la résonance des protons du groupe phényle, ainsi qu'un singulet à 1,7.10^{-6} qui correspond aux deux protons méthyléniques de la structure propargylique.

2. *σ-(butyne-2-yl)-π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle.* — La vibration $\nu_{C\equiv C}$ d'intensité très faible en infrarouge (2 200 cm^{-1}) apparaît nettement en Raman à 2 210 cm^{-1}.

Le spectre R. M. N. est du type A_2B_3. Les déplacements chimiques et le couplage J_{AB} ont été déterminés par comparaison du spectre expérimental avec un spectre théorique calculé [4]. La position des deux protons du groupe CH_2 correspond là encore à une structure propargylique de la chaîne insaturée.

3. *σ-(butadiène-1.2.yl)-π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle.* — Le spectre R. M. N. du type ABX_3 ne peut correspondre qu'au composé de structure allénique. En effet, la partie AB se trouve dans la région des protons éthyléniques et correspond aux deux protons alléniques. De plus, le méthyle est couplé avec A et B, ce qui ne saurait être le cas dans la structure propargylique $-\underset{A}{C}H(\underset{X_3}{C}H_3)C\equiv C-\underset{B}{H}$, où $J_{BX_3} = 0$.

Enfin, la valeur de $J_{AB} = 5{,}8$ c/s est normale pour une chaîne allénique, mais serait trop élevée pour une structure propargylique.

En infrarouge, la vibration $\nu'_{C=C=C}$ ne peut être différenciée de la vibration $\nu_{C\equiv O}$ à 1960 cm^{-1}.

4. *σ-propadiényl-π-cyclopentadiényl-fer-dicarbonyle.* — Bien que ce composé ait été décrit comme ayant une structure propargylique ([2]), la résonance des protons observée dans la région des protons éthyléniques et le couplage J_{AB} de 6,5 c/s conduisent à lui attribuer une structure allénique.

Il est à remarquer que les protons méthyléniques des composés 1 et 2 résonnent à champ plus fort que ceux des dérivés organométalliques analogues des colonnes IV *b* et V *b* [([5]) à ([8])]. Ce qui implique un effet inducteur donneur important pour le groupe $\pi C_5H_5Fe(CO)_2$, déjà mis en évidence par la faiblesse du pK de l'acide $\pi C_5H_5Fe(CO)_2CH_2COOH$ ([9]).

En conclusion, sans préjuger du mécanisme exact de la réaction observée aboutissant aux quatre composés étudiés, la structure de la chaîne carbonée insaturée semble dépendre de la substitution du bromure propargylique de départ. Ceci n'est pas sans rappeler les résultats obtenus lors de la synthèse de certains composés organométalliques analogues [([8]), ([10])].

(*) Séance du 10 février 1969.

([1]) J. E. THOMASSON et A. WOJCICKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2709.

([2]) P. W. JOLLY et R. PETIT, *J. Organomet. Chem.*, 12, 1968, p. 491.

([3]) R. J. GOODFELLOW, M. GREEN, N. MAYNE, A. J. REST et F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, p. 177.

([4]) K. B. WIBERG et B. J. NIST, *Interpretation of N. M. R. Spectra*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1962, p. 524.

([5]) C. CHARRIER, *Thèse*, Paris, 1968.

([6]) J. BENAÏM, *Thèse*, Paris, 1968.

([7]) F. LALLEMENT, *Thèse*, Paris, 1968.

([8]) M. LE QUAN et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 45.

([9]) M. L. H. GREEN, J. K. P. ARIYARATNE, A. M. BJERRUM, M. ISHAQ et C. K. PROUT, *Chem. Comm.*, 1967, p. 430.

([10]) J. C. MASSON, *Thèse*, Paris, 1966.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-HUITIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1969



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1969

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude cinétique de la synthèse du gaz bromhydrique.* Note (*) de MM. **Christian Vidal** et **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie.

L'application d'une règle phénoménologique récente ([1]) à l'étude de la synthèse thermique du gaz bromhydrique a permis de proposer une loi cinétique en bon accord avec l'expérience et cependant différente de celle découverte en 1907 par Bodenstein.

Les résultats expérimentaux de Bodenstein et Lind ([2]) sur la cinétique de la réaction : $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$ ont été analysés à l'aide d'une règle proposée par l'un de nous ([1]). Le système étudié est un mélange de a moles d'hydrogène et de b moles de brome (par unité de volume) réalisé à température ambiante. On caractérise ce système dans son état initial à l'aide de la grandeur

$$\lambda = \frac{\text{molarité initiale de l'espèce chimique stœchiométriquement en défaut}}{\text{molarité initiale de l'espèce chimique stœchiométriquement en excès}},$$

soit $\lambda = a/b$ lorsqu'il y a davantage de brome que d'hydrogène et $\lambda = b/a$ dans le cas contraire. La valeur de λ traduit l'écart à la stœchiométrie du mélange initial. Le degré d'évolution α ([1]) est défini par la relation

$$\alpha = \frac{[HBr]_t - [HBr]_0}{[HBr]_{\text{équilibre}} - [HBr]_0}.$$

Dans les expériences décrites ici : $[HBr]_0 = 0$, $[HBr]_t = 2x$ et les conditions sont telles que la réaction est quasi complète; il en résulte que :

si $a < b$:

$$[HBr]_{\text{équilibre}} = 2a, \qquad \alpha = \frac{x}{a};$$

si $a > b$:

$$[HBr]_{\text{équilibre}} = 2b, \qquad \alpha = \frac{x}{b}.$$

Les variables p_i ([1]) envisagées sont la pression et la température.

1. Pression P. — A température constante, on réalise la synthèse du gaz bromhydrique en partant de mélanges ($a\,H_2 + b\,Br_2$) de rapport λ donné. Pour faire la synthèse à des pressions constantes différentes, on modifie a et b dans les mêmes proportions, ce qui conserve à λ une valeur

fixe, tout en augmentant la pression régnant dans le réacteur. Comme le nombre total de moles reste constant au cours de la réaction, la pression ne varie pas au cours de la transformation. En mesurant la quantité de HBr formé, on peut ainsi construire les courbes représentant la variation de α en fonction du temps pour une série d'expériences effectuées à des pressions différentes. Dans la mesure où la règle énoncée ([1]) est applicable à ce système, on doit obtenir une courbe unique en employant la représentation semi-logarithmique $\alpha = f(\log D)$ ([1]). Ceci apparaît effectivement

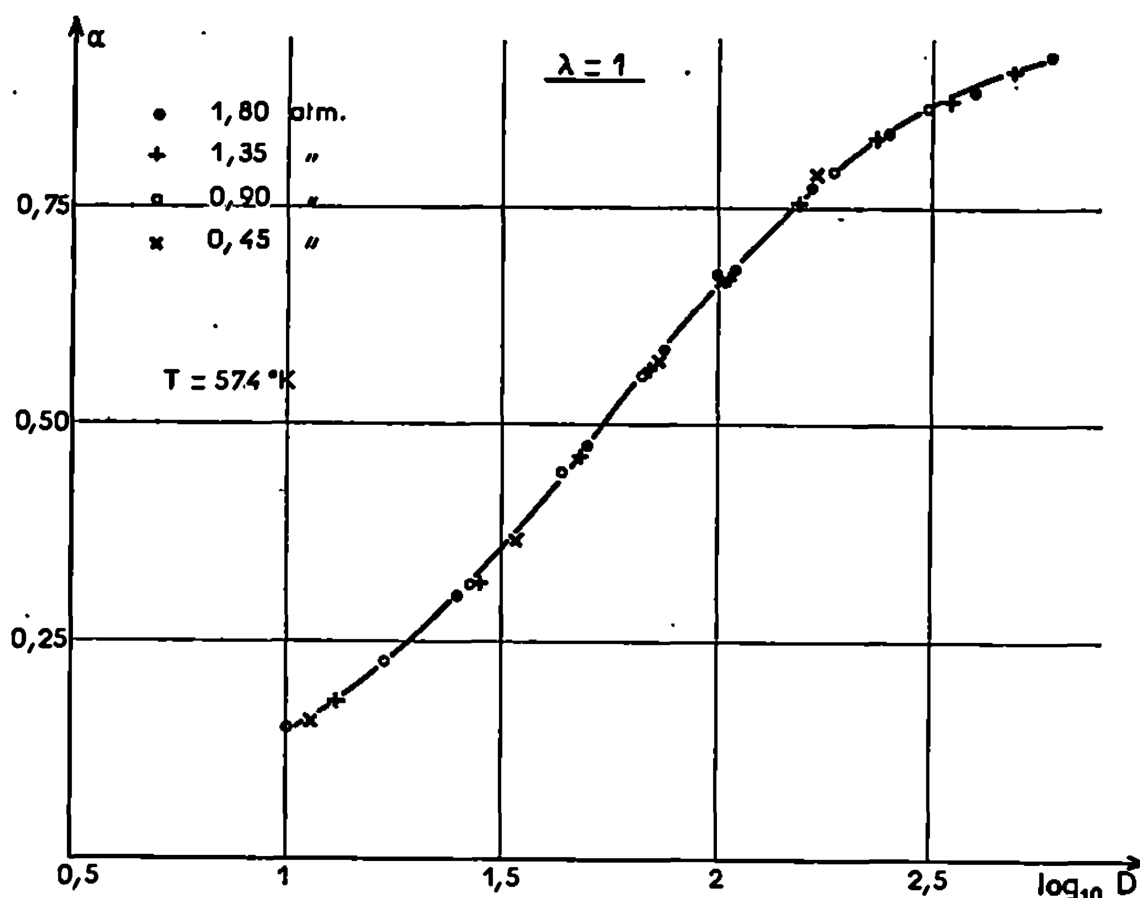


Fig. 1. — Courbe unique $\alpha = f(\log D)$ obtenue à partir de quatre expériences effectuées à des pressions différentes.
$T = 574°K$; $[H_2]_0 = [Br_2]_0$; $\lambda = 1$.

sur les trois premières figures (1, 2 et 3) relatives aux trois valeurs de λ telles que l'on peut les calculer à partir du Mémoire de Bodenstein et Lind ([2]).

2. Température T. — Un même mélange initial est porté à des températures différentes. De la même manière, la cinétique de la réaction peut encore être décrite à l'aide d'une seule courbe $\alpha = f(\log D)$ pour chaque valeur de λ. Ainsi, la figure 4 rassemble les données d'expériences effectuées à 498,9, 524,6, 550,7 et 574,5°K, λ étant égal à 0,525.

Naturellement, l'ensemble des courbes cinétiques $\alpha = f(\log t)$ obtenues pour des valeurs différentes de P et T peut être représenté par une courbe unique (*fig.* 5 et 6).

L'examen des observations rapportées ci-dessus appelle deux remarques :

— la superposition des courbes $\alpha = f(\log t)$ par translation le long de l'axe des abscisses est aussi bonne que possible à la précision des mesures effectuées;

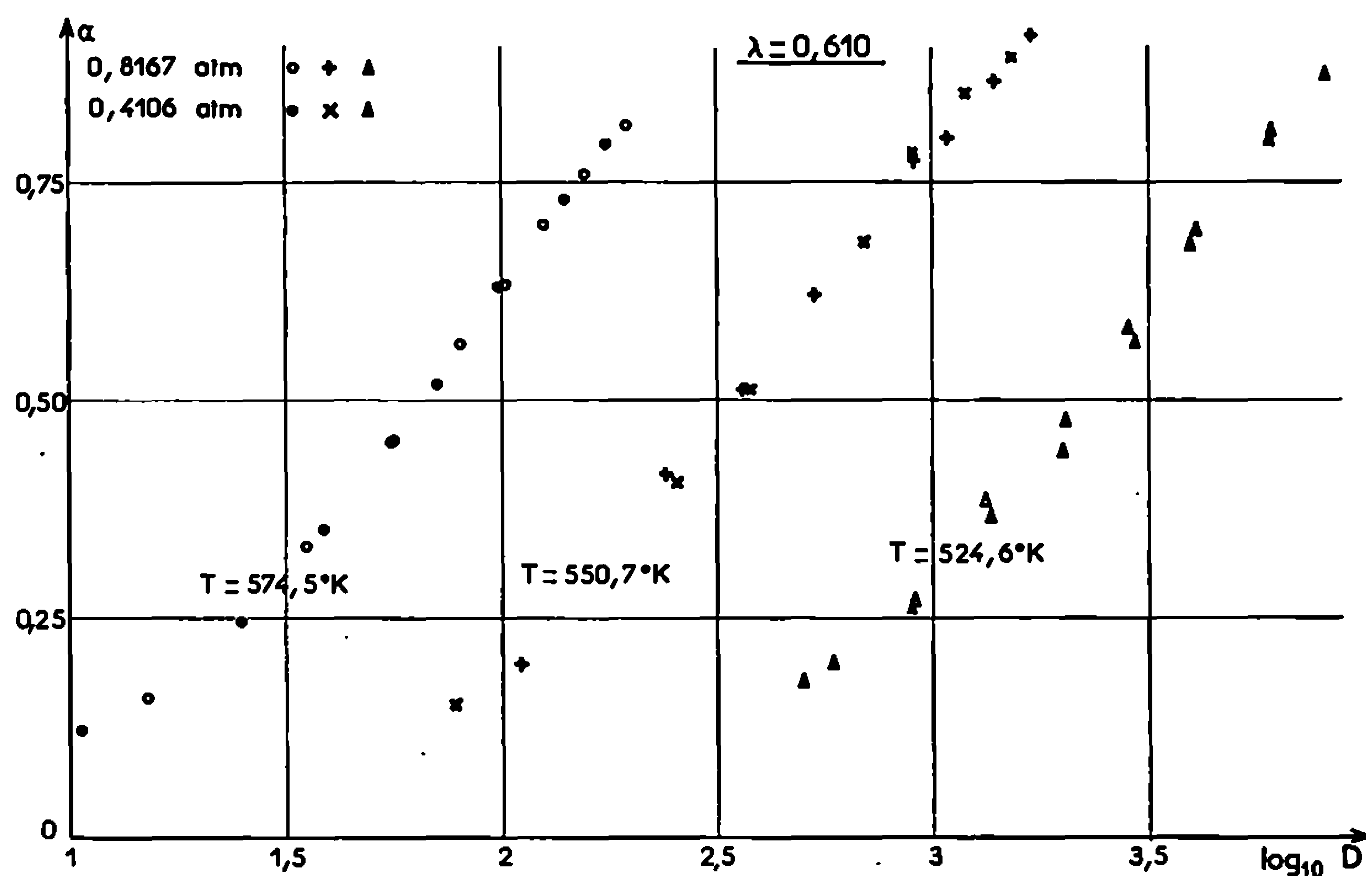


Fig. 2. — Courbes uniques $\alpha = f(\log D)$ obtenues à partir d'expériences effectuées à des pressions différentes et à plusieurs températures. $[H_2]_0 > [Br_2]_0$; $\lambda = 0,610$.

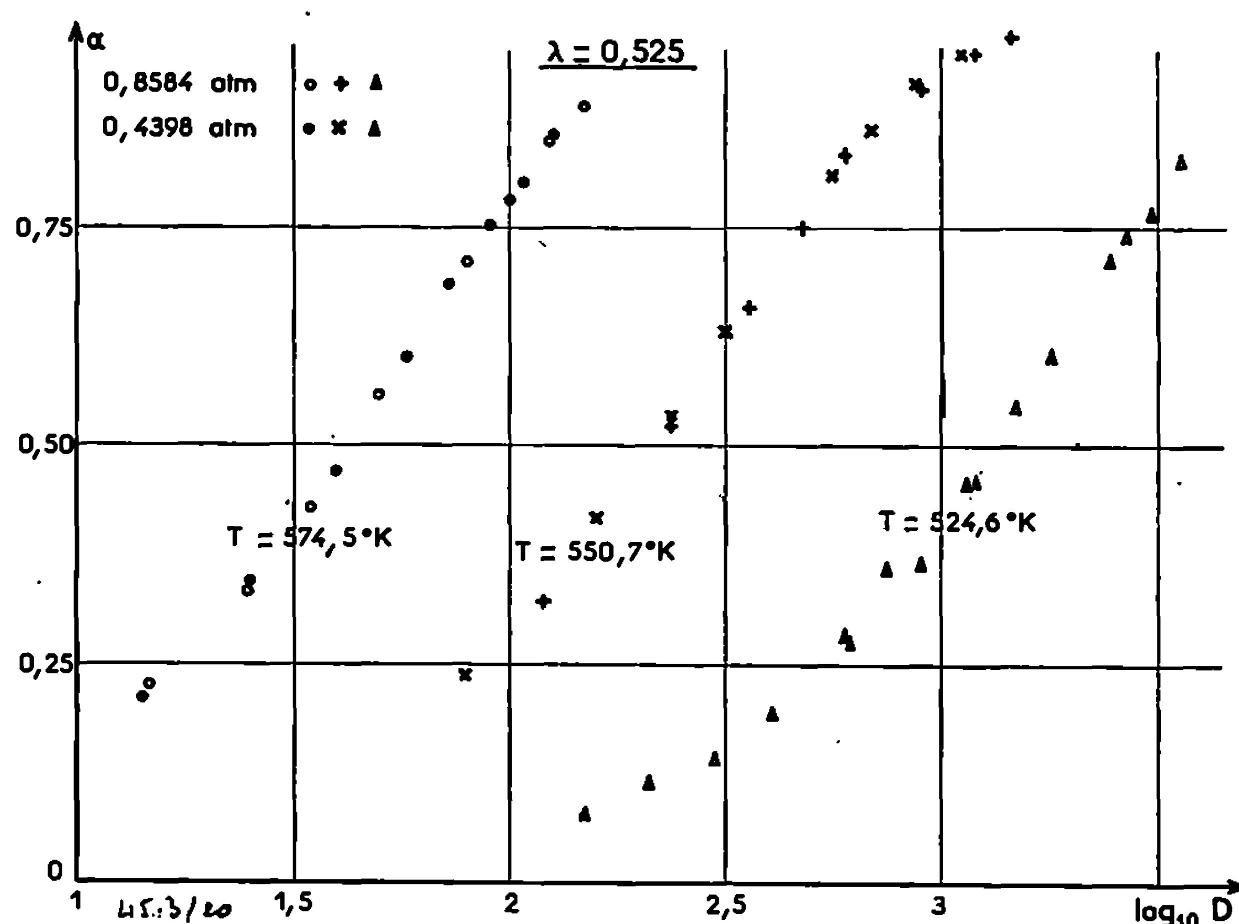


Fig. 3. — Courbes uniques $\alpha = f(\log D)$ obtenues à partir d'expériences effectuées à des pressions différentes et à plusieurs températures. $[H_2]_0 < [Br_2]_0$; $\lambda = 0,525$.

— bien qu'ayant une allure sigmoïde semblable, les courbes correspondant à des valeurs différentes de λ ne sont pas superposables entre elles, ce qui semble exclure tout artefact provenant de la représentation semi-logarithmique utilisée.

D'après la règle, les coefficients de translation $\log k_{p_i}$ sur l'axe des abscisses sont reliés aux variations du paramètre p_i considéré. En ce qui

concerne la température, une formule du type

$$\mathrm{Log}\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = T_c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

représente convenablement le facteur de translation k_T entre deux courbes issues d'expériences réalisées aux températures T_1 et T_2. Le terme T_c, que l'on pourrait appeler température d'activation, est de l'ordre de 20 800°K; ceci correspond à une énergie de 41 300 cal interprétable comme une énergie d'activation, la relation proposée étant formellement semblable à l'équation d'Arrhénius. L'étude de l'influence de la pression

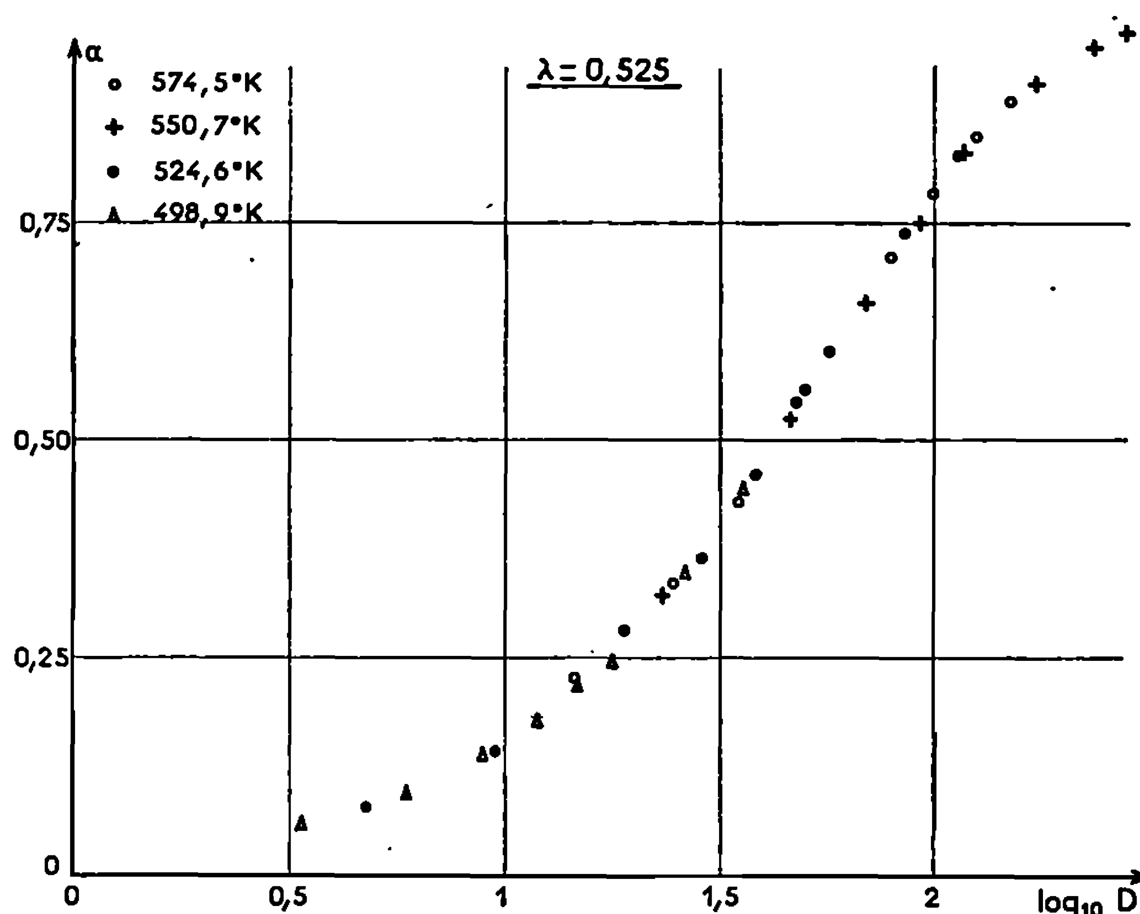


Fig. 4. — Courbe unique $\alpha = f(\log D)$ obtenue à partir de quatre expériences effectuées à des températures différentes.
$[H_2]_0 > [Br_2]_0$; $\lambda = 0,525$.

ne nous a pas permis, en revanche, d'obtenir de manière satisfaisante, la fonction $k_P = f(P)$, la précision des mesures de Bodenstein et Lind s'étant avérée insuffisante sur ce point particulier.

Quelles conclusions doit-on tirer de l'étude précédente ? Si l'on revient à l'équation proposée dès 1907 pour paramétrer les résultats cinétiques, on s'aperçoit aisément qu'elle est, tout au moins dans sa forme, contraire à la règle phénoménologique employée ici. Par intégration de la loi de vitesse, les auteurs obtiennent, en effet, l'expression suivante (a étant, dans ce cas, supérieur à b) :

$$kt = \frac{2b}{a-b}\left(\frac{1}{\sqrt{b-x}} - \frac{1}{\sqrt{b}}\right) + \frac{2}{\sqrt{a-b}}\left(m - \frac{a}{a-b}\right)\mathrm{Arc\,tg}\left[\frac{\sqrt{a-b}\,(\sqrt{b}-\sqrt{b-x})}{a-b+\sqrt{b}\sqrt{b-x}}\right],$$

équation comportant deux paramètres k et m, dont un seul, k, multiplie le temps. Dès lors, la règle ne peut plus être vérifiée, sauf si m est une

constante; or Bodenstein et Lind ont justement montré expérimentalement que *m* ne dépend pas de T. Ceci explique que les résultats expérimentaux vérifient la règle et sont également représentés par la formule de Bodenstein.

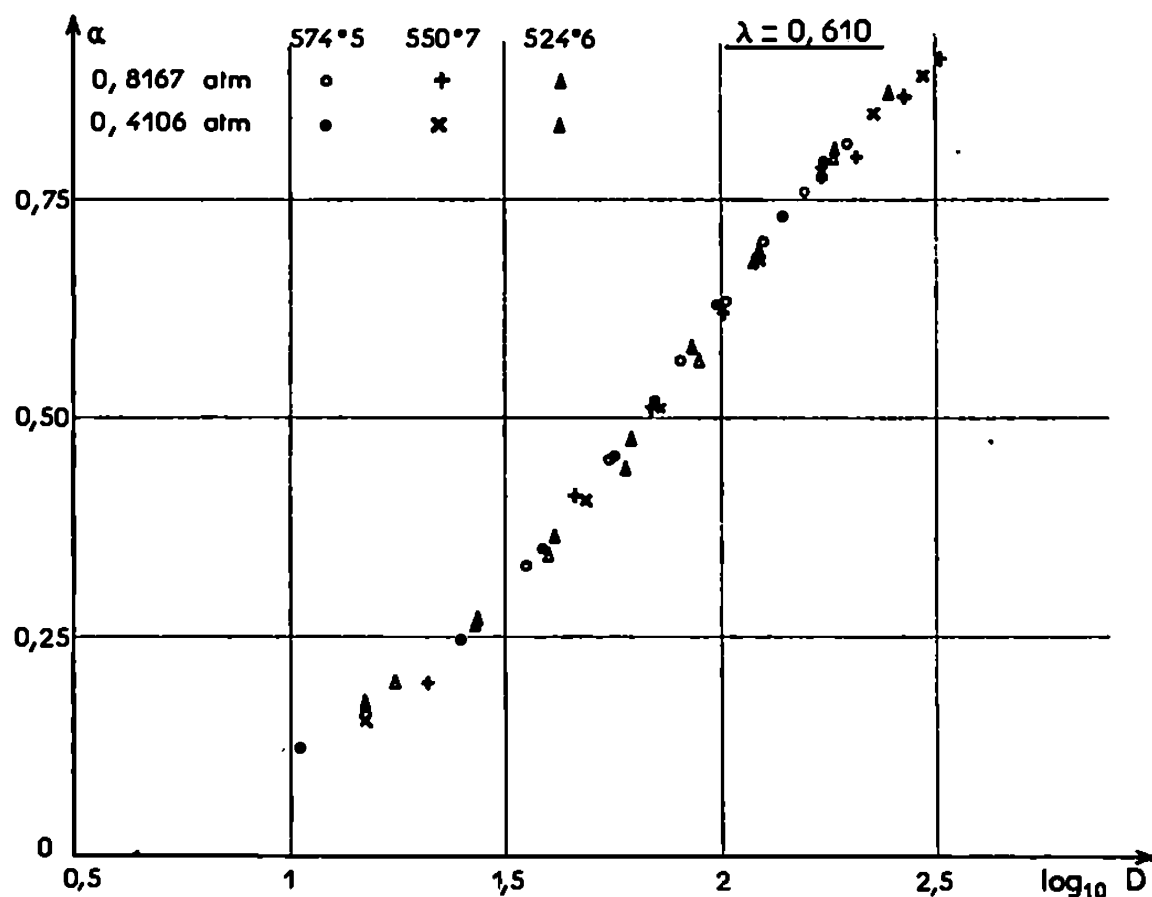


Fig. 5. — Courbe unique $\alpha = f(\log D)$ résultant d'expériences effectuées à plusieurs températures et pressions. $[H_2]_0 < [Br_2]_0$; $\lambda = 0,610$.

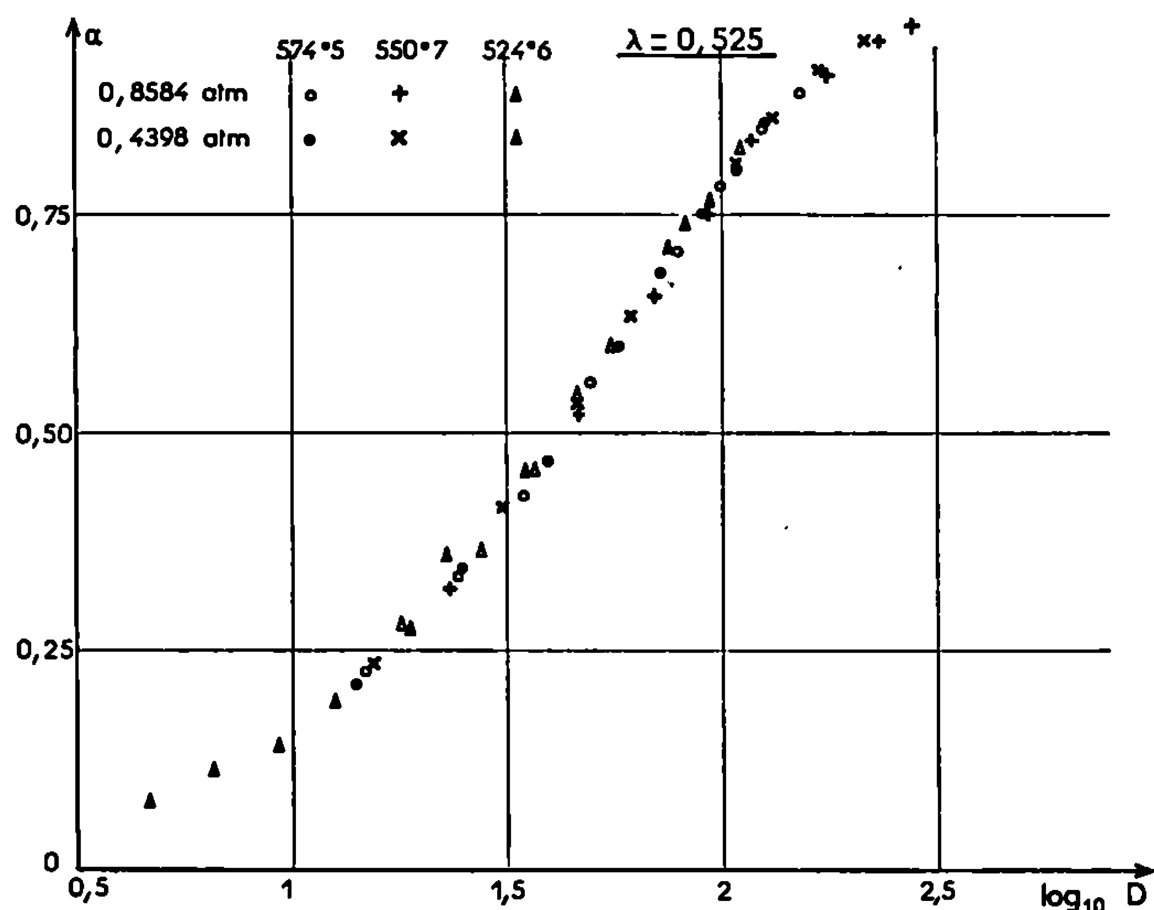


Fig. 6. — Courbe unique $\alpha = f(\log D)$ résultant d'expériences effectuées à plusieurs températures et pressions. $[H_2]_0 > [Br_2]_0$; $\lambda = 0,525$.

Celle-ci, cependant, a tout d'abord été établie de façon purement empirique; la chaîne de réactions bien connue à partir de laquelle on peut la retrouver n'apparut que plus tard, en 1919-1920. Il n'est pas exclu, par conséquent, que d'autres formules empiriques puissent également s'avérer

satisfaisantes. Ainsi, par exemple, nous avons constaté que l'équation

$$kt = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{\lambda}},$$

équation compatible avec la règle et qui ne contient pas de constante arbitraire, permet de rendre compte de toutes les mesures d'une manière aussi valable que celle de Bodenstein. En effet, cela se vérifie aisément, les valeurs du paramètre k calculées à l'aide de ces deux formules ne varient pas davantage dans un cas que dans l'autre.

A cette nouvelle équation devrait correspondre un mécanisme réactionnel différent de celui couramment admis jusqu'ici. Cette conclusion est à rapprocher du travail récent de Sullivan ([3]) sur la synthèse photochimique de HBr qui, selon cet auteur, se produirait non pas par un processus en chaîne mais plutôt par une réaction triparticulaire.

Une expérimentation est en cours pour préciser et compléter cette analyse.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) A. Pacault, Ve *Symposium Nobel*, Stockholm, 1967; *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.

(2) M. Bodenstein et S. C. Lind, *Z. Phys. Chem.*, 57, 1907, p. 168-192.

(3) J. Sullivan, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 1155-1159.

(*Centre de Recherches Paul Pascal,*
Domaine Universitaire, 33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la réaction du chrome avec l'azote aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Lucien Cadiou** et **Jean Païdassi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Entre 800 et 1400°C, la nitruration du chrome dans l'azote sous la pression atmosphérique obéit à une loi parabolique sans constante additive. Dans tout cet intervalle de températures, le processus de nitruration peut être caractérisé par une énergie d'activation unique, égale à 52,2 kcal/mole.

La réaction du chrome avec l'azote a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux, parmi lesquels il faut citer tout particulièrement ceux de Arkharov et coll. [(1), (2)], Zak [(3), (4)], Hagel (5), Seybolt et Haman (6). Cependant le fait que les résultats, tant d'ordre cinétique que morphologique, obtenus par ces différents auteurs présentent des divergences appréciables, nous a incité à consacrer à cette réaction une étude détaillée dans un ample intervalle de températures (800-1400°C) et en mettant en œuvre un chrome particulièrement pur ($Cr > 99,95$ %). Dans la présente Note, nous nous proposons d'exposer les premiers résultats de cette recherche.

Les techniques opératoires utilisées pour la préparation des échantillons ont été déjà décrites antérieurement (7). Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans une thermobalance électronique « Ugine-Eyraud » à enregistrement continu, l'azote « R » fourni par l' « Air liquide » ($O_2 \leq 10.10^{-6}$; $H_2O \leq 10.10^{-6}$) y circulant avec un débit constant de 6 l/h. L'examen micrographique des pellicules a montré que, jusqu'à 1200°C, elles sont constituées de deux couches :

1° Une couche externe grise dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques microns pour des durées de réaction de 24 h (*fig.* 1 *b*); à 1200°C elle apparaît même discontinue et son épaisseur reste inférieure à 1 µ. Cette couche se détache d'ailleurs parfois partiellement de l'échantillon au cours du refroidissement de celui-ci (*fig.* 2).

2° Une couche interne de couleur jaune et d'aspect métallique. Pour les températures de nitruration supérieures à 1200°C, cette dernière couche subsiste seule dans la pellicule. On pouvait s'attendre à ce que la composition de la couche externe corresponde au composé Cr N, et celle de la couche interne au composé Cr_2N, ce qui serait compatible avec leurs domaines de stabilité respectifs tels qu'ils peuvent être prévus par la thermodynamique chimique (3) et conforme également aux résultats expérimentaux de Arkharov et coll. (1), auteurs qui ont utilisé de l'ammoniac dissocié comme gaz nitrurant.

L'examen des pellicules aux rayons X et par diffraction des électrons a montré que, si la couche interne était, comme prévu, constituée de Cr_2N, la couche externe était par contre à base de Cr_2O_3, cet oxyde se formant

très vraisemblablement aux dépens du nitrure par réaction de ce composé avec les traces d'oxygène présentes dans l'azote mis en œuvre. Pour les températures supérieures à 1200°C, la pellicule ne comporte plus de couche superficielle de Cr_2O_3, sans doute par suite de l'effet combiné de la « volatilisation » déjà appréciable de ce composé à ces températures, même dans des atmosphères à très faible teneur en oxygène ([5]), et de sa dissolution dans le nitrure Cr_2N sous-jacent à l'état d'oxynitrure. La quantité de Cr_2O_3 dissoute dans la pellicule dans ces conditions, telle qu'elle peut être déterminée par analyse chimique, reste d'ailleurs faible, puisque à 1300°C elle ne représente qu'environ 1 % de son poids.

L'examen micrographique des échantillons nitrurés a permis de plus de dégager les faits suivants :

1. Les pellicules sont en général d'épaisseur très régulière (*fig.* 1). Elles sont fortement adhérentes au métal-support. On y observe les mêmes inclusions sombres d'oxyde Cr_2O_3 que dans le métal initial (*fig.* 1 *a*). Ces inclusions se comportent donc au cours de l'oxydation comme des marqueurs inertes internes. Le fait qu'elles se retrouvent au sein de la pellicule tend à prouver que celle-ci croît à l'interface Cr/Cr_2N et que par conséquent c'est l'azote qui y diffuse de façon prédominante.

2. De même que Seybolt et Haman ([6]) nous avons observé, partant de la pellicule, des pénétrations de nitrure Cr_2N le long de certains joints de grains privilégiés du métal, ce qui témoigne d'une diffusion intergranulaire préférentielle de l'azote dans le chrome.

3. A 1400°C la surface de la pellicule de Cr_2N apparaît striée (*fig.* 3); l'origine de cette striation doit être recherchée dans un abaissement sélectif de la tension superficielle de ce composé en fonction de l'orientation cristalline, par suite d'une chimisorption de l'azote (ou des traces d'oxygène qui y sont présentes), les facettes à tension superficielle les plus basses se développant à la faveur de migrations atomiques qui sont suffisamment rapides à cette température très élevée, conformément au mécanisme proposé par Benard et ses coll. ([8]) dans le cas des striations apparaissant à la surface des métaux soumis à l'action d'atmosphères faiblement oxydantes.

Cependant il n'est pas exclu que la sublimation du nitrure Cr_2N, dont la tension de dissociation à 1400°C atteint déjà 250 torr ([3]), puisse contribuer de façon appréciable à l'édification de ces striations, surtout à la surface des grains où celles-ci apparaissent sinueuses.

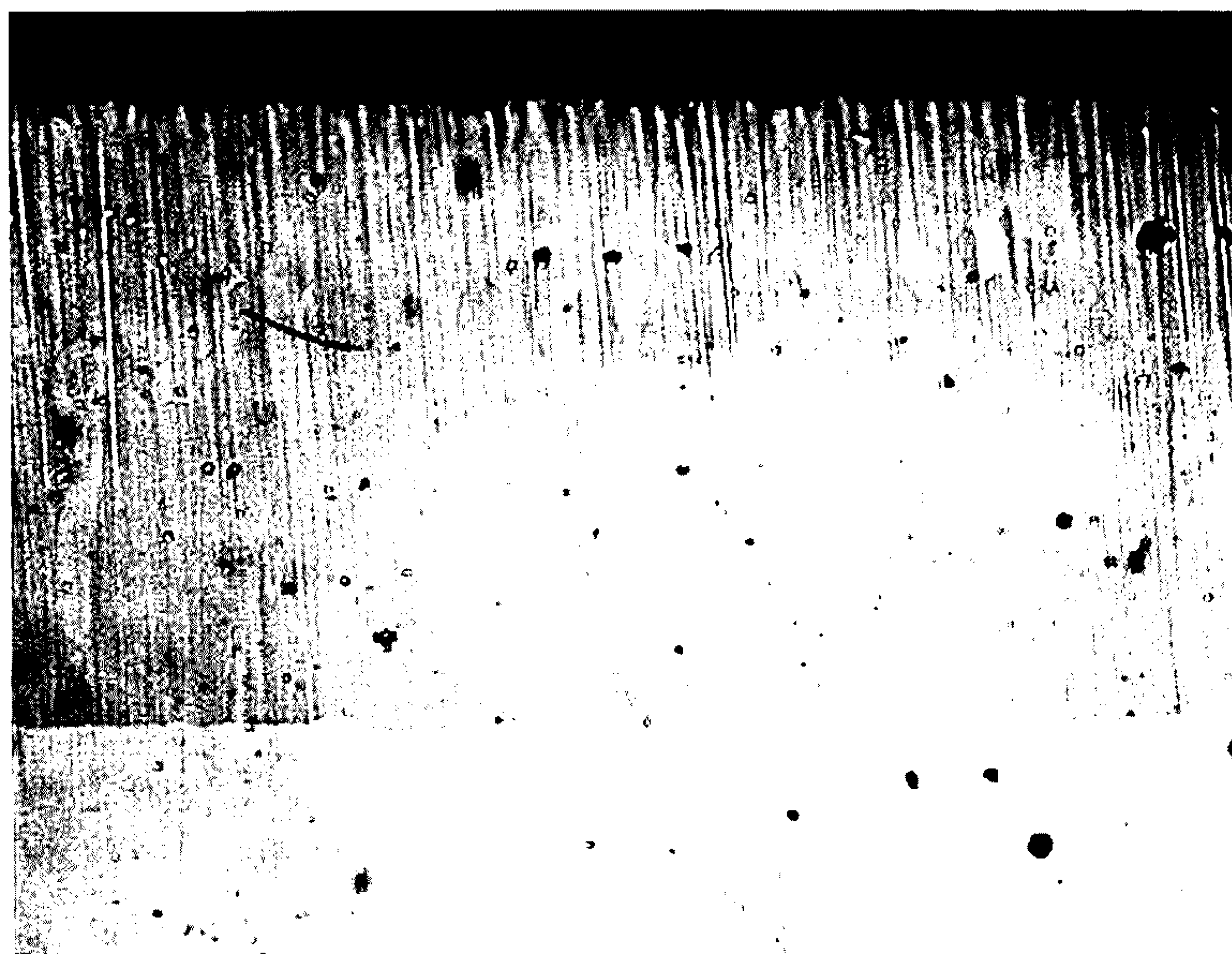
Les diagrammes des figures 4 et 5 récapitulent les résultats cinétiques obtenus. On y constate que la cinétique de nitruration obéit, dans des

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Coupe d'une pellicule obtenue par réaction du chrome avec l'azote à 1000°C pendant 18 h. Fig. 1 *a* (G × 400); Fig. 1 *b* (G × 150).



(*a*)



(*b*)

Fig. 1.

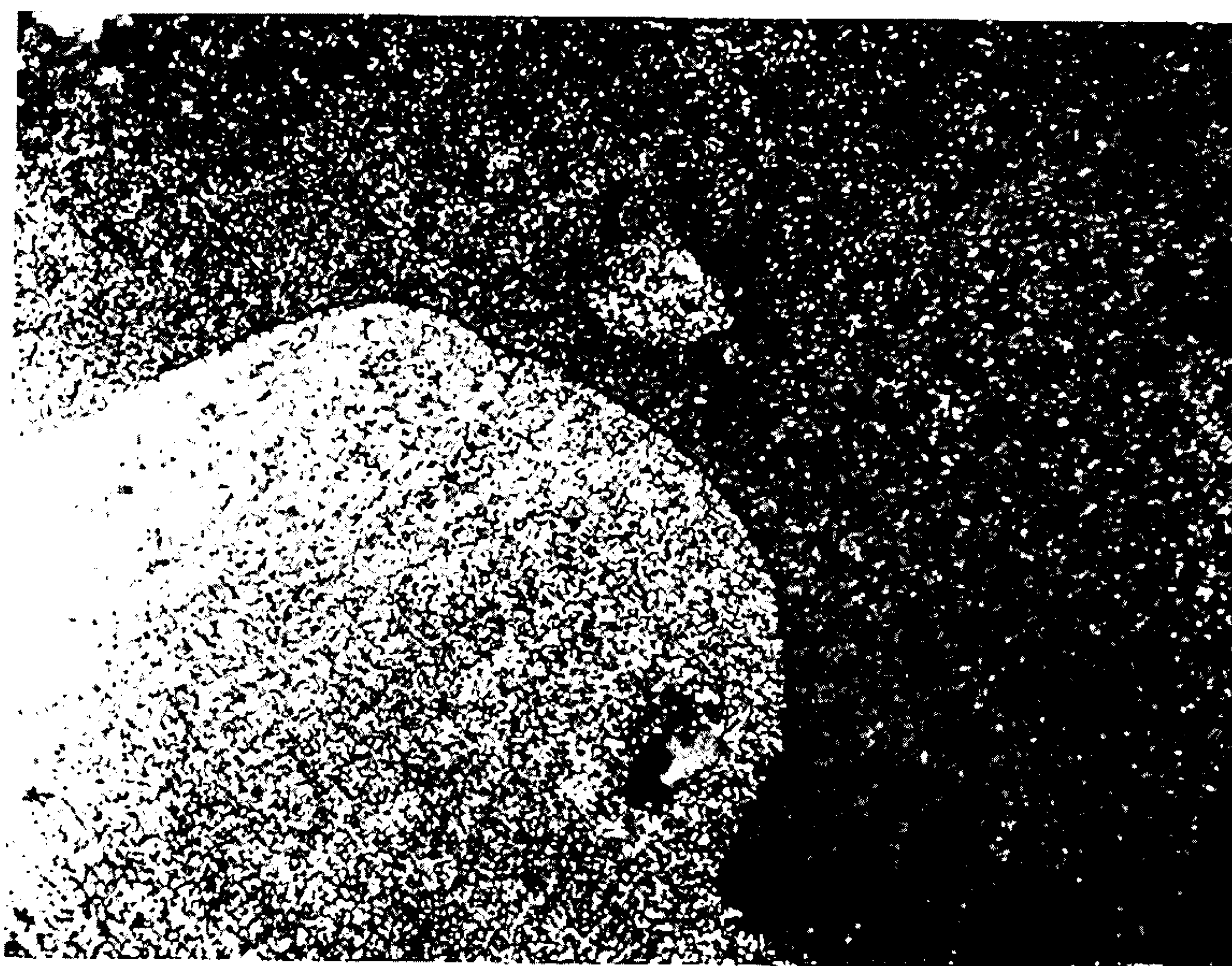


Fig. 2.

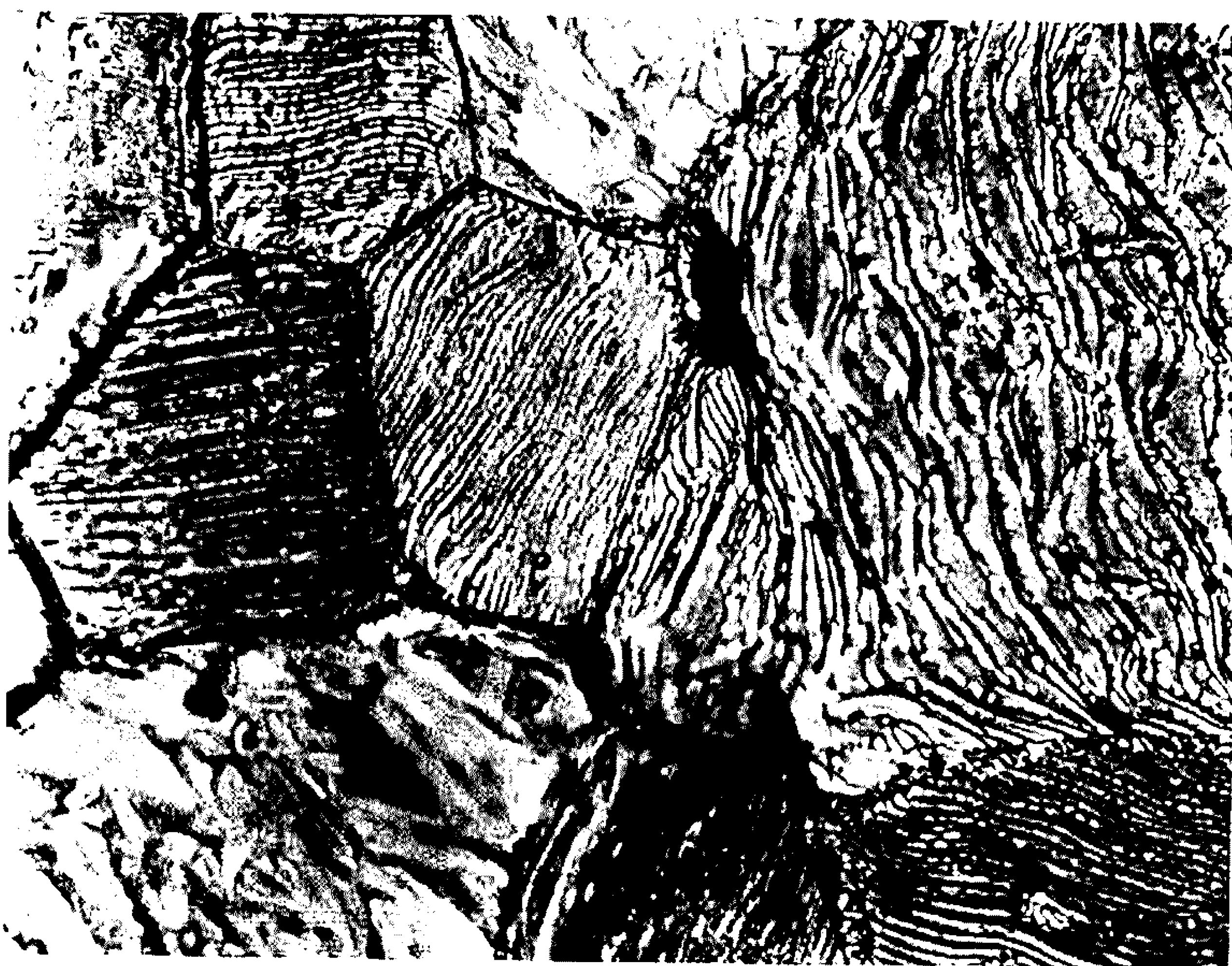


Fig. 3.

Fig. 2. — Surface d'une pellicule obtenue par réaction du chrome avec l'azote à 800°C pendant 24 h. La plage sombre correspond à la mince couche de Cr_2O_3 (épaisseur de l'ordre de 2 μ), la plage plus claire à la couche de Cr_2N sous-jacent (G × 800).

Fig. 3. — Surface d'une pellicule de Cr_2N obtenue par réaction du chrome avec l'azote à 1400°C pendant 5 h (G × 800).

conditions isothermes, à la loi parabolique : $(\Delta m)^2 = K_{N_2} t$, formule dans laquelle Δm (mg.cm^{-2}) est l'augmentation de poids rapportée à la surface initiale de l'échantillon, t, le temps et K_{N_2} la constante de nitruration. Ce gain de poids correspond presque exclusivement à l'azote incorporé dans la pellicule, car le poids de l'azote $\Delta m'$ dissous dans le métal résiduel (ainsi que celui de l'oxygène présent dans la pellicule) peut être considéré comme négligeable. En effet Buck et Watterhouse (9) ont montré que la

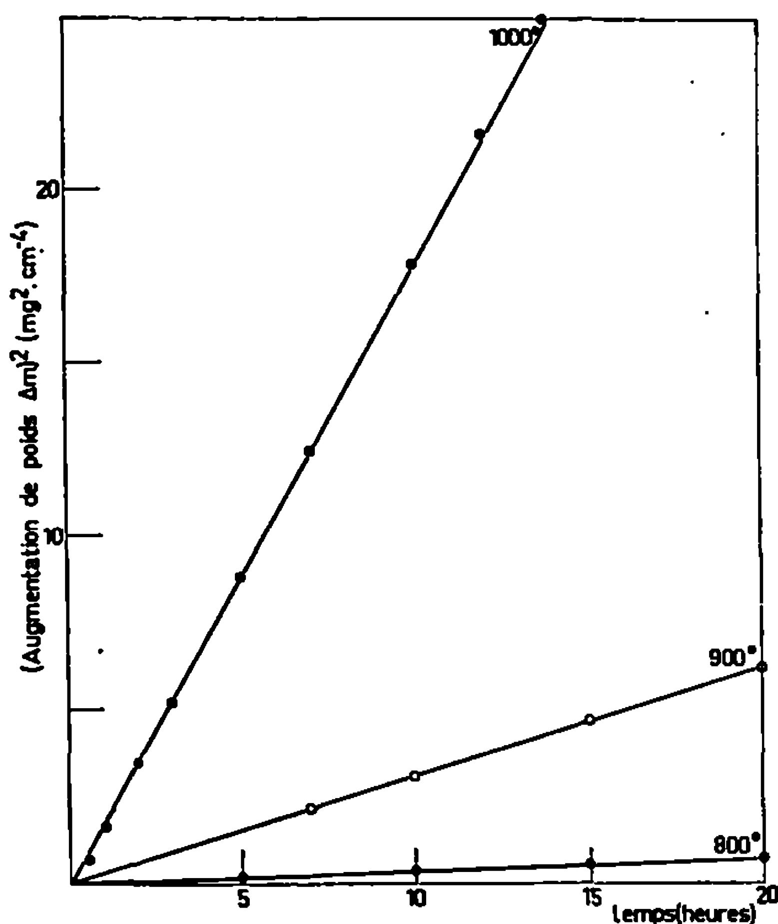


Fig. 4.

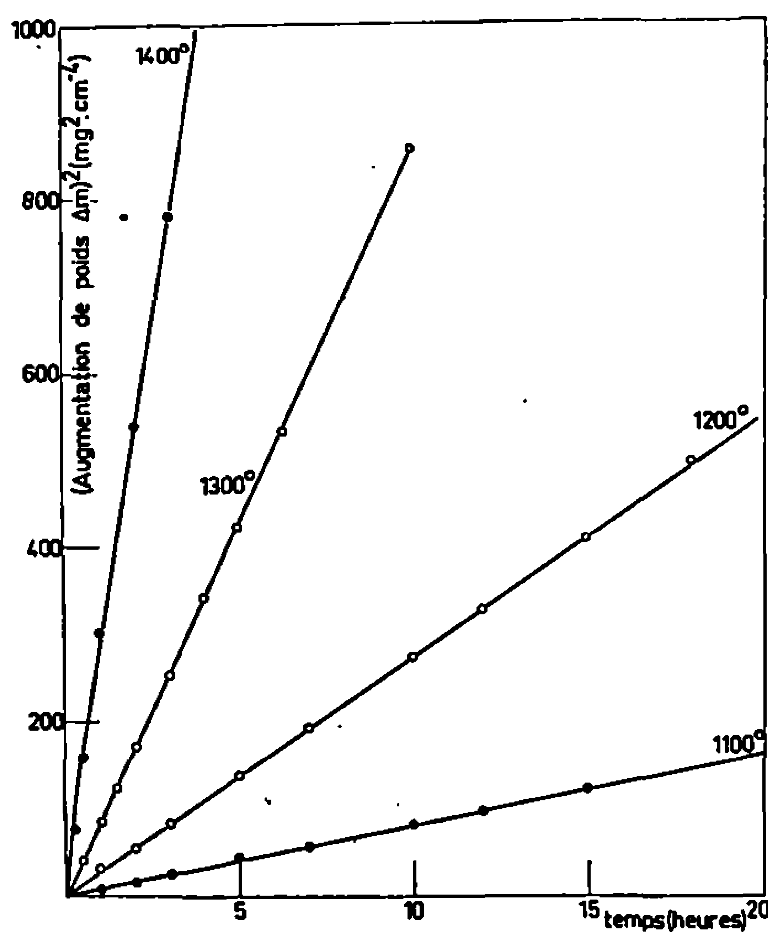


Fig. 5.

solubilité de l'azote dans le chrome s'élève depuis 0,02 % (en poids) à 800°C jusqu'à 0,27 % seulement à 1300°C, ce qui permet, compte tenu des épaisseurs des plaquettes utilisées, d'évaluer par excès $\Delta m'$ à 1 à 3 % de Δm suivant la température, alors que la dispersion des résultats sur Δm atteint ± 10 % dans l'intervalle 800-900°C et ± 5 % entre 900 et 1400°C.

Sur la figure 6, nous avons représenté la variation de la constante de nitruration K_{N_2} en fonction de l'inverse de la température absolue. Il en résulte que le processus de nitruration du chrome peut être caractérisé dans tout l'intervalle de température exploré par une seule énergie d'activation trouvée égale à 52,2 kcal/mole.

Puisque la nitruration isotherme du chrome obéit à une loi parabolique, on en déduit que la pellicule est protectrice et que l'étape limitante est la diffusion des ions ou atomes dans celle-ci. Nous avons déjà signalé que la pellicule comporte une très mince couche superficielle de Cr_2O_3 au-dessous

de 1200°C, qui disparaît par contre aux températures supérieures. Cependant même si la couche de Cr_2O_3 est continue, comme c'est le cas dans l'intervalle 800-1100°C, elle ne doit pas constituer un frein à la diffusion, car dans le cas contraire la courbe d'Arrhénius aurait dû présenter une brisure pour une température voisine de 1200°C, ce qui n'est pas le cas.

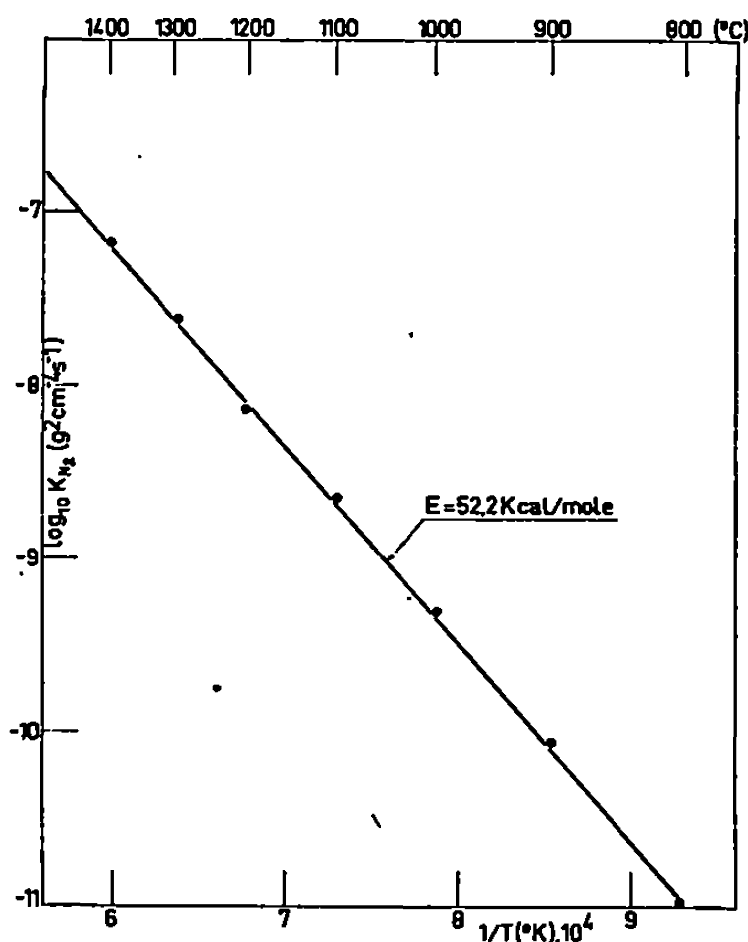


Fig. 6.

Nous admettons donc que l'étape déterminante est la diffusion dans la couche de Cr_2N.

Il reste à préciser si c'est le chrome ou l'azote qui y diffuse de façon prédominante. Le comportement des témoins inertes au cours de la nitruration du chrome, constitués par des inclusions de Cr_2O_3 dans le métal de départ comme dans nos essais, et également par des minces films d'or déposés à la surface des échantillons comme dans les expériences de Seybolt et Haman (6) tend à prouver que c'est bien l'azote.

(*) Séance du 6 janvier 1969.

(1) V. I. Arkharov, V. N. Konev et A. Z. Menshikov, *The Physics of Metals and Metallography*, 7, 1958, p. 58.

(2) V. I. Arkharov et L. M. Katanov, *Protection of Metals*, 2, 1966, p. 574.

(3) H. Zak, *Prace Inst. Hutniczych*, 14, 1962, p. 169.

(4) H. Zak, *Prace Inst. Hutniczych*, 14, 1962, p. 211.

(5) W. C. Hagel, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 56, 1963, p. 583.

(6) A. U. Seybolt et D. H. Haman, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1294.

(7) J. Paidassi, L. Cadiou et L. Berry, *Comptes rendus*, série C, 266, 1968, p. 413.

(8) J. Benard, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 61-83.

(9) R. H. Buck et R. B. Waterhouse, *J. Less-Common Metals*, 5, 1964, p. 36.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Département de Métallurgie,
Service de Chimie des Solides,
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des seconds coefficients viriels d'éthers aliphatiques.* Note (*) de M. **Jean-Louis Chevalier**, présentée par M. Georges Champetier.

Par mesure directe, nous avons déterminé les valeurs des seconds coefficients viriels des éthers éthylique, éthyl-*n*-propylique, di-*n*-propylique, di-isopropylique, éthyl-*n*-butylique et di-*n*-butylique entre 25 et 65°C. Les valeurs expérimentales sont en accord avec celles estimées par l'équation semi-empirique de Wohl à partir des constantes critiques.

Nous avons étudié successivement les éthers éthylique, éthyl-*n*-propylique, di-*n*-propylique, di-isopropylique, éthyl-*n*-butylique et di-*n*-butylique entre 25 et 65°C. En utilisant la pression et la température comme

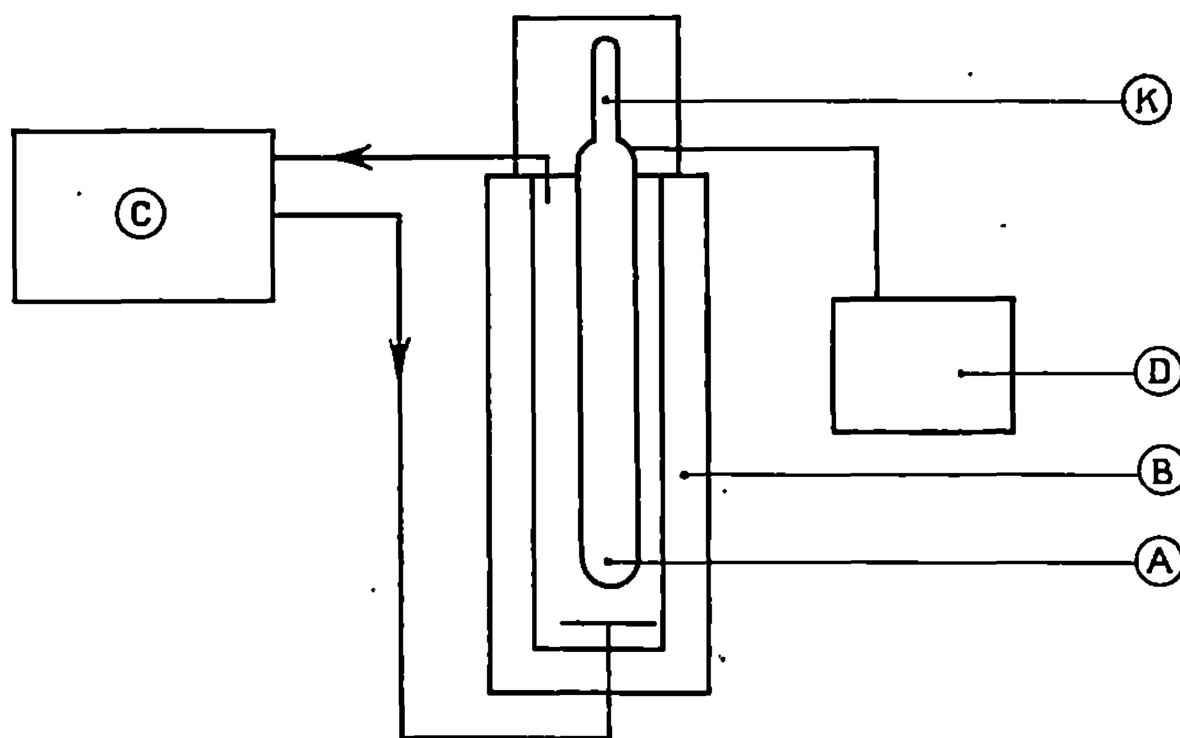


Fig. 1.

variables, l'équation d'état d'une mole d'un gaz réel développée suivant les coefficients viriels s'écrit

$$PV = RT + BP + C'P^2 + \ldots,$$

en opérant dans le domaine des faibles pressions, tous les termes au-delà du second sont négligeables.

Partie expérimentale. — Un schéma d'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure 1. Le tube A contenant le gaz à étudier est placé dans une enveloppe calorifugée B, dans laquelle la température est maintenue constante grâce à une circulation d'eau provenant d'un thermostat C, le sommet de A, extérieur à l'enceinte, est calorifugé par un bloc de polyuréthane.

Le composé étudié est dégazé par trois distillations sous vide par paroi froide, il est enfin recueilli dans une petite ampoule en verre mince que l'on scelle. Cette ampoule, contenant environ 10^{-2} mole d'éther, est placée dans le « casse-ampoule » en acier inoxydable K qui est fixé au sommet du tube A.

On réalise dans A, un vide statique stable, pression résiduelle inférieure à 10^{-3} mm de mercure. A l'aide du petit marteau L, on casse ensuite l'ampoule, l'éther vaporisé occupe alors tout le volume libre. Ce marteau porte à sa partie supérieure un noyau en fer doux doré M, qui permet sa manœuvre de l'extérieur de l'appareil grâce à une bobine.

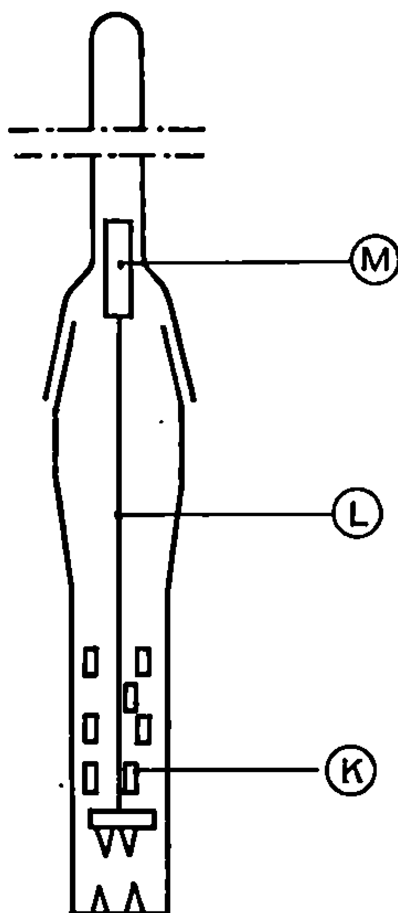


Fig. 2.

Après une période de stabilisation, 2 h environ, on mesure la température du bain thermostaté et la pression exercée par le gaz avec une jauge (D), type « Texas Instrument » qui utilise un tube de Bourdon en quartz comme élément de mesure. Le volume occupé par le gaz ne pouvant être déterminé directement, nous étalonnons notre dispositif avec un tiers corps, nous avons choisi le benzène car, après l'étude critique de Korvezee [1], les valeurs de son coefficient B sont connues avec une bonne précision. L'écart-type sur le volume ainsi déterminé est de 1 °/₀₀ de sa valeur absolue. La température étant connue à 0,1°C près et la pression à 10^{-2} mm de mercure près, le second coefficient viriel est déterminé à 100 cm³ près environ.

Fréquemment, faute de déterminations expérimentales, on est conduit à estimer les valeurs du coefficient B. Les deux relations les plus utilisées sont celles de Berthelot :

$$B_B = \frac{9}{128}\frac{RT_c}{P_c}\left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)$$

et de Wohl :

$$B_N = \frac{RT_c}{P_c}\left[0,197 - 0,012\frac{T}{T_c} - 0,4\frac{T_c}{T} - 0,146\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3,27}\right].$$

Dans le tableau suivant sont regroupées la valeur moyenne de nos mesures et les valeurs estimées :

T (°C).	$-B_{exp}$ (cm³).	$100\frac{B_{exp}B_B}{B}$.	$100\frac{B_{exp}B_W}{B}$.
	Éther éthylique.		
25	1 151	11,3	1,7
35	1 080	12,0	3,5
45	1 019	13,0	5,5
55	930	10,8	4,1
	Éther éthyl-n-propylique.		
25	1 571	8,7	—2,6
35	1 474	9,2	—1,9
45	1 388	10,0	0,1
55	1 295	9,8	—0,9
	Éther di-n-propylique.		
35	1 933	8,8	—5,1
45	1 765	6,7	—6,1
55	1 624	4,2	—6,6
	Éther di-isopropylique.		
35	1 823	9,4	—1,8
45	1 663	7,3	—2,8
55	1 531	5,8	—3,4
65	1 455	7,1	—1,0
	Éther éthyl-n-butylique.		
35	1 906	5,6	—5,5
45	1 772	5,1	—8,1
55	1 678	6,1	—5,6
	Éther di-n-butylique.		
65	2 650	12,8	—0,4

Pour l'éther éthylique nos mesures sont en accord avec celles de Stryjek et Kreglewski (²) et celles de Lambert et coll. (³).

Conclusion. — La formule de Wohl semble préférable à celle de Berthelot pour estimer les seconds coefficients viriels quoique donnant des valeurs systématiquement par défaut. On adopte habituellement, pour les gaz polaires, l'équation de Stockmayer pour décrire l'énergie potentielle intermoléculaire; la connaissance des valeurs du coefficient B

en fonction de la température permet le calcul des paramètres caractéristiques de cette équation. Les résultats que nous avons obtenus permettent d'étudier la variation de ces paramètres au sein d'une série de composés homologues.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) A. E. Korvezee, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 72, 1953, p. 483.
(2) R. Stryjek et A. Kreglewski, *Bull. Acad. Sc. Pol.*, XII, 3, 1965, p. 201.
(3) J. D. Lambert, G. A. H. Roberts, J. S. Rowlinson et W. J. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 196, 1949, p. 113.

(*Laboratoire de Chimie industrielle,*
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

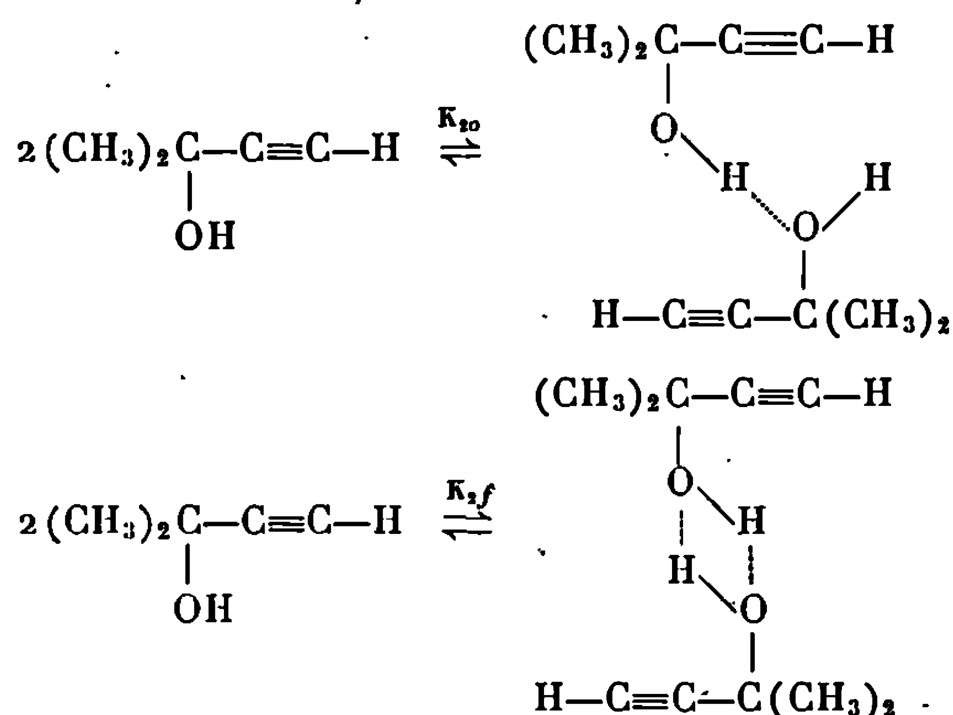
CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination par spectroscopie infrarouge de constantes d'équilibre d'autoassociation de molécules renfermant deux groupements « donneurs » et deux sites « accepteurs » de protons. Cas des éthynyls carbinols.* Note (*) de M[lle] **Michelle Cabanetos** et M. **Bruno Wojtkowiak** présentée par M. Georges Champetier.

La méthode de détermination de constantes d'autoassociation établie par l'un d'entre nous (1) est étendue au cas de la dimérisation d'alcools acétyléniques $(CH_3)_2C(OR)—C\equiv CR'$ (R et R' = H ou CH_3) en solution très diluée dans un solvant apolaire.

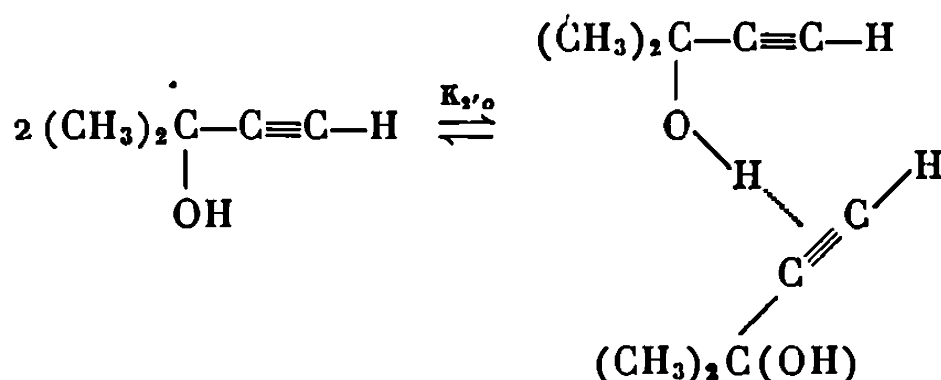
1. R ET R' = H. — La présence dans la molécule de deux sites donneurs et deux sites accepteurs de protons permet d'attribuer aux dimères diverses structures.

Soient K_{io} et K_{if} les constantes d'équilibre de formation des dimères M_i ouverts et fermés.

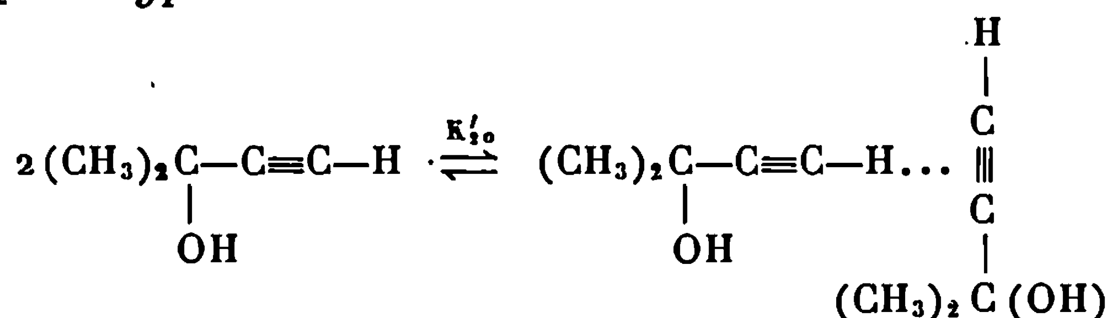
Dimères M_2 *du type* O—H...O *ouverts et fermés :*



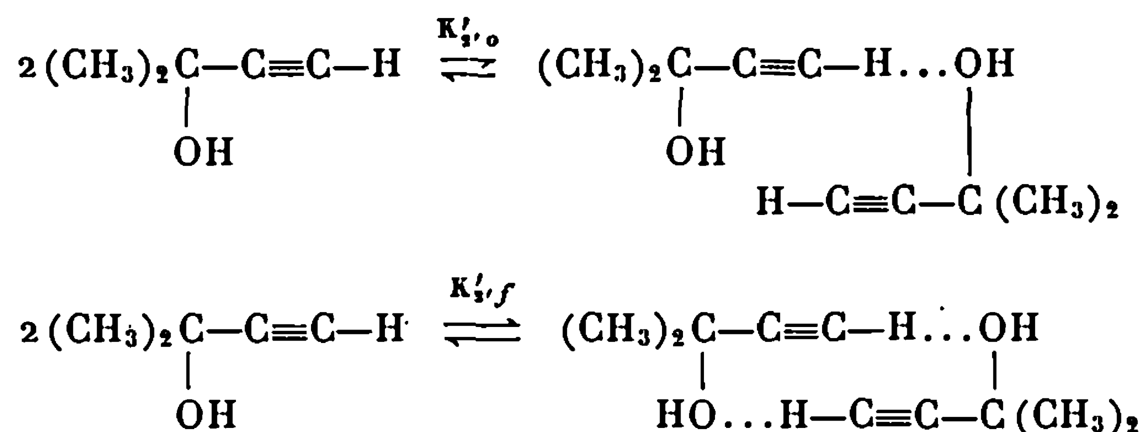
Dimères $M_{2'}$ *du type* O—H...π *ouverts :*



Dimères M'_2 *du type* ≡C—H...π *ouverts :*



Dimères $M'_{2'}$, *du type* $\equiv C-H\ldots O$ *ouverts et fermés ;*



La formation des dimères M_2 et $M_{2'}$ d'une part, M'_2 et $M'_{2'}$ d'autre part perturbe les vibrateurs ν_{OH} et $\nu_{\equiv C-H}$ respectivement.

Étude du vibrateur ν_{OH} *libre.* — Soient : C_t et C_l les concentrations molaires totales en donneur et en vibrateur ν_{OH} libre; C, $C_{2'o}$, C_{2o} et C_{2f} les concentrations en monomères, dimères $M_{2'}$ ouverts, dimères M_2 ouverts et fermés; $A_l(\nu_{OH})$ l'absorbance due au vibrateur OH libre mesurée à la fréquence ν_{OH}; $\varepsilon_l(\nu_{OH})$ le coefficient molaire d'extinction correspondant au vibrateur OH libre; d l'épaisseur en centimètres de la cuve de mesure.

$$C_t = C + 2C_{2o} + 2C_{2f} + 2C_{2'o} = C + 2(K_{2o} + K_{2f} + K_{2'o})C^2,$$
$$C_l = C + C_{2o} + C_{2'o} = C + (K_{2o} + K_{2'o})C^2.$$

L'inversion de la série exprimant C_t en fonction de C donne

$$C = C_t - 2(K_{2o} + K_{2f} + K_{2'o})C_t^2 + \ldots,$$

d'où

$$C_l \equiv C_t - (K_{2o} + 2K_{2f} + K_{2'o})C_t^2 + \ldots.$$

D'autre part $A_l(\nu_{OH}) = \varepsilon_l(\nu_{OH})\, C_l d$, d'où

$$\frac{A_l(\nu_{OH})}{C_t d} = \varepsilon_l(\nu_{OH})\,[1 - (K_{2o} + 2K_{2f} + K_{2'o})C_t]. \tag{1}$$

Étude du vibrateur $\nu_{\equiv CH}$ *libre.* — Un raisonnement analogue au précédent conduit à l'expression

$$\frac{A_l(\nu_{\equiv C-H})}{C_t d} = \varepsilon_l(\nu_{\equiv C-H})\,[1 - (K'_{2o} + K'_{2'o} + 2K'_{2'f})\,C_t]. \tag{2}$$

Les relations (1) et (2) tout à fait générales se simplifient si l'un ou l'autre des différents types de dimères est absent; la constante d'équilibre de formation de ce dimère étant alors posée égale à zéro.

2. R ou $R'=CH_3$. — Si l'un des deux sites « acides » de la molécule est substitué par un radical la détermination des constantes d'autoassociation se ramène à l'étude d'un seul vibrateur libre $\nu_{\equiv CH}$ ou ν_{OH}.

Cas de $(CH_3)_2C(OR)-C\equiv C-H$. — Seuls les dimères du type M'_2 et $M'_{2'}$ sont à envisager. On utilise alors l'expression (2).

Cas de $(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-R'$. — La formation des dimères M_2 et $M_{2'}$ nécessite l'étude du vibrateur ν_{OH} libre en utilisant la relation (1).

Conclusion. — La méthode spectroscopique proposée fournit seulement une somme des différentes constantes de dimérisation mais ne permet pas de connaître leurs valeurs respectives.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5383.

(Laboratoire de Spectrochimie moléculaire de la Faculté des Sciences de Nantes, 38, boulevard Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la résonance magnétique nucléaire du deuton dans le dideutériure de lanthane vers les basses températures.* Note (*) de Mme **Hélène Barrère**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude approfondie de la résonance du deuton dans la phase LaD_2 d'un échantillon $LaD_{1,40}$ a permis, par comparaison avec l'étude antérieure de l'échantillon $LaD_{1,85}$, de déceler des différences, entre ces deux compositions, dans les largeurs et seconds moments des raies, de —185 à 25°C. Les écarts avec la valeur théorique du second moment s'expliquent par une faible interaction quadrupolaire, due à la présence d'imperfections dans le réseau des dideutériures : le calcul de q et de e^2qQ/h, pour les deux échantillons est compatible avec l'hypothèse précédente. Les temps T_1 mesurés à température ambiante sont cohérents avec ceux attendus d'un processus de relaxation par diffusion de spin à partir des impuretés paramagnétiques.

L'étude de la phase dideutériure de deux échantillons de composition globale $LaD_{1,40}$ et $LaD_{1,85}$, par résonance magnétique nucléaire du deuton, a été poursuivie suivant les méthodes décrites antérieurement (1). On observe entre —185 et 25°C une largeur de raie constante : 3,78 ± 0,13 Gs et 3,57 ± 0,10 Gs (erreurs quadratiques moyennes), pour $LaD_{1,40}$ et $LaD_{1,85}$ respectivement. Pour ce réseau rigide, le second moment des raies de résonance entre —185 et 25°C est de ce fait constant : 1,93 ± 0,25 Gs² pour $LaD_{1,40}$ et 2,26 ± 0,35 Gs² pour $LaD_{1,85}$ (l'erreur étant le plus grand écart avec la valeur moyenne, l'erreur sur chaque point correspondant à une température donnée étant l'erreur quadratique moyenne). La figure illustre ces résultats : la valeur théorique du second moment est calculée à partir de la formule de Van Vleck, pour le deutériure de formule LaD_2, les atomes de deutérium, fixes, occupant toutes les positions tétraédriques de la structure cubique à faces centrées du lanthane (1).

Les mesures de la largeur de raie du deuton à température ambiante dans $LaD_{1,85}$ à 8 MHz et 4 MHz n'ont présenté aucune variation : on peut considérer une faible interaction quadrupolaire du 1er ordre pour expliquer les écarts avec la valeur théorique du second moment. Dans le cas présent, il faut admettre que l'interaction quadrupolaire est une fraction de l'interaction dipolaire, qui conduit à un élargissement de la raie sans décomposition. On peut évaluer une limite supérieure pour le gradient de champ électrique q vu par le deuton, le long de la direction du champ magnétique appliqué. La largeur de raie observée est inférieure à la largeur de l'intervalle séparant les deux pics de la raie d'absorption qui résulterait d'une décomposition quadrupolaire. Ainsi pour $LaD_{1,40}$,

$$\frac{3}{4}\frac{e^2qQ}{h} < 2\,476 \text{ c/s}, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad q < 34.10^{21} \text{ cm}^{-3}.$$

Bersohn (2) a montré que, dans le cas d'interactions électriques faibles, comparables aux interactions magnétiques dipolaires, l'expression du second

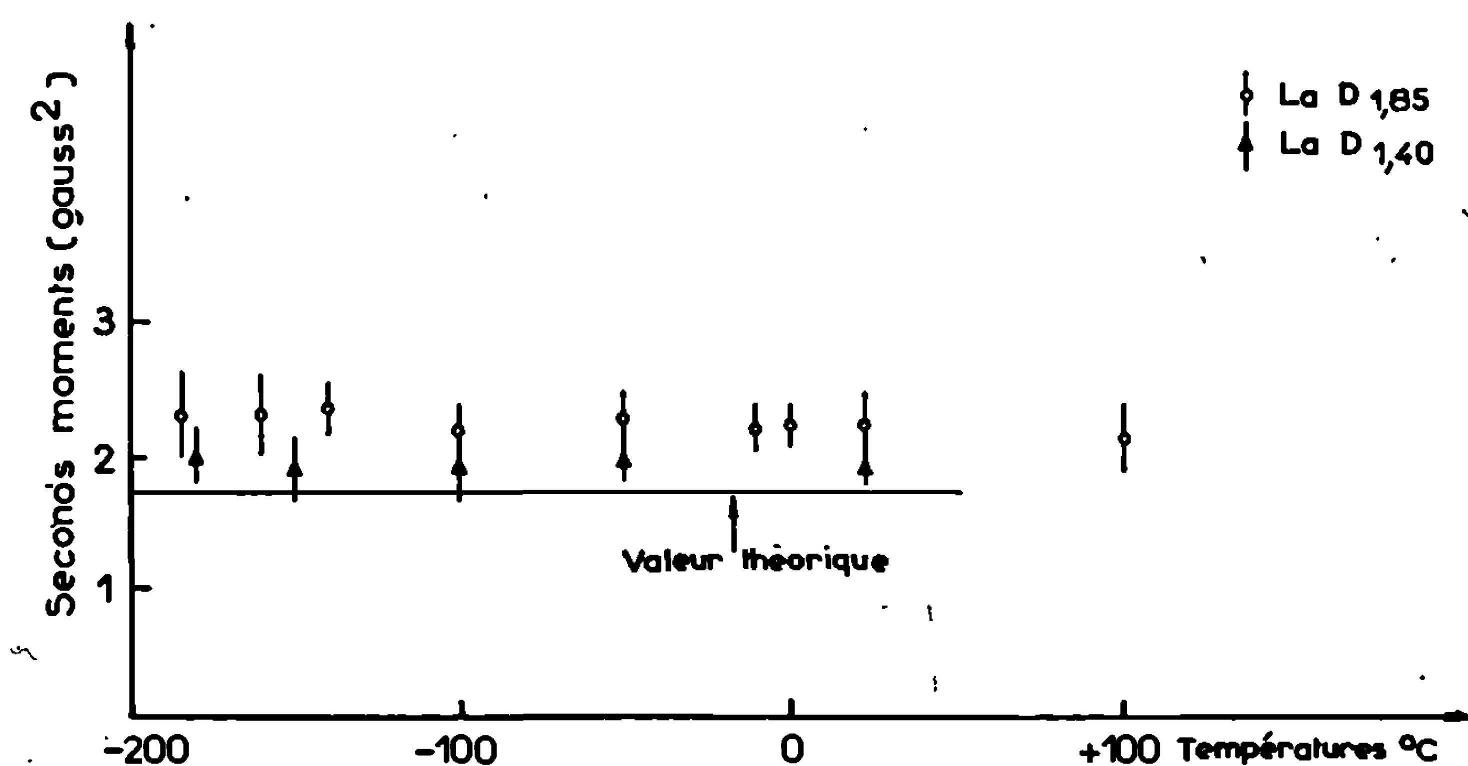
moment de la raie est obtenue en ajoutant au terme d'interaction dipolaire de Van Vleck un terme d'interaction quadrupolaire

$$\overline{\Delta\nu^2} = \overline{\Delta\nu^2_{\text{dip}}} + \overline{\Delta\nu^2_{\text{quad}}}.$$

Dans le cas d'une poudre et pour un champ électrique de symétrie cubique, Averbuch et coll. [3] donnent l'expression :

$$\overline{\Delta\nu^2_{\text{quad}}} = \frac{9e^2 Q^2 \left(\dfrac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)^2}{20\, I^2 (2I-1)^2 h^2}\left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right],$$

$\overline{\Delta\nu^2_{\text{quad}}}$ est pris égal à l'écart entre les valeurs expérimentale et théorique des seconds moments. De l'expression ci-dessus, où $I = 1$,



Seconds moments des raies de résonance en fonction de la température

$Q = 2{,}77.10^{-27}\text{cm}^2$, on tire q puisque $eq \equiv \partial^2 V/\partial z^2$. Le tableau I montre les résultats obtenus ainsi que les valeurs de la constante de couplage quadrupolaire $e^2 q Q/h$.

TABLEAU I.

	$\overline{\Delta H^2_{\text{quad}}}$ (Gs²).	q (cm⁻³).	$\dfrac{e^2 qQ}{h}$ (kc).
$LaD_{1,40}$	0,23	$4{,}3.10^{21}$	0,41
$LaD_{1,85}$	0,56	$6{,}7.10^{21}$	0,65

La valeur de la constante de couplage quadrupolaire est le 1/6 de la largeur de raie pour $LaD_{1,40}$ et le 1/5 pour $LaD_{1,85}$. Les valeurs trouvées pour q peuvent être rapprochées de celle obtenue par Rowland [4], lors de l'étude de la résonance de l'aluminium en solution solide contenant du zinc comme soluté, pour le gradient de champ électrique causé par une distribution

au hasard d'impuretés de zinc aux nœuds du réseau d'aluminium. Cet auteur montre que les noyaux pour lesquels $q < 6.10^{21}\,\text{cm}^{-3}$ contribuent à l'intensité des satellites, c'est-à-dire à élargir la raie d'absorption : des gradients de champ de cet ordre sont obtenus avec des concentrations en impuretés inférieures à 4 at. Zn %. Il précise que le nombre de noyaux affectés par les gradients causés par une impureté est proportionnel à la différence des rayons des atomes d'impureté et de solvant, et souligne le rôle des impuretés, même à faible concentration, dans le blocage des dislocations durant le travail à froid des échantillons : une concentration de 0,64 at. Mg % étant suffisante pour entraîner une interaction quadrupolaire du deuxième ordre.

Dans le domaine de température étudié, les atomes de deutérium de la phase cubique LaD_2 sont fixes dans les sites tétraédriques du réseau c. f. c. du lanthane et toute interaction quadrupolaire résulte de la destruction locale, c'est-à-dire à l'échelle atomique, de la symétrie cubique du gradient de champ électrique, par les imperfections du réseau cristallin. Le lanthane d'origine contient les impuretés suivantes :

TABLEAU II.

Provenance du métal.	Mackay Inc. Pureté 99,9 %.	Johnson Matthey Co. Pureté 99,98 %.
Impuretés	Fe < 0,1 % < 0,25 at. Fe %	Fe 30.10⁻⁶
		Si 10
		Ag 4
		Cu 3
		Ca 2
		Mg 1
		Pr < 50
		Ge < 30
		Nd < 50
Échantillons	$LaD_{1,85}$	$LaD_{1,40}$

Ces impuretés sont en partie responsables des valeurs de q obtenues, celles-ci pouvant également résulter de dislocations non éliminées par recuit ou introduites durant le broyage final des échantillons ou d'imperfections ponctuelles (lacunes, interstitiels). Le résultat du calcul de q fait ressortir que $LaD_{1,85}$ a un degré de perfection moindre que $LaD_{1,40}$.

Il est connu (⁵) que dans la gamme des températures inférieures à la température ambiante les protons de la phase dihydrure sont relaxés sous l'effet des impuretés paramagnétiques par le mécanisme de diffusion de spin. L'espacement des voisins identiques est le même pour les protons et les deutons et le processus de diffusion de spin met en jeu des probabilités de renversements mutuels des spins et d'échanges d'énergie avec les ions paramagnétiques qui sont proportionnelles au carré des rapports gyro-

magnétiques, ceci pour une même concentration et une même distribution au hasard des impuretés :

$$\frac{T_1(D)}{T_1(H)} \sim \frac{\gamma_H^2}{\gamma_D^2} \sim 43.$$

En supposant que la relaxation se fait seulement par le mécanisme de diffusion de spin à partir des impuretés on peut calculer un ordre de grandeur de la valeur de $T_1(D)$ dans les dideutériures. En prenant les valeurs de $T_1(H)$ à température ambiante, à 7 MHz, rapportées par Schreiber et Cotts ([5]) pour $LaH_{1,40}$ qui a la concentration en impuretés la plus basse de tous leurs échantillons (250 ms), et pour $LaH_{1,64}$ qui a la concentration en impuretés la plus élevée (15 ms), on obtient, en utilisant l'expression ci-dessus, pour limites supérieure et inférieure de $T_1(D)$ dans la phase dideutérieure : 11 s et 645 ms. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs mesurées antérieurement ([1]) de 350 ms pour $LaD_{1,85}$ et 700 ms pour $LaD_{1,40}$. Il ressort que $LaD_{1,85}$ contient plus d'impuretés paramagnétiques (centres F, fer, terres rares, etc.) que $LaD_{1,40}$, en accord avec l'analyse du lanthane d'origine et avec le résultat du calcul des gradients de champs électriques.

(*) Séance du 17 février 1969.

([1]) H. Barrère, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1731. Une erreur de typographie à la 2e ligne de la page 1733 doit être corrigée comme suit : *lire* 7,18 Gs^2 à la place de 7,8 Gs^2.
([2]) R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 20, n° 10, 1952, p. 1505.
([3]) P. Averbuch, F. De Bergevin et W. Müller-Warmuth, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2315.
([4]) T. J. Rowland, *Acta Metallurgica*, 3, 1955, p. 74.
([5]) D. S. Schreiber et R. M. Cotts, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 1118.

(C. N. R. S., Équipe de Recherche de Physicochimie isotopique, Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.),

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation des deux vibrations circulaires se propageant dans un cristal-liquide cholestérique.* Note (*) de MM. **Pierre Chatelain** et **Jean-Claude Martin**, présentée par M. Jean Wyart.

A l'aide d'un prisme de cristal-liquide cholestérique, nous avons séparé les deux vibrations circulaires se propageant dans le milieu suivant l'axe d'isotropie hélicoïdal. Nous avons ainsi pu mesurer les deux indices correspondants pour différentes températures et longueurs d'onde et en déduire les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique.

Le cristal-liquide cholestérique que nous avons étudié est un mélange titrant en poids 5/100 de benzoate de cholestérol dans du para-azoxyanisole. Il présente un fort pouvoir rotatoire dans la direction de l'axe hélicoïdal que P. Chatelain et M. Brunet [1] ont déjà mesuré par une méthode directe. Ce pouvoir rotatoire est compris entre 10 000 et 100 000°/mm, variant avec la température de la préparation et la longueur d'onde. A un tel pouvoir rotatoire correspond une grande biréfringence circulaire, elle doit être plusieurs milliers de fois supérieure à celle du quartz, c'est-à-dire de l'ordre de 0,01 à 0,1. Nous avons donc pensé qu'il devait être possible, par la méthode du prisme, de séparer les deux vibrations circulaires se propageant dans le milieu. Toutefois les difficultés pour obtenir une plage monocristal-liquide suffisamment grande avec l'axe hélicoïdal sensiblement perpendiculaire au plan bissecteur du prisme, nous ont obligés à choisir un angle de prisme très petit (voisin de 6°), ce qui diminue la précision des mesures, mais permet tout de même de donner la troisième décimale à une unité près.

Résultats. — La méthode employée est identique à celle décrite par P. Chatelain et M. Germain [2] pour la mesure des indices de mélange de *p*-azoxyanisole et de *p*-azoxyphénétole. La cuve prismatique est enfermée dans un four, et le tout placé sur la platine d'un goniomètre. Les mesures sont faites par la méthode du minimum de déviation.

On observe deux spectres nettement séparés, l'un d'eux, le moins dévié, étant éteint par interposition d'un analyseur circulaire droit, l'autre par un analyseur circulaire gauche. En conséquence le spectre le moins dévié correspond à la vibration circulaire gauche, et on a $n_g < n_d$; le corps étudié est donc doué de pouvoir rotatoire gauche. A titre d'exemple nous donnons dans le tableau I les déviations mesurées pour les vibrations circulaires droites (D) et gauches (G). L'angle du prisme était de 6°8′15″, et la température de la préparation 125°.

Tableau I.

λ(Å)	6 438.	5 461.	5 086.	4 800.
D	4°17′30″	4°35′	4°48′30″	5° 3′45″
G	3 55 30	4 3 45	4 9 15	4 15 15

Ces mesures permettent de constater que les spectres correspondant aux deux vibrations circulaires ne se chevauchent pas, et que pour la longueur d'onde 6 438 Å, alors que le pouvoir rotatoire spécifique est encore relativement peu élevé [de l'ordre de 16 000°/mm ([1])], les deux vibrations sont séparées par un angle de 22′.

Le tableau II donne les indices n_d et n_g des deux vibrations pour diverses longueurs d'onde et températures.

TABLEAU II.

λ(Å)		6 438.	5 890.	5 461.	5 086.	4 916.	4 800.
130°	n_d	1,679	1,700	1,727	1,758	1,778	1,795
	n_g	1,638	1,648	1,659	1,674	1,684	1,690
125°	n_d	1,696	1,716	1,745	1,778	1,800	1,819
	n_g	1,638	1,648	1,659	1,674	1,683	1,690
120°	n_d	1,708	1,731	1,760	1,795	1,817	1,838
	n_g	1,638	1,648	1,659	1,674	1,683	1,690
115°	n_d	1,718	1,742	1,773	1,809	1,832	1,853
	n_g	1,640	1,649	1,660	1,675	1,684	1,690
110°	n_d	1,727	1,753	1,783	1,820	1,845	1,866
	n_g	1,642	1,651	1,661	1,675	1,684	1,690
105°	n_d	1,735	1,762	1,792	1,829	1,856	1,877
	n_g	1,645	1,653	1,662	1,675	1,684	1,690

Remarquons, d'une part que *l'indice le plus petit* (n_g) *est pratiquement indépendant de la température,* et *varie peu avec la longueur d'onde,* alors que l'autre indice varie beaucoup plus en fonction de ces mêmes paramètres; et d'autre part, que la biréfringence est très élevée (comprise entre 0,04 et 0,2), ce que laisse prévoir le fort pouvoir rotatoire.

Pouvoir rotatoire. — Il a été calculé par la formule classique :

$$\rho = \frac{180}{\lambda}(n_d - n_g).$$

Le tableau III donne les pouvoirs rotatoires spécifiques en degrés par millimètre ainsi calculés.

TABLEAU III.

λ(Å)	6 438.	5 890.	5 461.	5 086.	4 916.	4 800.
130°	11 500	15 900	22 400	29 700	34 400	39 400
125	16 200	20 800	28 300	36 800	43 000	48 500
120	19 500	25 500	33 500	43 000	49 000	55 500
115	22 000	28 500	37 200	47 500	54 000	61 000
110	23 800	31 200	40 000	51 500	59 000	66 000
105	25 000	33 300	42 800	54 000	63 000	70 000

Nous avons vu que les mesures nous permettaient de connaître les indices des vibrations circulaires à une unité de la troisième décimale près. Ceci entraîne une erreur relative sur le pouvoir rotatoire au maximum

égale à 5 %. Les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique ainsi obtenues encadrent celles mesurées directement (1) : rappelons, par exemple, qu'à 120° les valeurs trouvées, pour ces mêmes longueurs d'onde, sont respectivement :

18 800 24 700 32 100 42 500 49 200 55 200.

Les écarts relatifs entre les deux séries de résultats sont généralement inférieurs à 5 %. Il y a donc bon accord, aux erreurs de mesures près, entre les deux méthodes.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) P. CHATELAIN et M. BRUNET-GERMAIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 205.

(2) P. CHATELAIN et M. GERMAIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 127.

*(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,* 34-*Montpellier,
Hérault.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur l'intervention de phénomènes de solvatation dans l'application des fonctions d'acidité comme critère d'un mécanisme réactionnel.* Note (*) de M. CONSTANTIN GEORGOULIS, Mmes JANY PATAILLOT, MICHÈLE VIAL et M. JEAN-MARC VALÉRY, transmise par M. Henri Normant.

La représentation $\log K = f(H_m)$ appliquée à la décomposition du chloroforme par des solutions alcooliques de méthylates alcalins a révélé une particularité pouvant être rattachée à des phénomènes de solvatation; leur incidence sur la nature des produits formés a été qualitativement et quantitativement vérifiée. Un schéma réactionnel cohérent est proposé.

Divers auteurs [(1), (2)], intéressés par les applications cinétiques des fonctions d'acidité, se sont penchés sur le rôle des molécules du solvant dans le passage de la base ou de l'acide conjugués à l'état de transition en milieu, soit acide, soit basique.

Un calcul détaillé a montré (3) que, dans les milieux alcooliques fortement alcalins, il fallait prévoir pour la représentation $\log K = f(H_m)$ un terme faisant intervenir l'activité de l'alcool et un coefficient numérique x traduisant la différence du nombre des molécules solvatant les diverses entités réagissantes. Ce calcul a abouti à la relation

$$\log K = \log K_0 + H_m + x \log a_{ROH} + \log \frac{\gamma_s}{\gamma^{\neq}} \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} \quad (1)$$

qui permet de déterminer graphiquement la valeur de x conduisant à une pente égale à l'unité de la droite $\log K = f(H_m)$.

Dans un travail antérieur (4), nous avions étudié la décomposition alcaline du chloroforme en milieu méthanolique, les bases utilisées étant CH_3ONa et CH_3OLi.

Nous avons étendu nos mesures aux solutions de CH_3OK et nous avons élargi le domaine des concentrations en méthylates pratiquement jusqu'à la limite de leur solubilité (5,32 M pour CH_3ONa, et 4,58 M pour CH_3OK).

Les pentes des droites $\log K = f(H_m)$ sont pour les faibles et moyennes concentrations toutes inférieures à 1 ($m_{Li} = 0{,}660$, $m_{Na} = 0{,}652$ et $m_K = 0{,}765$, et les valeurs de x correspondantes sont respectivement 3 ou 4, 3 et 3.

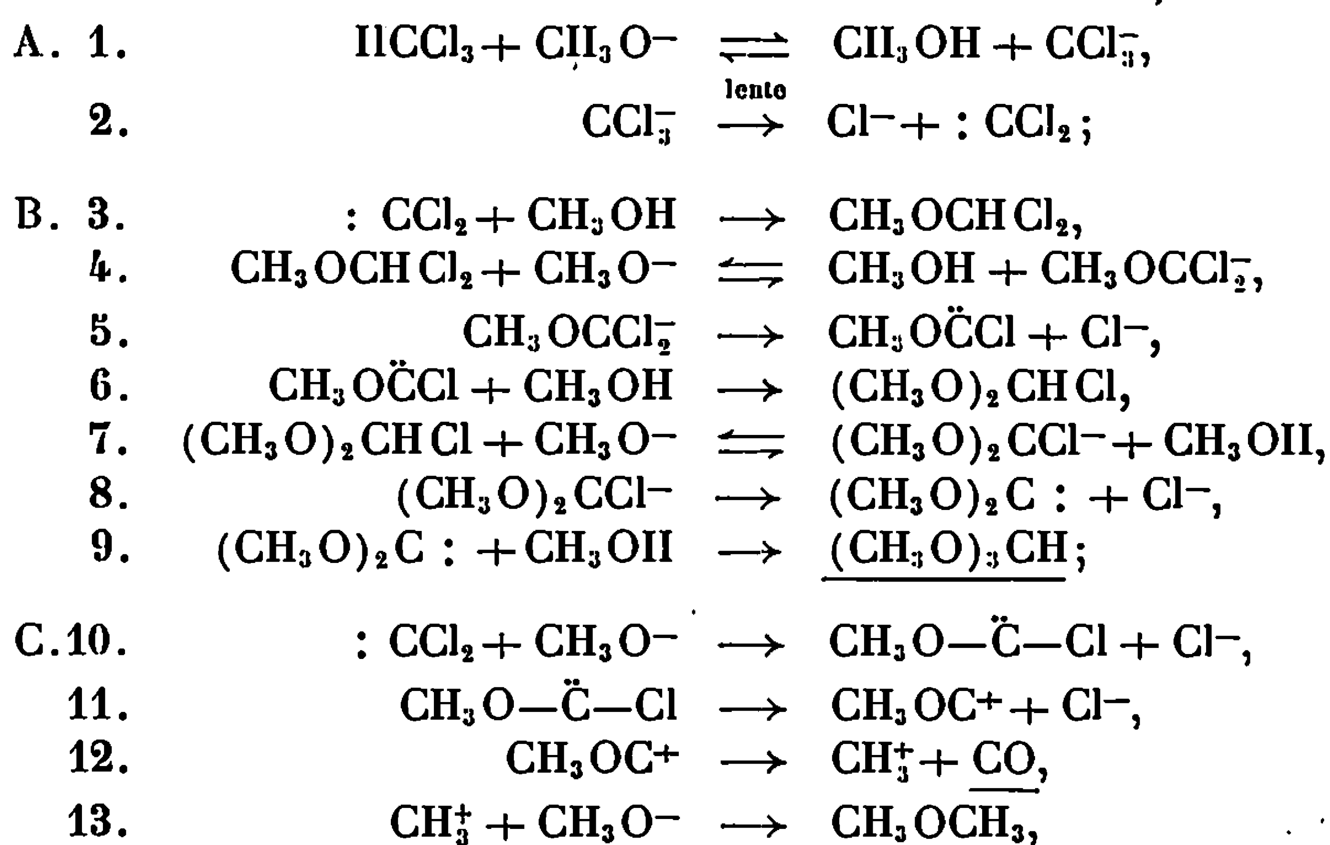
Mais, fait remarquable, dans les milieux très concentrés, tant avec CH_3ONa qu'avec CH_3OK, on observe un point anguleux respectivement à $H_m = 19{,}7$ ($\simeq 3{,}4$ M) et $H_m = 19{,}58$ ($\simeq 2{,}67$ M) et au-delà de ce point la pente de la droite $\log K = f(H_m)$ devient très voisine de l'unitè ($m_{Na} = 0{,}970$, $m_K = 1{,}077$).

Si l'on se reporte à la relation (I), on voit que ce changement de pente pourrait s'expliquer par l'annulation du terme $x \log a_{CH_3OH}$.

Comme l'activité du méthanol est différente de 1, il faudrait que le coefficient x soit égal à zéro. Cela impliquerait qu'aux très fortes concentrations, le solvant libre n'existerait pour ainsi dire plus et que les diverses entités réagissantes subiraient un nivellement de leur cortège de solvats, le coefficient x traduisant leurs différences de solvatation devenant ainsi nul.

Nous avons cherché si l'absence de solvant libre pourrait avoir, dans ces conditions, une influence sur la nature des produits formés au cours de la réaction.

Les voies réactionnelles possibles et compatibles avec nos mesures cinétiques sont les suivantes :



A. 1.	$HCCl_3 + CH_3O^-$	$\rightleftharpoons$	$CH_3OH + CCl_3^-$,
2.	CCl_3^-	$\xrightarrow{\text{lente}}$	$Cl^- + :CCl_2$;
B. 3.	$:CCl_2 + CH_3OH$	$\rightarrow$	CH_3OCHCl_2,
4.	$CH_3OCHCl_2 + CH_3O^-$	$\leftrightarrows$	$CH_3OH + CH_3OCCl_2^-$,
5.	$CH_3OCCl_2^-$	$\rightarrow$	$CH_3O\ddot{C}Cl + Cl^-$,
6.	$CH_3O\ddot{C}Cl + CH_3OH$	$\rightarrow$	$(CH_3O)_2CHCl$,
7.	$(CH_3O)_2CHCl + CH_3O^-$	$\leftrightarrows$	$(CH_3O)_2CCl^- + CH_3OH$,
8.	$(CH_3O)_2CCl^-$	$\rightarrow$	$(CH_3O)_2C: + Cl^-$,
9.	$(CH_3O)_2C: + CH_3OH$	$\rightarrow$	$\underline{(CH_3O)_3CH}$;
C. 10.	$:CCl_2 + CH_3O^-$	$\rightarrow$	$CH_3O-\ddot{C}-Cl + Cl^-$,
11.	$CH_3O-\ddot{C}-Cl$	$\rightarrow$	$CH_3OC^+ + Cl^-$,
12.	CH_3OC^+	$\rightarrow$	$CH_3^+ + \underline{CO}$,
13.	$CH_3^+ + CH_3O^-$	$\rightarrow$	$\underline{CH_3OCH_3}$,

Le groupe A forme le dichlorocarbène mais ensuite deux voies sont ouvertes. La première, groupe B, conduit par étapes successives et réactions avec le méthanol et l'ion méthoxy à la formation de l'orthoformiate de méthyle. La deuxième voie, groupe C, implique l'action exclusive de l'alcoolate pour aboutir suivant un schéma analogue à celui observé pour les alcools supérieurs (5) à la formation d'éther diméthylique et d'oxyde de carbone. Ainsi, le groupe B devrait être relativement favorisé avant le point anguleux des courbes $\log K = f(H_m)$ et le groupe C après ce point.

Nous avons tout d'abord mis en évidence, qualitativement, la présence effective des produits finaux prévus par les réactions B.9, C.12 et C.13, l'orthoformiate de méthyle par chromatographie en phase gazeuse, l'oxyde de carbone et l'éther diméthylique par spectroscopie infrarouge.

Ensuite les mesures quantitatives ont porté sur les rendements en $HC(OCH_3)_3$ en fonction de la concentration en méthylates alcalins.

L'action du chloroforme sur CH_3ONa ou CH_3OK pratiquement cristallisés est exothermique et violente. Si l'addition est très lente, on peut maîtriser la réaction et l'analyse montre que l'on obtient 65 % de $HC(OCH_3)_3$ avec le méthylate de sodium, et 77 % avec celui de potassium.

Avec des solutions de CH_3ONa et CH_3OK environ 5 M les rendements sont respectivement 72 et 83 %, tandis qu'avec des solutions 1 M, ils passent à 81 et 93 %. Plus que la valeur absolue de ces chiffres, le sens de leur variation en fonction de la concentration semble corroborer les conclusions de nos mesures cinétiques.

Notons finalement que si l'on part, non plus du chloroforme, mais d'un intermédiaire formé au cours de sa décomposition, à savoir le dichlorométhoxyméthane, on peut s'attendre à éviter la libération du cortège des solvats des réactions A.1, A.2 et B.3 et leurs conséquences.

Effectivement, dans ce cas, le rendement en orthoformiate de méthyle pour une concentration de base 5 M, est inférieur d'environ 40 % à celui obtenu pour une concentration de base 1 M.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) J. F. Bunnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4973.
(2) K. Yates et J. B. Stevens, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 529.
(3) F. Terrier et R. Schaal, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 465.
(4) J. Barbaud, C. Georgoulis et R. Schaal, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2533.
(5) P. S. Skell et I. Starer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4117.

(Laboratoire de Chimie organique,
E. R. A.-C. N. R. S.,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductibilité électrique du mélange ternaire liquide nitrate de sodium, nitrate de potassium, nitrate d'argent.* Note (*) de MM. **Patrick Gaune** et **Michel Bizouard**, transmise par M. Pierre Rouard.

On détermine la conductivité électrique spécifique en fonction de la température du système KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$. La conductivité du mélange est principalement fonction de la concentration en KNO_3. On constate une analogie de comportement entre l'ion Ag^+ et l'ion Na^+. On indique une méthode de calcul permettant de retrouver la conductivité molaire du mélange avec une précision meilleure que 2,5 %.

Nous avons déterminé la conductivité électrique spécifique σ en fonction de la température pour le mélange fondu KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$. Des mesures ont été effectuées pour des concentrations correspondant à des variations de 10 en 10 % des fractions molaires de chaque constituant.

Les courbes donnant la conductivité spécifique en fonction de la température sont des droites dont les équations ont été indiquées dans une

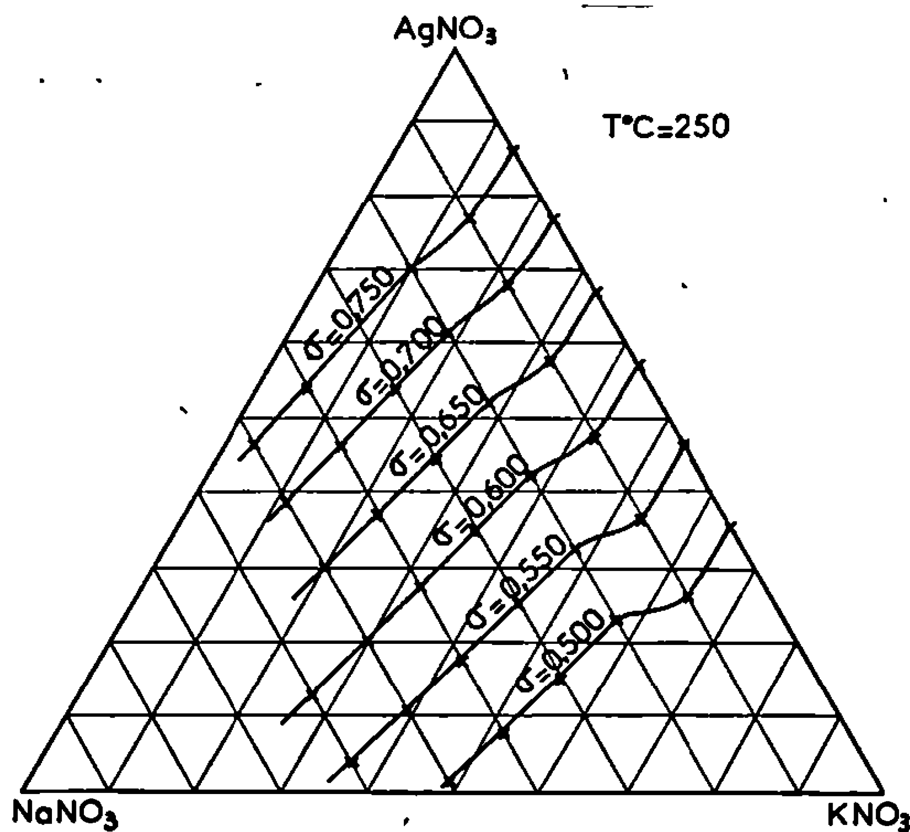


Fig. 1.

publication précédente (1), et où a été également décrit le dispositif expérimental utilisé.

Les graphiques 1 et 2 donnent les courbes d'isoconductivité spécifique pour T = 250°C et T = 300°C. Nous constatons que la conductivité du mélange est principalement fonction de la concentration en KNO_3. Pour de faibles concentrations en $NaNO_3$ (jusqu'à 0,1 environ en fraction molaire) le mélange ternaire étudié a sensiblement la même conductivité que le mélange binaire KNO_3, $AgNO_3$ dont la fraction molaire en KNO_3 est identique. Autrement dit, le remplacement progressif dans le ternaire

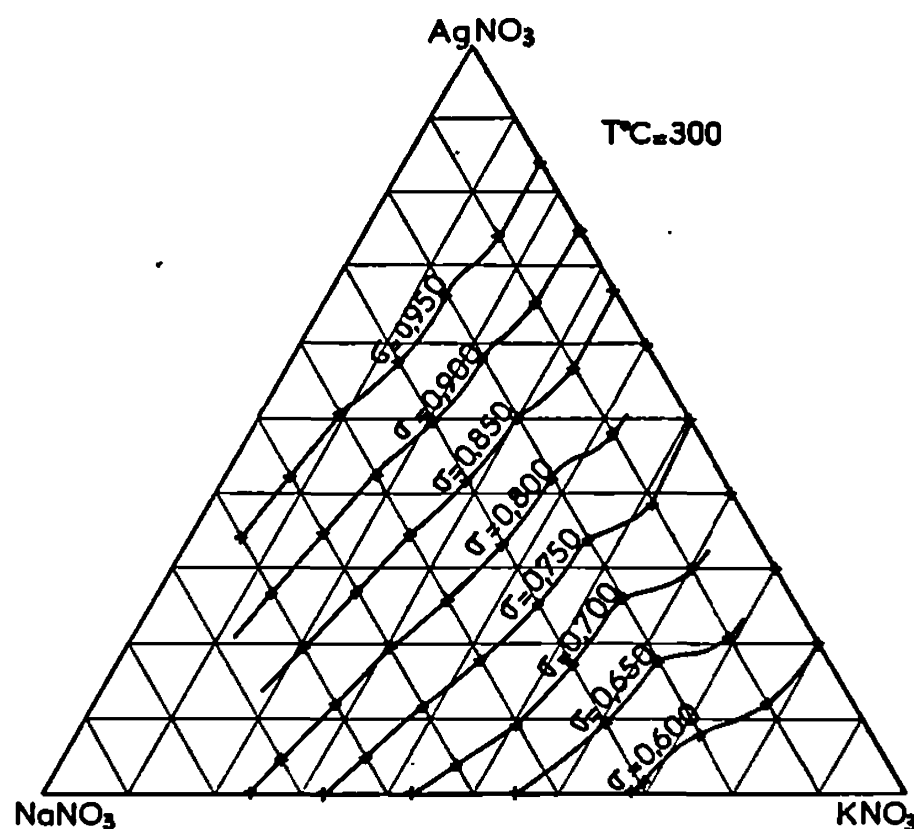


Fig. 2.

d'une fraction molaire de $AgNO_3$ par une fraction molaire identique de $NaNO_3$, celle de KNO_3 restant constante, ne modifie pratiquement pas la valeur de la conductivité σ qui reste égale à celle du binaire KNO_3, $AgNO_3$ de départ.

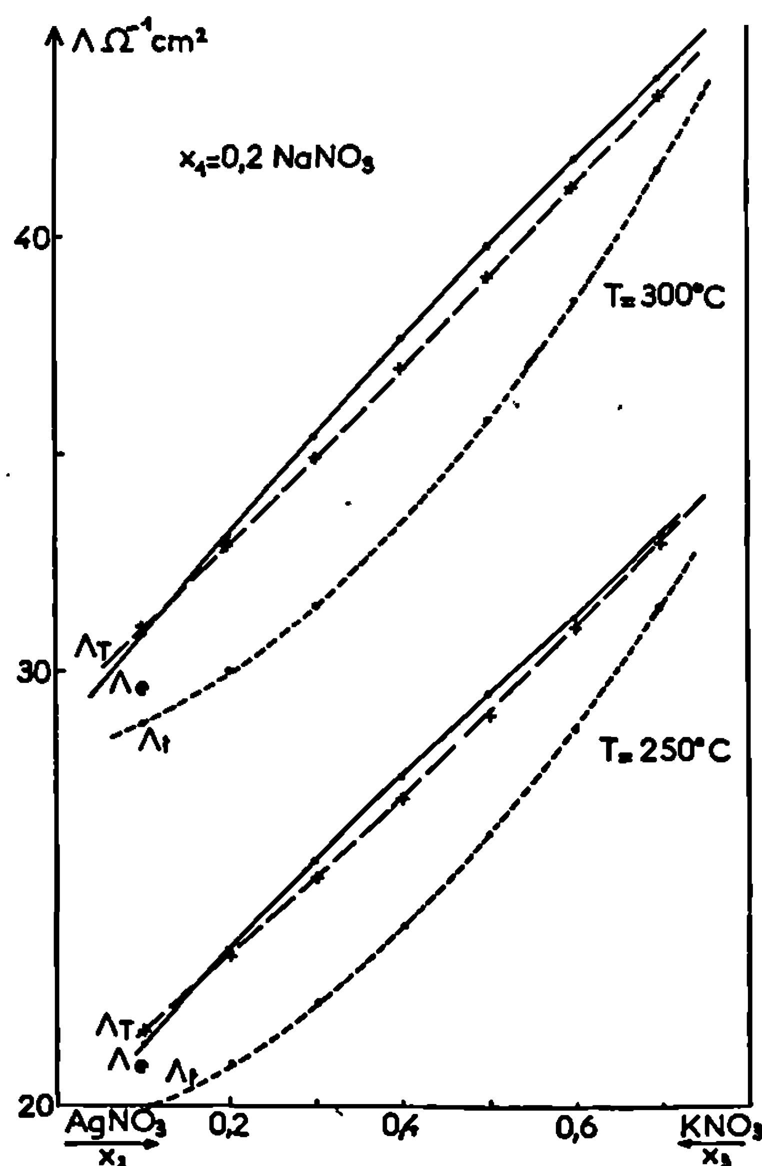


Fig. 3.

Ce fait que le remplacement d'un ion Ag^+ par un ion Na^+, toutes choses restant égales par ailleurs, laisse inchangée la conductivité du ternaire semble remettre en cause, du moins pour ces deux ions, l'attribution des valeurs de Pauling (respectivement 0,95 Å pour Na^+ et 1,26 Å pour Ag^+)

aux rayons des ions dans un mélange de sels fondus. Nous pouvons, en effet, raisonnablement penser que les ions Na^+ et Ag^+ en solution liquide ont des rayons voisins. Nous rejoignons ainsi les conclusions de Blander ([2]) déduites des mesures du volume molaire de $AgNO_3$.

Nous avons tenté de calculer la conductivité molaire Λ_T du mélange ternaire à une température T en fonction des concentrations. Nous avons commencé par étendre aux ternaires les hypothèses admises par Markov ([3])

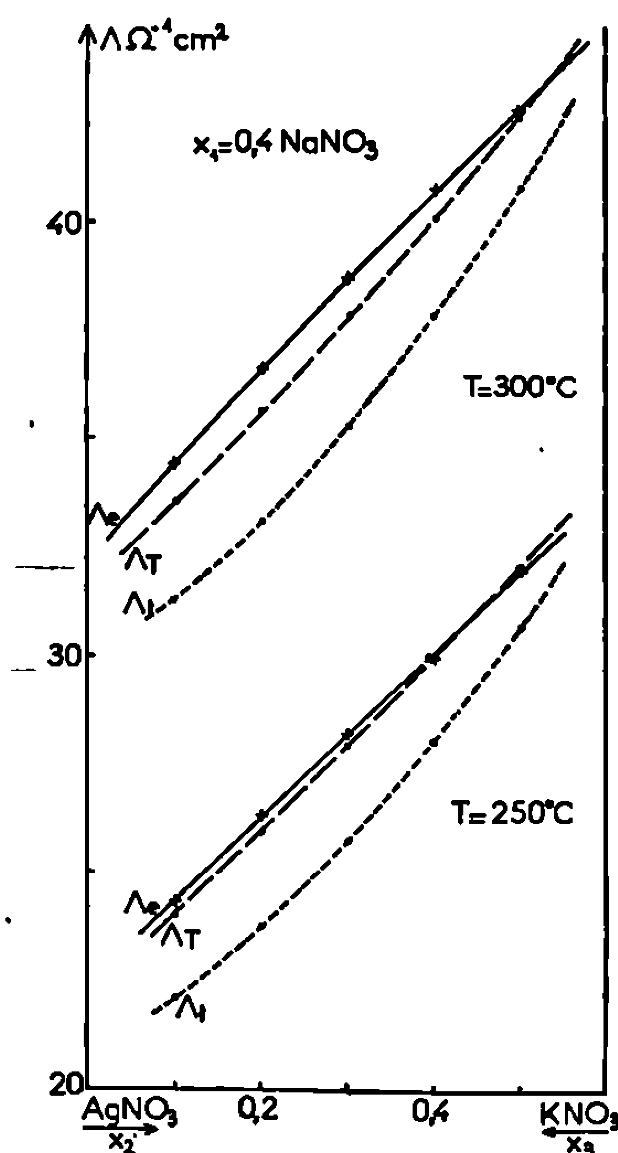


Fig. 4.

pour calculer la conductivité de solutions binaires. Mais, contrairement à la théorie de Markov qui ne ferait intervenir que les conductivités molaires des trois sels purs, nous envisageons les conductivités molaires des mélanges binaires équimoléculaires des trois constituants. La conductivité Λ_T serait donnée par l'expression

$$\Lambda_T = x_1^2 \Lambda_1 + x_2^2 \Lambda_2 + x_3^2 \Lambda_3 + 2 x_1 x_2 \Lambda'_{12} + 2 x_2 x_3 \Lambda'_{23} + 2 x_1 x_3 \Lambda'_{13},$$

où x_1, x_2, x_3 et Λ_1, Λ_2, Λ_3 sont respectivement les fractions molaires et les conductivités molaires de $NaNO_3$, $AgNO_3$ et KNO_3 et où Λ'_{12}, Λ'_{23} et Λ'_{13} sont les conductivités molaires des mélanges binaires équimolaires des sels correspondants.

Sur les graphiques 2 et 3 sont représentées les isothermes de conductivité molaire pour 250 et 300°C des solutions ternaires de fractions molaires 0,2 et 0,4 en $NaNO_3$. Les courbes continues représentent la conduc-

tivité expérimentale Λ_e, les courbes discontinues la conductivité Λ_T calculée par la formule précédente. Les écarts ne dépassent pas 2,5 %.

A titre de comparaison nous avons aussi tracé en pointillé les isothermes de conductivité molaire calculées par la formule de Markov et qui s'écrit, avec les notations précédentes,

$$\Lambda_t = x_1^2 \Lambda_1 + x_2^2 \Lambda_2 + x_3^2 \Lambda_3 + 2 x_1 x_3 \Lambda_3 + 2 x_2 x_3 \Lambda_3 + 2 x_1 x_2 \Lambda_1.$$

On constate que les valeurs Λ_t ainsi calculées diffèrent de 10 % des valeurs expérimentales Λ_e. Il semble donc que la formule proposée pour représenter la conductivité molaire rende mieux compte de la réalité que celle de Markov.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) P. Gaune, *Thèse de Doctorat de spécialité*, Faculté des Sciences de Marseille, mai 1968.

(2) Blander, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1092.

(3) Markov et Shumina, *Dan S. S. S. R.*, 110, 1956, p. 3. *Zh. Fiz. Khiminii*, 31, 1957, p. 1767.

(*Laboratoire de Physique du Solide ionique*
et Laboratoire de Thermodynamique
des Sels fondus
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Marseille,
Saint-Jérôme, 13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique d'un bioxyde de titane (anatase) contenant des ions antimoine.* Note (*) de MM. Michel Che, Pierre C. Gravelle et Paul Meriaudeau, transmise par M. Marcel Prettre.

L'incorporation d'ions antimoine (Sb^{5+}) dans le réseau d'un bioxyde de titane de structure anatase provoque l'apparition de deux types de centres paramagnétiques. Les espèces paramagnétiques sont, dans les deux cas, des ions Ti^{3+}. Ces résultats sont en accord avec le principe de l'induction de valence.

Les défauts paramagnétiques créés par l'incorporation, dans des monocristaux de rutile, d'ions étrangers de valence autre que 4 (dopage), ont fait l'objet de nombreuses études par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) [1]. Par contre, ces défauts ont été peu étudiés dans des échantillons polycristallins d'anatase. Le but de cette Note est de présenter les premiers résultats concernant les centres paramagnétiques engendrés par l'introduction d'ions antimoine pentavalents dans un bioxyde de titane polycristallin ayant la structure de l'anatase.

1. Appareillage. — L'appareil utilisé est un spectromètre « Varian » E-3, muni d'une cavité rectangulaire (mode T_{102}) modulée à 100 kHz. La fréquence de résonance est d'environ 9 300 MHz (bande X). La valeur du facteur g est obtenue par étalonnage à l'aide d'un échantillon de diphényl-picrylhydrazyle (D. P. P. H.) ($g = 2,0036$). La température des échantillons, placés dans la cavité, peut varier de 77 à 450°K.

2. Préparation et propriétés des échantillons. — Le bioxyde de titane contenant des ions antimoine est préparé dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique à partir d'un mélange des chlorures de titane et d'antimoine [2]. Les échantillons sont composés de particules sphériques, non poreuses, dont le diamètre moyen est de 150 Å. Ces échantillons présentent la structure de l'anatase, le taux de rutile étant inférieur à 5 % [2]. Afin d'éliminer les traces de chlorures résultant de la préparation, les solides sont chauffés à l'air à 380°C pendant 48 h. L'analyse par spectrographie d'arc met en évidence la présence d'impuretés (Si, Cu, Al, Fe, Sn) à des teneurs inférieures à une partie par million. La surface spécifique des échantillons est d'environ 90 m^2/g. Les ions antimoine, dont la concentration est déterminée par radioactivation [3], sont incorporés dans le réseau sous forme pentavalente. La teneur en ions antimoine varie, suivant les échantillons de 2.10^{-4} à $1,5.10^{-2}$ atome d'antimoine pour un atome de titane. La plupart des expériences décrites dans cette Note ont été réalisées avec un échantillon de bioxyde de titane contenant 1 at. Sb %. Avant toute étude, le solide est dégazé à 25°C sous pression réduite (10^{-6} torr) pendant 10 h.

3. Résultats et discussion. — A 273°K, les échantillons ne fournissent aucun signal R. P. E. Par contre, si la température des échantillons est abaissée, il apparaît, vers 173°K, un spectre complexe dont le facteur d'anisotropie δ, mesuré selon la méthode de Lebedev ([4]), augmente quand la température décroît (δ est le rapport $\Delta H_{an}/\Delta H_i$ où $\Delta H_{an} = |H_\perp - H_\parallel|$ et ΔH_i est la largeur de la raie individuelle). Comme ΔH_{an} ne dépend pas de la température de l'échantillon, il apparaît que ΔH_i diminue lorsque la température s'abaisse et, donc, que la relaxation spin-réseau est prépondérante. Les spectres enregistrés à 83 et 123°K sont représentés sur la

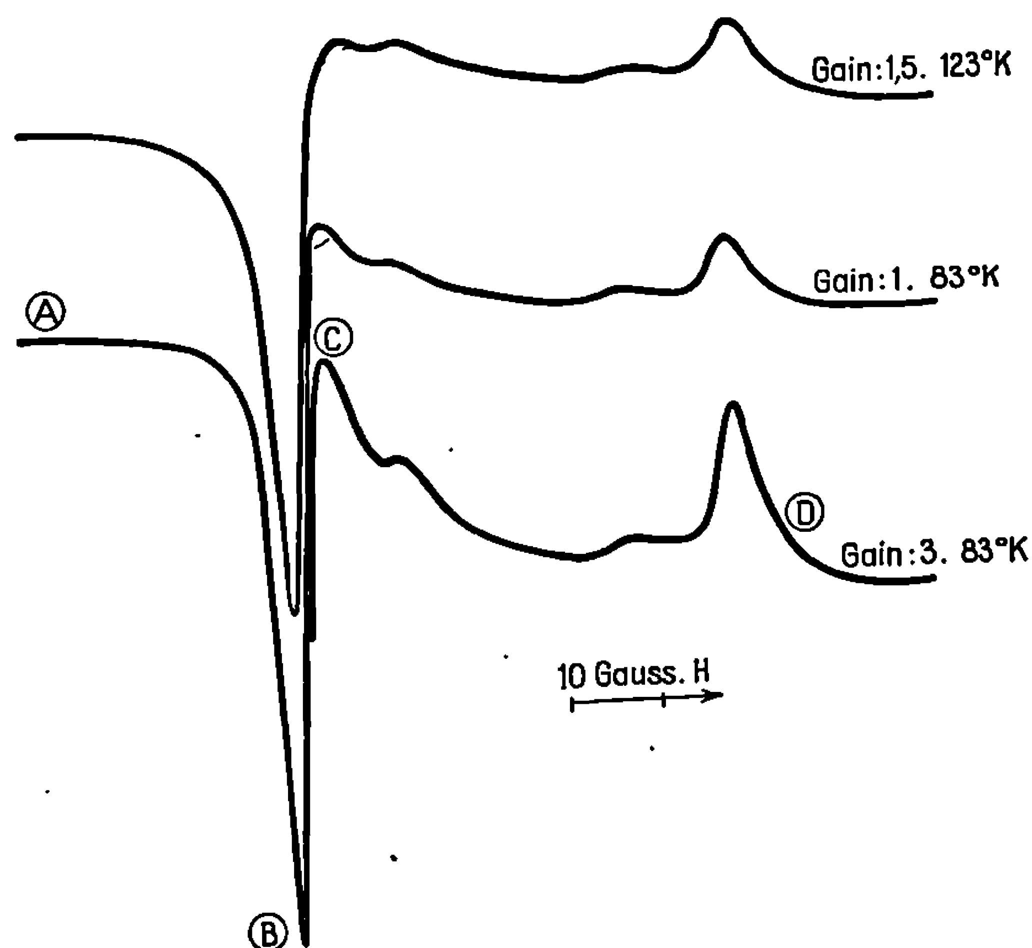


Fig. 1.

figure 1. Ces spectres suggèrent la présence, dans les échantillons, de deux espèces paramagnétiques possédant des temps de relaxation spin-réseau différents. L'utilisation d'un spectromètre (« Varian » 4502) possédant une fréquence de résonance plus élevée (36 GHz, bande Q) a confirmé cette hypothèse en démontrant que les spectres présentés sur la figure 1 ne sont pas la manifestation d'une structure hyperfine. Ces spectres (*fig.* 1) seraient donc constitués par la superposition de deux raies anisotropes (*fig.* 2), définies par les valeurs suivantes du facteur *g* :

	$g_\perp$.	$g_\parallel$.
Raie 1............	1,990	1,959
» 2............	1,987	1,966

Des spectres qualitativement identiques sont obtenus pour les échantillons d'anatase contenant de 10^{-1} à 1,5 at. Sb %. L'intensité du signal s'accroît cependant régulièrement avec la teneur en ions antimoine.

L'application de la méthode analytique décrite par l'un de nous et coll. ([5]) à la partie AB du spectre obtenu à 83°K (*fig.* 1), partie qui est caracté-

ristique de la raie 1 (*fig.* 2) montre que la raie individuelle est lorentzienne et que sa largeur est d'environ 3 Gs. Le temps de relaxation spin-réseau est d'environ 10^{-8} s. Ce résultat ainsi que les valeurs du facteur *g* qui sont caractéristiques d'un électron *d* des éléments de transition montrent que la raie 1 doit être attribuée à des ions Ti^{3+} présents dans l'échantillon.

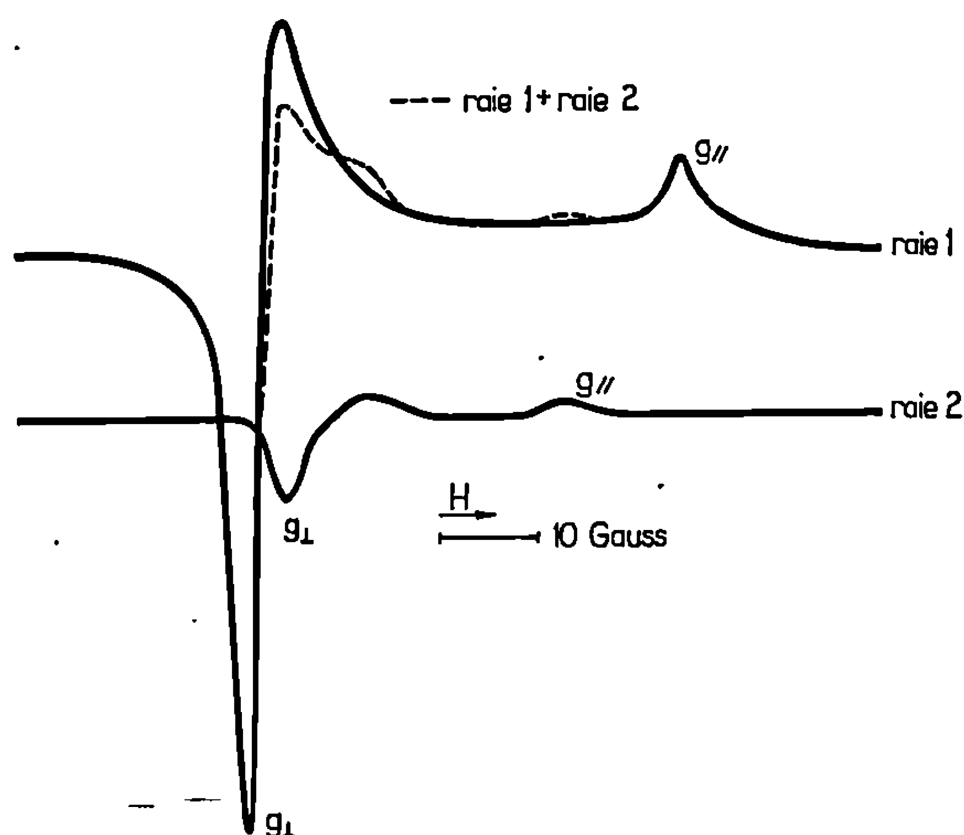


Fig. 2.

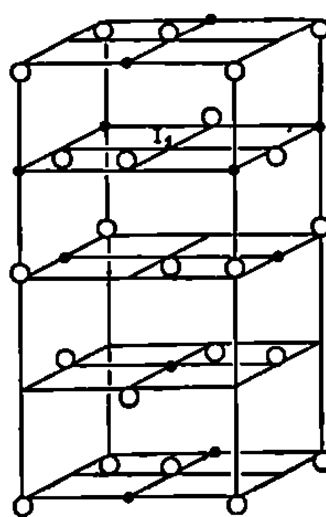


Fig. 3.

O Oxygène; ● Titane.

Le comportement de la raie 2 est analogue à celui de la raie 1, lorsque la température ou la puissance hyperfréquence varie. Cette raie est, par suite, attribuée également à des ions Ti^{3+}. La modification de la forme de la partie CD (*fig.* 1) du spectre, lorsque la température varie, indique cependant que le temps T_1 de relaxation spin-réseau de la raie 1 est inférieur à celui de la raie 2.

L'examen des spectres enregistrés en bande X (*fig.* 1) ou en bande Q montre que les espèces paramagnétiques sont placées dans des environnements possédant une symétrie axiale ([4]). Or, il a été montré ([6]) que dans le réseau de l'anatase seules les positions réticulaires et interstitielles de type I_1 (*fig.* 3) possèdent une symétrie axiale (D_{2d}). Des travaux complé-

mentaires (utilisation d'autres ions pentavalents, calcul des valeurs du facteur *g* à partir des paramètres du réseau) sont en cours et devraient permettre de déterminer la localisation la plus probable des espèces paramagnétiques.

4. Conclusions. — Les espèces paramagnétiques (ions Ti^{3+}) dont la présence se manifeste dans les échantillons d'anatase contenant des ions antimoine résultent de l'incorporation des ions étrangers dans le réseau du bioxyde de titane. La quantité de ces espèces est, en effet, reliée à la teneur du solide en ions étrangers. Ces espèces paramagnétiques n'existent pas dans un échantillon d'anatase pure, ayant subi un traitement préalable analogue à celui des échantillons dopés. Nos résultats constituent donc une confirmation du principe de l'induction de valence (7). De plus, par réduction partielle de l'anatase pure, soit sous vide, soit par des gaz réducteurs tels que l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, il est possible de créer les mêmes espèces paramagnétiques, le spectre obtenu étant identique à celui fourni par les échantillons dopés (*fig.* 1). Il est donc possible de conclure que les ions Ti^{3+} présents dans les échantillons dopés ne sont pas directement associés aux ions Sb^{5+} mais plutôt que leur formation est la conséquence indirecte de l'incorporation des ions pentavalents qui, comme un traitement réducteur, influe sur la stœchiométrie de l'oxyde.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) H. J. Gerritsen et H. R. Lewis, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1010; P. F. Chester, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 866; H. J. Gerritsen, *Paramagnetic Resonanee*, Low éd., Academic Press, New-York, 1, 1963, p. 3.

(2) P. Vergnon, M. Astier, F. Juillet et S. J. Teichner, *6th Intern. Symp. Reactivity of Solids*, Schenectady (New-York), 1968 (à paraître).

(3) P. Vergnon, A. Laurent et R. Gerusz, Communication personnelle.

(4) Y. S. Lebedev, *Zh. Sirukt. Khimii*, 4, 1963, p. 19.

(5) M. Che, J. Demarquay et C. Naccache, *J. Chem. Phys.* (à paraître).

(6) M. Che, *Thsèe* nº 523, Lyon, 1968.

(7) E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman et F. C. Romeijn, *Chem. Weekblad*, 44, 1948, p. 705; E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn et G. W. Van Oosterhout, *Philips Res. Rep.*, 5, 1950, p. 173.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre*-1918,
69-*Villeurbanne, Rhône*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Émission thermoélectronique de l'oxyde de zirconium en présence d'oxygène.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Loup** et Mme **Anne-Marie Anthony**, présentée par M. Marcel Prettre.

L'étude de l'émission thermoélectronique de la zircone à haute température, en équilibre avec une pression d'oxygène, permet de relier l'émission thermoélectronique aux défauts de structure présents dans l'oxyde.

Nous avons déjà montré [(1), (2)] qu'à haute température $T > 1700°K$, l'émission thermoélectronique des oxydes réfractaires formant la paroi d'un four est suffisamment importante dans l'air pour perturber les mesures des propriétés électriques des solides isolants. D'un point de vue plus fondamental, nous avons entrepris d'étudier l'émission thermoélectronique de l'oxyde de zirconium en équilibre avec une atmosphère d'oxygène. La zircone spectrographiquement pure (qualité Johnson-Mathey) a été déposée par électrophorèse sur un filament d'iridium, métal qui n'est pas susceptible de réduire la zircone. La loi de Schottky de variation de courant émis en fonction de la tension cathode-anode est correctement suivie, aussi avons-nous reporté, sur la figure 1, la densité du courant J_0 extrapolée à tension nulle. Nous remarquons que la décroissance de J_0 en fonction de la pression d'oxygène est très différente suivant que nous nous plaçons dans les domaines I ou II; ces domaines sont séparés par la courbe γ qui est le lieu des points d'inflexion des isothermes. Nous utiliserons la formule suivante, dérivée de l'équation de Richardson et appliquée à l'émission des oxydes alcalino-terreux (3).

$$J_0 = A n \exp - \frac{E_\chi}{kT}, \qquad (1)$$

avec

J_0, densité de courant extrapolée à tension nulle;
A, fonction lentement variable de la température;
n, densité des électrons dans la bande de conduction;
E_x, travail de sortie extérieur.

Nous pouvons tenter d'expliquer l'allure des isothermes soit par la variation de n qui est liée à la concentration des défauts de structure de l'oxyde, soit par celle de E_χ qui peut être modifié par la chimisorption d'ions oxygène à la surface de l'oxyde (4), le transfert d'électrons vers la surface provoquant une courbure des bandes d'énergie. Les mesures de conductivité électrique et de nombre de transport effectuées par R. Vest et M. Tallan (5) sur la zircone peuvent s'interpréter au moyen de défauts de Schottky (lacunes d'anions et de cations) ou au moyen de défauts

anti-Frenkel (lacunes d'anions et anions intersticiels). C'est ce dernier modèle que nous choisirons car il a été mis en évidence par R. Ure [4] dans le fluorure de calcium qui a une structure voisine de celle de la zircone quadratique. L'équilibre de l'oxyde et de l'atmosphère d'oxygène, en adoptant la notation de Kröger [5], se traduit par



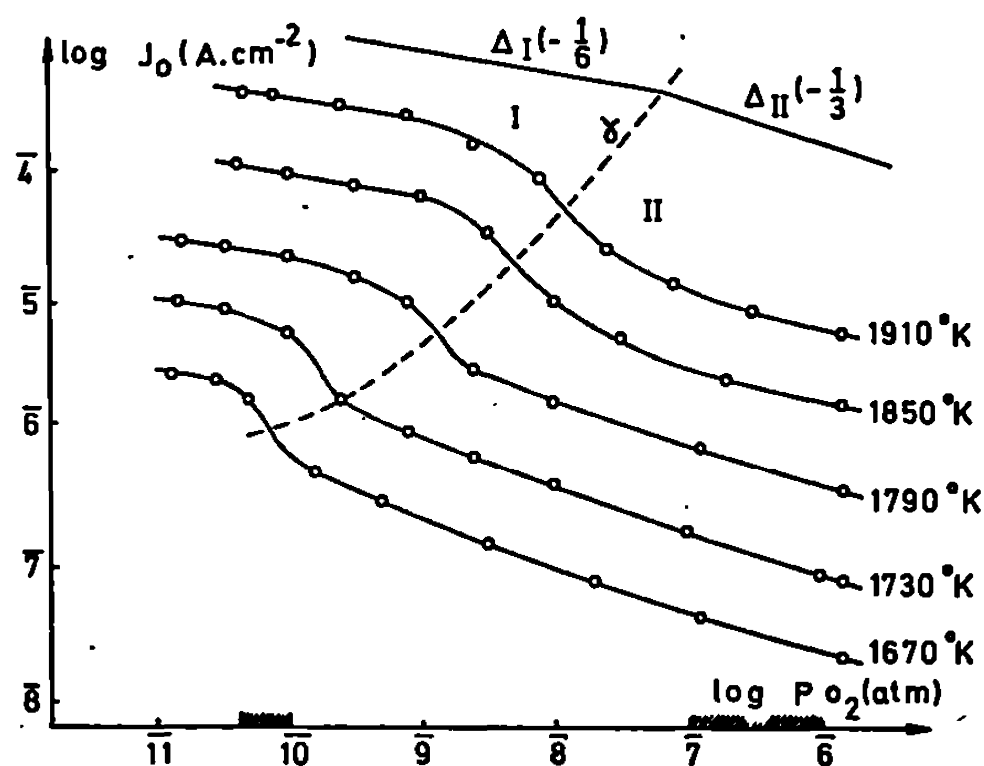
(2) $$O_O^{\times} = \frac{1}{2} O_2\,(\text{gaz}) + V_O^{\times},$$

et



(3) $$\frac{1}{2} O_2\,(\text{gaz}) = O_i^{\times},$$

$O_O^{\times}$, oxygène situé sur un site oxygène, de charge effective nulle;
$O_i^{\times}$, oxygène situé en position intersticielle, de charge nulle;
$V_O^{\times}$, lacune d'oxygène de charge effective nulle.



Densité du courant thermoélectronique émis par la zircone en présence d'oxygène.

Les concentrations de défauts ionisés sont liées par la relation d'électroneutralité :

(4) $$n + [O_i'] + 2[O_i''] = p + [V_O^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

p, concentration des trous dans la bande de valence;
$[O_i']$ $[O_i'']$, concentration des atomes d'oxygène ayant capté un ou deux électrons;
$[V_O^{\bullet}]$, $[V_O^{\bullet\bullet}]$, concentration des lacunes d'oxygène ionisées une ou deux fois.

Les résultats de R. Vest et M. Tallan [3] montrent que dans le domaine I, la relation (4) se réduit à $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. A l'aide de cette relation et de la loi d'action de masse appliquée aux équilibres d'ionisation des défauts nous obtenons à l'équilibre (2) : $n_I = K_I p_{O_2}^{-1/6} \exp - (E_I/kT)$. Cette expression de n_I correspond pour le logarithme de J_0 à la pente $-1/6$ observée dans

le domaine I, à condition que E_x soit constant, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de chimisorption dans ce domaine. Nous avons tracé des isobares, dont tous les points sont, soit dans le domaine I ($4 \cdot 10^{-11} < p_{O_2} < 10^{-10}$ atm) soit dans le domaine II ($10^{-7} < p_{O_2} < 10^{-6}$ atm. Dans l'hypothèse de la chimisorption il doit y avoir, pour une pression fixe du domaine II et lorsque la température s'élève, une désorption qui se traduit par une énergie d'activation apparente de l'émission thermoélectronique beaucoup plus élevée que dans le domaine I. Comme les énergies d'activation dans les domaines I, et II sont très voisines (6,5 et 7 eV), nous pensons qu'il n'y a pas non plus de chimisorption dans le domaine II.

La concentration d'oxygène intersticiel croît avec la pression d'oxygène et la relation (4) peut s'écrire

(5) $$[O_i^{2'}] = [V_O^{2\bullet}]$$

ou

(6) $$[O_i'] = 2[V_O^{2\bullet}].$$

Ces relations entraînent respectivement

(7) $$n_{II}^* = K_{II}^* p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \exp - \frac{E_{II}^*}{kT}$$

et

(8) $$n_{II} = K_{II} p_{O_2}^{-\frac{1}{3}} \exp - \frac{E_I}{kT}.$$

Nous constatons que les isothermes ont une pente $-1/3$ dans leur majeure partie (domaine II), mais que, pour les pressions les plus élevées, leur pente tend vers $-1/4$. On admet généralement (6) que c'est la relation (5) qui est valable. Il nous paraît difficile de trancher, car on peut considérer que la pente $-1/3$ observée n'est qu'apparente et ne correspond qu'à une zone de transition. Les égalités (5) et (6) conduisant à des résultats très voisins nous choisirons de poursuivre les calculs à partir de la seule relation (6). Nous remarquons que la pression de transition $(p_{O_2})_{I-II}$ qui se déplace suivant la courbe γ, lieu des points d'inflexion des isothermes, croît avec la température. La pression de transition est définie par $n_I = n_{II}$, d'où

$$(p_{O_2})_{I-II} = \left[\frac{K_{II}}{K_I}\right]^6 \exp - \frac{6(E_{II} - E_I)}{kT}.$$

L'énergie E_{II}-E_I obtenue expérimentalement est de 1 eV. Ce résultat confirme que les énergies d'activation de l'émission thermoélectronique sont peu différentes dans les deux domaines. Nous noterons que l'augmentation de la pression de transition lorsque la température s'élève correspond bien au déplacement des courbes de conductivité électrique observé par R. Vest et M. Tallan.

Ainsi il apparaît que l'émission thermoélectronique de l'oxyde de zirconium en présence d'oxygène est étroitement liée aux mécanismes d'apparition des défauts de structure de cet oxyde.

(*) Séance du 24 février 1969.

([1]) J.-P. LOUP et A.-M. ANTHONY, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 11, 1964, p. 15-20.
([2]) J.-P. LOUP et A.-M. ANTHONY, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 1, 1964, p. 193-199.
([3]) G. HERMANN et S. WAGENER, *Oxyde-Cathode*, 2, Chapman and Hall, 1951.
([4]) T. SMITH, *J. Electrochem. Soc.*, 3, n° 9, 1964, p. 1020-1031.
([5]) R. W. VEST et N. M. TALLAN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, n° 9, 1965, p. 472-475.
([6]) R. W. URE, *J. Chem. Phys.*, 26, n° 6, 1957, p. 1363-1373.
([7]) F. A. KRÖGER, *Chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Publishing Company, 1964.
([8]) D. L. DOUGLAS et C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.*, n° 7, 1966, p. 671-676.

(Centre de Recherches
sur la Physique des Hautes températures,
C. N. R. S.,
45-*Orléans-La Source, Loiret.)*

THERMOCHIMIE. — *Élimination des effets thermiques parasites dus aux mesures conductométriques au sein d'une cellule microcalorimétrique.* Note (*) de M. **Paul Bourrelly**, Mmes **Viviane Bourrelly** et **Michèle de Tournadre**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour pouvoir effectuer, au sein d'une cellule microcalorimétrique, des mesures cinétiques par conductométrie, nous avons déterminé l'importance des phénomènes thermiques dus à la mesure conductométrique et avons mis au point un système de mesures conductométriques discontinues permettant de réduire au-dessous du seuil de détection calorimétrique ces effets parasites.

L'évolution de réactions, portant sur des systèmes liquides ou formés de produits dissous dans des solvants, peut être suivie par conductométrie (renseignant par exemple sur la concentration de l'un des constituants), tandis que l'étude thermique se fera par microcalorimétrie. Au lieu de mener séparément ces deux types de mesure sur deux solutions identiques évoluant parallèlement, il nous a paru souhaitable d'effectuer simultanément ces deux déterminations sur la même prise d'essai.

1. Principe des mesures. — Les déterminations thermiques ont été réalisées à l'aide d'un microcalorimètre différentiel construit suivant le principe Tian-Calvet [(1), (2)].

Les cellules utilisées sont d'assez grandes dimensions (diamètre : 35 mm) pour permettre la mise en place, à côté du dispositif calorimétrique expérimental, d'une sonde conductométrique pour la mesure de résistance de la solution par montage classique à pont alternatif.

Le conductimètre utilisé, équipé d'un commutateur de gammes, permet de mesurer le rapport entre la résistance X de la solution étudiée et l'une des résistances étalons R, qui doit être plus grande que X. Chaque étalon de la série incorporée dans le conductimètre peut être remplacé par un étalon extérieur que nous avons constitué par une solution de référence dans laquelle plonge une deuxième sonde conductométrique semblable à la sonde de mesure de la solution à étudier. Cet étalon extérieur peut être introduit ou non dans la cellule témoin du microcalorimètre.

Le passage du courant à travers la colonne de liquide comprise entre les plaques des électrodes, lors de la mesure conductométrique, provoque un dégagement de chaleur qui peut perturber l'enregistrement du phénomène thermique. Nous avons donc au préalable, étudié l'importance de cet effet parasite sur une série de solutions étalons de KCl à 25°C.

Dans le cas où la cellule témoin comporte un système conductométrique, elle est également le siège d'un dégagement de chaleur qui dépend de la résistance R de la solution de référence. La différence entre les effets parasites produits dans chaque cellule apparaît seule sur le thermogramme.

2. Résultats expérimentaux. — *a. Évaluation de l'effet thermique parasite.* — Les valeurs des effets thermiques parasites dus aux mesures conductométriques effectuées avec des sondes classiques (deux plaques de platine platiné de 5×5 mm, serties dans un tube de verre) sont indiquées sur les deux figures ci-jointes.

La figure 1 donne, en fonction de la résistance à mesurer X, et pour différentes valeurs de la résistance étalon, les effets thermiques enregistrés dans la cellule laboratoire en régime permanent, quand il n'y a pas d'étalon extérieur dans la cellule témoin.

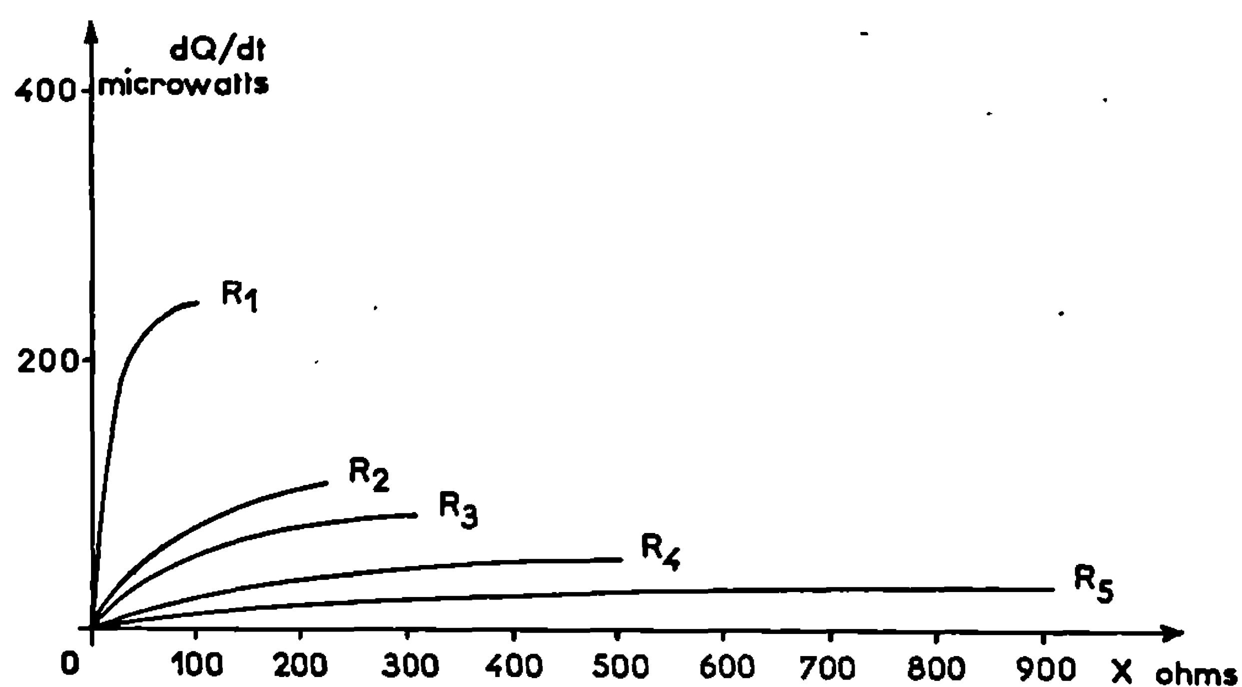


Fig. 1. — Effet thermique en microwatts enregistré dans la cellule laboratoire en fonction de la résistance à mesurer X. Il n'y a pas de solution étalon dans la cellule témoin. Les courbes R correspondent à des résistances étalons de

$R_1 = 100\ \Omega$, $R_2 = 225\ \Omega$, $R_3 = 310\ \Omega$, $R_4 = 496\ \Omega$, $R_5 = 917\ \Omega$.

La figure 2 donne, en fonction de X, les flux thermiques enregistrés pour plusieurs solutions de référence de résistance R différente, placées dans la cellule témoin du microcalorimètre. L'effet parasite qui correspond à la différence entre les flux produits dans chaque cellule apparaît négativement sur l'enregistrement car le dégagement de chaleur dans la cellule témoin est toujours supérieur à celui de la cellule laboratoire. Cette différence diminue quand X croît et s'annule quand la résistance de la solution étudiée est égale à celle de la solution de référence.

Il est toujours possible de choisir la technique de mesure directe ou différentielle la plus appropriée à l'étude d'un système défini.

b. Application pratique. — 1° Nous avons appliqué ces mesures simultanées à l'étude des réactions enzymatiques, en particulier, à l'hydrolyse de l'urée par l'uréase en milieu tamponné, les variations de résistance électrique de la solution étant liées à l'augmentation de la concentration des sels d'ammonium fournis par l'uréolyse. Ainsi, pour prendre un exemple numérique, une solution d'urée de concentration 10 g/l avec une quantité d'enzyme suffisante pour que l'hydrolyse soit terminée au bout de 4 à 5 h,

met en jeu un débit thermique dont l'ordre de grandeur moyen est 5 000 μW pour un volume réactionnel de 40 ml. La mesure de résistance électrique faite en montage différentiel entraîne un effet parasite de l'ordre de 75 μW. L'erreur introduite par la mesure conductométrique est donc de l'ordre de 1,5 %.

Par contre, la méthode directe conductométrique, c'est-à-dire non différentielle, entraînerait une perturbation de 200 μW, l'erreur correspondante serait encore plus importante.

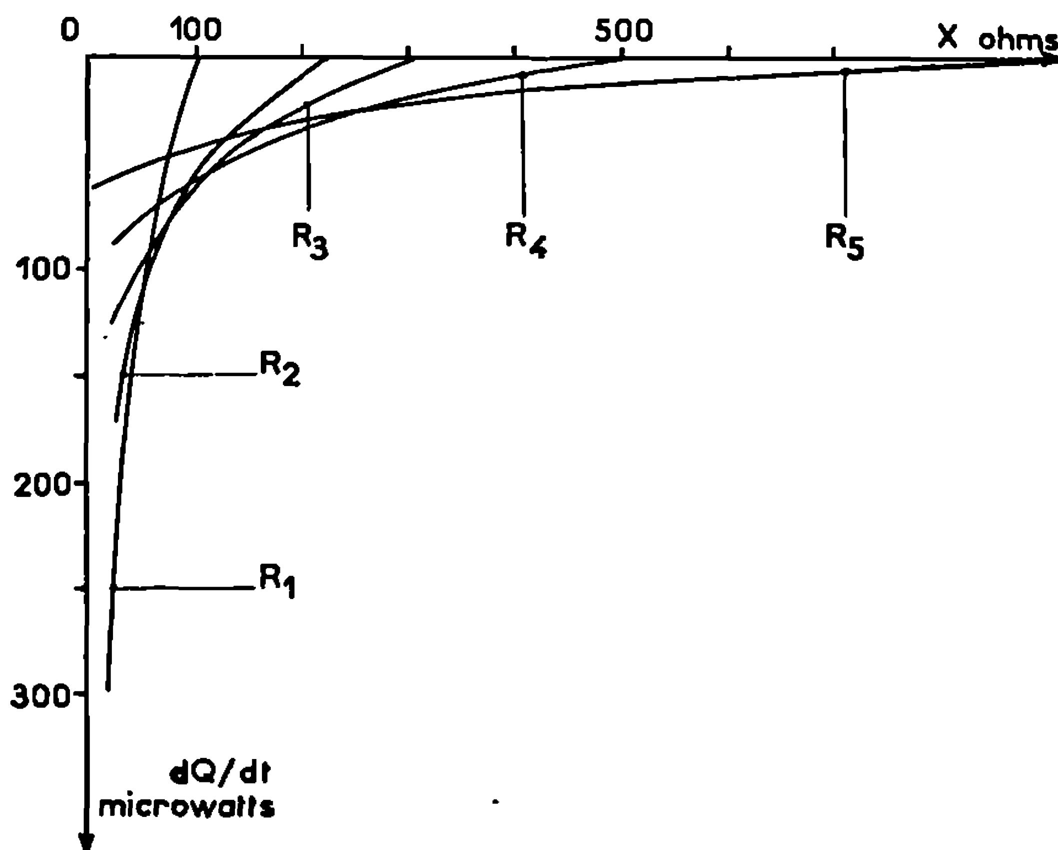


Fig. 2. — Effet thermique en microwatts observé sur l'enregistrement en fonction de la résistance à mesurer X, pour plusieurs solutions de référence de résistance R différente, placées dans la cellule témoin. Les courbes R correspondent à des solutions étalons de résistance

$R_1 = 100\ \Omega$, $R_2 = 225\ \Omega$, $R_3 = 310\ \Omega$, $R_4 = 496\ \Omega$, $R_5 = 917\ \Omega$.

Pour des concentrations d'enzyme plus faibles, le débit thermique ne dépasse pas 1200 μW. Même en effectuant la mesure de résistance en montage différentiel, l'erreur introduite par l'effet thermique parasite ne peut être négligée en aucun cas. D'où le montage que nous avons mis au point et que nous présentons dans le paragraphe suivant.

2° Pour des solutions de forte résistance, on est amené à utiliser des résistances R d'une valeur de l'ordre de 10 000 Ω et plus pour effectuer la mesure dans la zone de meilleure précision de l'appareil. L'effet parasite devient alors très faible. Lorsqu'il est inférieur à 20 μW, il se rapproche du seuil de détection du microcalorimètre et il est négligeable.

3. Montage évitant l'effet thermique parasite. — Quand cet effet thermique ne peut être négligé, il est essentiellement variable dans le temps, puisqu'il est lié à la mesure d'une résistance dont on cherche précisément à étudier les variations. Pour le minimiser, nous avons exécuté les mesures

de résistance périodiquement pendant des intervalles de temps très courts et suffisants pour pouvoir effectuer la mesure conductométrique mais entraînant un effet thermique de faible intensité non intégrable par le calorimètre.

L'enregistrement conductométrique discontinu se fait par l'intermédiaire d'un relais multipolaire. Un système à came convenablement taillée permet l'ouverture ou la fermeture d'un contact alimentant la bobine du relais.

On peut travailler, soit avec une sonde unique, soit avec deux sondes permettant un montage différentiel.

Il est possible, par un choix judicieux du temps de chaque mesure conductométrique et de leur fréquence, de réduire les perturbations thermiques parasites, si bien que la sommation de ces chocs thermiques est inférieure au seuil de détection du calorimètre ou tout au moins négligeable par rapport à l'amplitude du phénomène étudié.

Nous avons employé ce montage discontinu pour l'étude de l'uréolyse; ces mesures simultanées concordent absolument avec les résultats trouvés précédemment [(3), (4)] et obtenus indépendamment les uns des autres sur des solutions séparées.

4. CONCLUSION. — La méthode proposée permet donc d'effectuer, au sein même d'un microcalorimètre, des mesures conductométriques, sans perturber l'enregistrement des thermogrammes.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) A. TIAN, *Recherches sur la calorimétrie par compensation. Emploi des effets Peltier et Joule*, Louis Jean, éd., Gap, 1933.

(2) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956, 395 pages.

(3) V. DURAND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2232.

(4) P. BOURRELLY et V. BOURRELLY-DURAND, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 673.

(Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R. de Chimie, Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme, 13-*Marseille,*
Bouches-du-Rhône.)

THERMOCHIMIE. — *Microcalorimétrie de combustion : application à l'étude des stérols.* Note (*) de Mme **Danièle Paoli**, MM. **Jean-Claude Garrigues** et **Henri Patin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les chaleurs de combustion de 13 stérols, la plupart doués de propriétés biologiques, ont été déterminées à la microbombe dans un microcalorimètre Tian-Calvet modifié. Le degré de validité est établi par traitement statistique des résultats expérimentaux, une étude comparative énergétique des diverses conformations moléculaires est alors possible.

Les données thermiques sur les stérols, composés hydrocarbonés, comprenant au moins 19 atomes de carbone, sont rares, très peu de mesures directes ayant été effectuées [(1), (2)].

Nous avons entrepris une étude systématique des stérols impliqués dans des métabolismes essentiels chez les Mammifères; en effet, la détermination directe des chaleurs de combustion constitue une des méthodes expérimentales les plus fructueuses pour permettre l'analyse conformationnelle des structures proposées et en outre, dans le cas des stérols, pourra rendre possible un bilan énergétique de certaines réactions *in vivo* et éventuellement même conduire à certaines implications pharmacodynamiques.

Dispositif expérimental. — L'appareil utilisé est un microcalorimètre du type Tian-Calvet modifié : le bloc calorimétrique ne comporte que deux piles thermoélectriques, les cellules témoin et laboratoire ont un diamètre de 35 mm et sont distantes de 172 mm (distance entre axes). La grande masse de métal du bloc calorimétrique et l'éloignement des deux cellules permettent des mesures beaucoup plus précises en évitant tout effet parasite, éventuel, de dérive de la cellule témoin sous l'action de l'effet thermique produit dans la cellule laboratoire.

La combustion est effectuée dans une microbombe de 50 cm^3 de volume, sous une pression de 20 kg d'oxygène dont la pureté est 99,98 %.

Les stérols, dont la pureté a été vérifiée par chromatographie en couches minces, sont pastillés sous une très faible pression mécanique. La pastille soumise à la combustion a une masse de quelques milligrammes, parfaitement déterminée.

Le microcalorimètre, calé à la température de $25{,}00 \pm 0{,}01\,^{\circ}C$, est étalonné au préalable, avec l'acide benzoïque étalon, en prenant bien soin d'opérer avec des effets thermiques de même ordre.

Toutes les mesures de combustion ont été corrigées des effets thermiques parasites (fil amorce de la réaction, par exemple) et ramenées aux conditions standard suivant les normes habituelles.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Tous les résultats ont été traités statistiquement et le tableau ci-après donne, pour chaque stérol, l'enthalpie molaire normale de combustion et l'erreur type de la moyenne obtenue à partir d'une série comportant, en général, au moins 10 mesures. La troisième colonne du tableau indique les enthalpies molaires normales de combustion calculées à partir des incréments.

TABLEAU.

Stérols.	ΔE_c^0 expérimentales (kcal.mole⁻¹).	ΔH_c^0 calculées à partir des ΔE_c^0 (kcal.mole⁻¹).	ΔH_c^0 théoriques (kcal.mole⁻¹).
Δ_5-androstène 3β-ol, 17-one (*trans*-déhydroandrostérone) (*)	2 632 ± 4	2 636 ± 4	2 632
Δ_4-pregnène 3.20-dione 21-ol (désoxycorticostérone) (*)	2 872 ± 1	2 876 ± 1	2 853
Δ_4-pregnène 3.11.20-trione, 17α, 21-diol (cortisone) (*)	2 673 ± 4	2 676 ± 4	2 717
Δ_4-androstène 3.17-dione	2 569 ± 7	2 572 ± 7	2 577
5α-androstane 3β-ol, 17-one (épiandrostérone) (*)	2 656 ± 12	2 660 ± 12	2 674
Δ_4-pregnène 3.20-dione, 11.17.21-triol (cortisol) (*)	2 741 ± 8	2 744 ± 8	2 772
Δ_4-androstène 3-one, 17β-ol (testostérone) (*)	2 645 ± 7	2 649 ± 7	2 632
Δ_4-pregnène 3.20-dione (progestérone) (*)	2 864 ± 5	2 868 ± 5	2 890
5α-androstane 17β-ol, 3-one (**)	2 518 ± 6	2 522 ± 6	2 665
5α-androstane 3α-ol, 17-one (androstérone)	2 646 ± 7	2 650 ± 7	2 674
5α-androstane	2 800 ± 9	2 805 ± 9	2 809
Δ_5-cholestène 3β-ol (cholestérol)	3 960 ± 16	3 966 ± 16	3 980
5α-androstane 3.17-dione	2 609 ± 11	2 613 ± 11	2 619

(*) Non commun.
(**) Valeur donnée sous toute réserve.

DISCUSSION. — 1° *Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs théoriques.* — Les enthalpies molaires normales de combustion mesurées à la microbombe correspondent à un état physique standard qui est, pour ces corps, à 25°C, un état solide, alors que les enthalpies théoriques sont calculées à partir d'incréments correspondant à l'état gazeux. Pour avoir une comparaison rigoureuse il faudrait donc corriger l'une des colonnes des enthalpies de sublimation qui n'ont pas été encore directement mesurées mais que l'on estime être d'environ 20 à 30 kcal.mole⁻¹ (2).

D'autre part, les enthalpies théoriques ne tiennent pas compte de liaisons supplémentaires éventuelles, comme une liaison intramoléculaire, ou de l'influence stérique des substituants et de leur position dans l'espace (axiale ou équatoriale).

Dans ces conditions, les valeurs mesurées sont de l'ordre de grandeur des valeurs calculées théoriquement, sauf pour le 5α-androstane

17β-ol 3-one pour lequel la valeur expérimentale est inférieure de près de 150 kcal.mole^{-1} à la valeur théorique. Nous devons donc faire des réserves sur ce résultat et envisageons de reprendre l'étude de ce corps sur un échantillon d'une autre origine.

2° *Comparaison des divers stérols entre eux.* — Tous ces stérols diffèrent les uns des autres, soit par la position de la double liaison dans le noyau A ou B, la présence ou non d'une fonction alcool ou cétone en C_{11}, etc., il est possible de faire une étude énergétique approfondie dont nous nous bornerons à citer quelques exemples.

a. La double liaison entre les carbones 4 et 5 du Δ_4-androstène 3.17-dione par saturation permet de passer au 5α-androstane 3.17-dione. La différence énergétique expérimentale est de

$$(-2\,572) - (-2\,613) = +41\ \text{kcal.mole}^{-1}$$

(incrément théorique + 42 kcal.mole^{-1}) et le traitement statistique en fonction du nombre de mesures donne un risque d'erreur P de 5 %. On peut donc dire que cette double liaison est de type classique.

b. Il est possible, par exemple, de noter des différences sur la stabilité de la molécule lorsqu'on passe d'une fonction alcool à une fonction cétone portée par le même carbone, suivant la position de ce carbone, toute chose étant identique par ailleurs, en dehors, bien entendu, de l'énergie du réseau, c'est-à-dire du terme correctif dû à l'enthalpie de sublimation.

— Ainsi sur C_{17} (testostérone et Δ_4-androstène 3.17-dione), le passage de la fonction alcool à la fonction cétone correspond à 77 kcal.mole^{-1} avec $P = 0{,}05$.

— Sur C_3 (épiandrostérone et 5α-androstane 3.17-dione) la différence est de 47 kcal.mole^{-1}, $P = 0{,}20$.

— Sur C_{11} (cortisol et cortisone), cette différence est de 68 kcal.mole^{-1}, $P = 0{,}02$.

La valeur théorique couramment admise pour ce type de transformation est de 55 kcal.mole^{-1}.

c. Par contre, si nous comparons les états énergétiques des deux épimères (androstérone et épiandrostérone), la différence de chaleur de combustion n'est pas statistiquement significative; en réalité, nous n'avons disposé que de très peu de substance, ce qui ne nous a permis qu'un nombre restreint d'essais. Un plus grand nombre d'expériences nous donnera, sans doute, une différence statistiquement significative.

Conclusion. — Notre méthode de mesures à la microbombe, avec son avantage pratique de travailler sur de très faibles quantités de substances, nous permet, par une étude statistique des résultats, d'obtenir des enthalpies molaires de combustion de l'ordre de 2 800 kcal.mole^{-1} avec une précision de ± 6 à 7 kcal.mole^{-1}. Il est alors possible de calculer, à partir des résul-

tats expérimentaux, les différences d'énergie entre les molécules de conformation très voisine avec une très bonne probabilité; la mesure des chaleurs de sublimation, que nous mettons au point, donnera encore une plus grande précision.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) E. BILLS, W. COX et G. STEEL, *J. Biol. Chem.*, 84, 1929, p. 665.

(2) H. TACHOIRE, *Thèse de Sciences physiques*, Marseille, 1965.

(D. P. et H. P. : *U. E. R. de Chimie, Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme*, 13e, *traverse de la Barasse*, 13-*Marseille, Bouches-du-Rhône;*
J.-Cl. G. : *Hôpital Michel Lévy, C. H. U.*, 13-*Marseille. Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude cinétique du transfert électrochimique de l'ion* Sn^{2+} *en solution aqueuse par la méthode de double impulsion galvanostatique.* Note (*) de MM. **Jean Amosse**, **Pierre Carle** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'insertion d'un système résistance-capacité à la sortie du générateur d'impulsion principale permet d'obtenir un signal galvanostatique d'amplitude donnée au bout d'un temps de 200 ns après le départ de la préimpulsion. Par cette méthode, on trouve, pour la constante de vitesse de la réaction $Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$ déterminant la cinétique, la valeur $k = 10^{-2}\ cm.s^{-1}$.

Les auteurs [(1), (2)] s'accordant à reconnaître la rapidité du système Sn (II)-Sn, nous avons entrepris l'étude de celui-ci par la méthode de double impulsion galvanostatique qui permet d'atteindre les valeurs des paramètres caractérisant le transfert.

Cette méthode proposée par Gerischer et Krause (3) met en jeu deux impulsions galvanostatiques : la préimpulsion de très courte durée et de forte amplitude assure la charge de la capacité de double couche; l'impulsion principale, d'une durée de quelques microsecondes et de plus faible amplitude, permet de fixer la valeur de l'intensité de transfert qui traverse l'électrode. La tension atteinte par celle-ci est lue au début de la deuxième impulsion, c'est-à-dire avant que la polarisation de diffusion n'intervienne.

Il importe de réduire la durée de la préimpulsion afin que le courant de transfert traversant l'électrode pendant cette période soit négligeable et n'affecte pas la valeur de la surtension mesurée au début de l'impulsion principale [(4), (5)]. Le montage que nous avons réalisé comporte deux générateurs de puissance G_1 et G_2 type H-P 214 A couplés par l'intermédiaire d'une diode et reliés à la masse du circuit par des résistances de 50 Ω. Une résistance R de forte valeur, en série dans le circuit, maintient l'impulsion principale à une amplitude constante, indépendante des variations de résistance de la cellule d'électrolyse. Une capacité variable relie le circuit à la masse et permet d'ajuster l'impédance de celui-ci afin d'éliminer les oscillations parasites. La surtension η de la microélectrode de travail, opposée à une contre-électrode de grande surface, est mesurée à l'aide d'un oscilloscope T 614 A; l'entrée différentielle de ce même oscilloscope est connectée aux bornes de la résistance en série R incorporée au circuit, pour mesurer l'intensité de l'impulsion principale. La chute ohmique est évaluée graphiquement sur l'oscillogramme $\eta(t)$ au point de rupture de cette impulsion.

Le signal imposé à l'électrode (courbe 3), obtenu par addition de la préimpulsion (courbe 1), et de l'impulsion principale (courbe 2) est représenté sur la figure 1 *a*. La durée de la préimpulsion fournie par le générateur G_1 peut être abaissée jusqu'à 50 ns, mais en raison de la forme de

cette impulsion (courbes 1, *fig.* 1 *a* et 1 *b*), l'amplitude du signal résultant passe progressivement de l'amplitude de la préimpulsion à celle de l'impulsion principale et ne devient constante qu'après 400 ns (*fig.* 1 *a*, courbe 3). L'introduction à la sortie du générateur G_2, d'un système résistance-capacité, R_2C_2 en dérivation avec la masse, permet d'augmenter le temps de montée de l'impulsion principale (*fig.* 1 *b*, courbe 2), alors que la

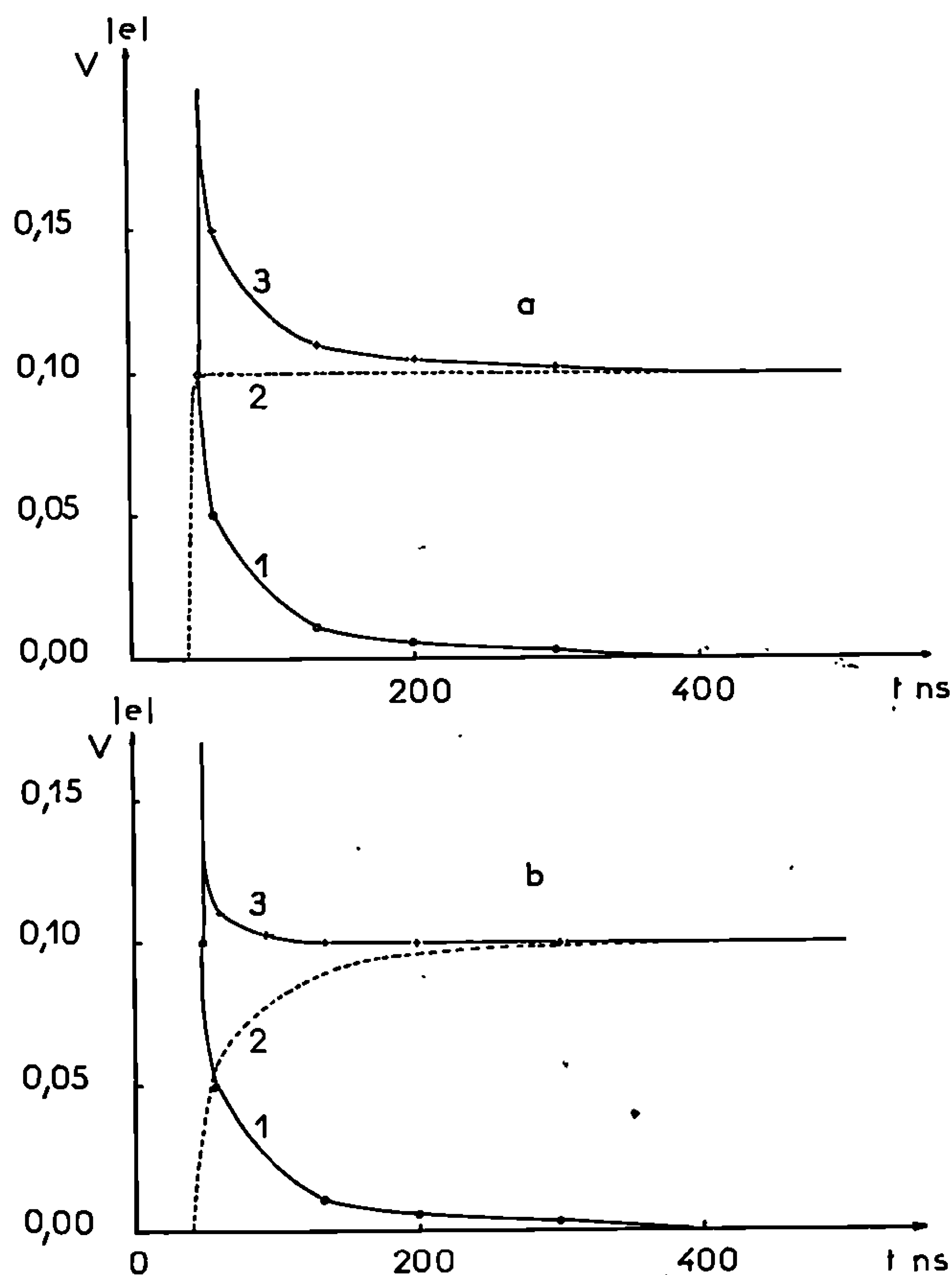


Fig. 1.

préimpulsion reste inchangée (*fig.* 1 *a* et 1 *b*, courbes 1). En ajustant correctement la position dans le temps des deux impulsions, il est possible d'obtenir un signal résultant parfaitement galvanostatique pour des temps compris entre 100 et 200 ns (courbe 3, *fig.* 1 *b*). Les performances atteintes par ce dispositif conviennent à l'étude du système rapide Sn-Sn (II).

L'électrolyte, de pH 0,5, est une solution de perchlorate stanneux, additionné d'acide perchlorique servant d'électrolyte support. En raison de l'oxydabilité de l'ion Sn^{2+}, cette solution est préparée sous atmosphère d'argon par action du métal sur le perchlorate de cuivre, puis transvasée dans la cellule de mesure par pression de ce gaz.

Nous avons tracé tout d'abord les droites de Tafel cathodiques et anodiques pour différentes valeurs de la concentration en ion Sn^{2+},

comprises entre 3.10^{-3} ion-g.l^{-1} et $4,1.10^{-2}$ ion-g.l^{-1}. Pour une concentration $c_{Sn^{2+}}$ donnée, les densités de courant d'échange à l'équilibre i_{0a} et i_{0c} sont très voisines, ce qui montre que la réaction anodique est inverse de la réaction cathodique. Ainsi la somme des coefficients de transfert doit être égale à l'unité.

Nous avons déterminé, d'autre part, la résistance de polarisation par la mesure de la densité de courant pour un faible déplacement de la tension autour de sa valeur d'équilibre. Pour une concentration $c_{Sn^{2+}}$ donnée, les droites cathodique et anodique ayant la même pente, les résistances de polarisation sont égales. On peut affirmer que le nombre d'électrons échangés est le même au cours des réactions de transfert anodique et cathodique. Pour la concentration 3.10^{-3} ion-g.l^{-1} par exemple, la résistance de polarisation est égale à $9\ \Omega.\text{cm}^2$. Compte tenu de la valeur de i_0 déterminée par l'extrapolation des droites de Tafel correspondantes (0,142 A/cm^{-2}), on tire de la formule

$$R_p = \frac{1}{i_0}\frac{RT}{zF},$$

le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de transfert de charge $z = 2$. Les coefficients de transfert anodique et cathodique, obtenus à partir des pentes des droites de Tafel sont égaux respectivement à 0,55 et 0,46 : leur somme est peu différente de l'unité. L'examen des courbes de polarisation montre qu'aucune surtension de cristallisation consécutive à la diffusion des adatomes sur la surface de la cathode n'apparaît; ceci confirme que, sur les électrodes préparées par dépôt électrolytique, ce phénomène est négligeable.

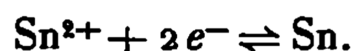
Les nombres stœchiométriques $z_{0x,\,Sn^{2+}}$ et $z_{Red,\,Sn^{2+}}$ sont donnés par les droites représentant, en coordonnées logarithmiques, les variations de la densité de courant en fonction de la concentration $c_{Sn^{2+}}$ à tension d'électrode constante ([6]).

Les résultats s'écrivent :

$$\left[\frac{\partial \log i}{\partial \log c_{Sn^{2+}}}\right]_{e,\,c_{H^+}} = z_{0x,\,Sn^{2+}} = 1 \quad \text{pour les surtensions négatives,}$$

$$\left[\frac{\partial \log i}{\partial \log c_{Sn^{2+}}}\right]_{e,\,c_{H^+}} = z_{Red,\,Sn^{2+}} = 0 \quad \text{pour les surtensions positives.}$$

La réaction de réduction est d'ordre 1 par rapport à l'ion Sn^{2+}, donc un seul ion est réduit; la réaction d'oxydation est d'ordre 0 par rapport à l'ion Sn^{2+} qui n'intervient donc pas dans cette réaction. La réaction de transfert qui commande la cinétique s'identifie à la réaction globale :



$$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn.$$

La densité de courant d'échange normale déterminée d'après les variations de la densité de courant d'échange i_0 en fonction de la concentration $c_{Sn^{2+}}$,

est égale à 2 $A.cm^{-2}$. On en tire la constante de vitesse $k = 10^{-2}.cm.s^{-1}$ dont la valeur est très supérieure à celles proposées par les auteurs précédents pour ce système [(1), (2)].

(*) Séance du 24 février 1969.
(1) M. Loshkarev et A. Kryukova, *Zhur. Fiz. Khim.*, 22, 1948, p. 805-813.
(2) S. Meibuhr, E. Yeager, A. Kozawa et F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 190-201.
(3) H. Gerischer et M. Krause, *Z. Phys. Chem.*, 10, 1957, p. 264-269.
(4) H. Matsuda, S. Oka et P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5077-5081.
(5) D. J. Kooijman et J. H. Slyters, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 1147-1151.
(6) K. J. Vetter, *Electrochemical kinetics; theoretical and experimental aspects*, Academic Press, New-York, Londres, 1967.

(*Laboratoire d'Étude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S.,* 39, *boulevard Gambetta,* 38-*Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude simultanée des courbes intensité-potentiel et capacité différentielle-potentiel pour une électrode d'or au contact de différents mélanges de nitrates alcalins fondus. Rôle de traces d'eau.* Note (*) de M. **Roger Pineaux**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes capacité différentielle-potentiel d'une électrode d'or plongée dans un bain de nitrates alcalins fondus se caractérisent par l'absence du phénomène d'hystérésis observé dans le cas du platine. Les courbes $i = f(v)$ et $c = f(v)$ pour l'or au contact de $NaNO_3$-KNO_3-$LiNo_3$ hydraté à 140°C sont semblables aux courbes obtenues dans les solutions aqueuses à la température ordinaire. L'interprétation de ces courbes est donnée. La formation d'un oxyde d'or Au...O.OH a été observée à + 1,05 V.

La différence entre le potentiel de destruction de l'oxyde en présence (+ 0,2 V) et en absence (+ 0,85 V) d'agitation est expliquée par les variations de pH.

Dans une Note précédente ([1]) l'étude simultanée des courbes $i = f(v)$ et $c = f(v)$ pour le platine dans un mélange équimoléculaire $NaNO_3$-KNO_3 à 250°C a permis de préciser, la structure de l'interphase et les réactions qui s'y produisent. Une étude similaire effectuée en remplaçant le platine par l'or, fait apparaître des différences très importantes dans le comportement de ces deux métaux.

La microélectrode d'or a été préparée par fusion d'un fil d'or à 99,99 % dans une atmosphère d'hydrogène. Avant d'être employée, chaque électrode est recuite et dégazée sous vide. La surface utile de l'électrode d'or est comprise entre 3 et 7 mm^2 environ.

Les méthodes de préparation des sels et de l'électrode de référence Ag/AgCl ainsi que le principe d'enregistrement simultané des courbes $i=f(v)$ et $c=f(v)$ ont été indiqués à propos du platine dans la Note déjà citée ([1]).

Sauf indication contraire, les bains fondus ont été fortement agités par un courant d'argon sec pendant toute la durée des expériences.

Les courbes relatives au mélange équimoléculaire $NaNO_3$-KNO_3 anhydre à 250°C sont représentées sur la figure 1 (ABCD). Ces courbes ont été tracées entre + 1,12 et — 1 V. La limite anodique est imposée par l'oxydation des ions NO_3^- qui s'effectue à +1,12 V suivant $NO_3^- \rightarrow NO_2 + 1/2 O_2 + e$. La limite cathodique a été fixée arbitrairement avant la réduction des nitrates.

Parmi les quatre courbes ABCD (*fig.* 1), deux (C et D) ont été tracées avec vitesse de balayage de 0,08 V/s par la méthode d'enregistrement simultané et les deux autres (A et B), point par point, à l'aide d'un pont d'impédance.

L'étude de la courbe intensité-potentiel (D, *fig.* 1) met en évidence deux réactions. Tout d'abord l'oxydation de NO_3^- à + 1,12 V qui se traduit par une brusque variation de courant, ensuite l'oxydoréduction du couple NO_3^--NO_2^- qui se produit vers + 0,6 V et se traduit par un double accident. Ce double accident disparaît lorsque le balayage anodique

est limité à + 1 V ce qui prouve qu'il est dû à la formation de NO_2 par oxydation de NO_3^- à + 1,12 V. Il convient de remarquer que cette oxydo-réduction s'observe à des potentiels analogues sur des électrodes de platine.

L'aspect de la courbe capacité différentielle potentiel (C, *fig.* 1) est très différent de l'aspect des courbes $c = f(v)$ tracées pour le platine. En effet, dans le cas de l'or, la courbe se caractérise par une absence presque complète du phénomène d'hystérésis. Ce qui veut dire qu'à un

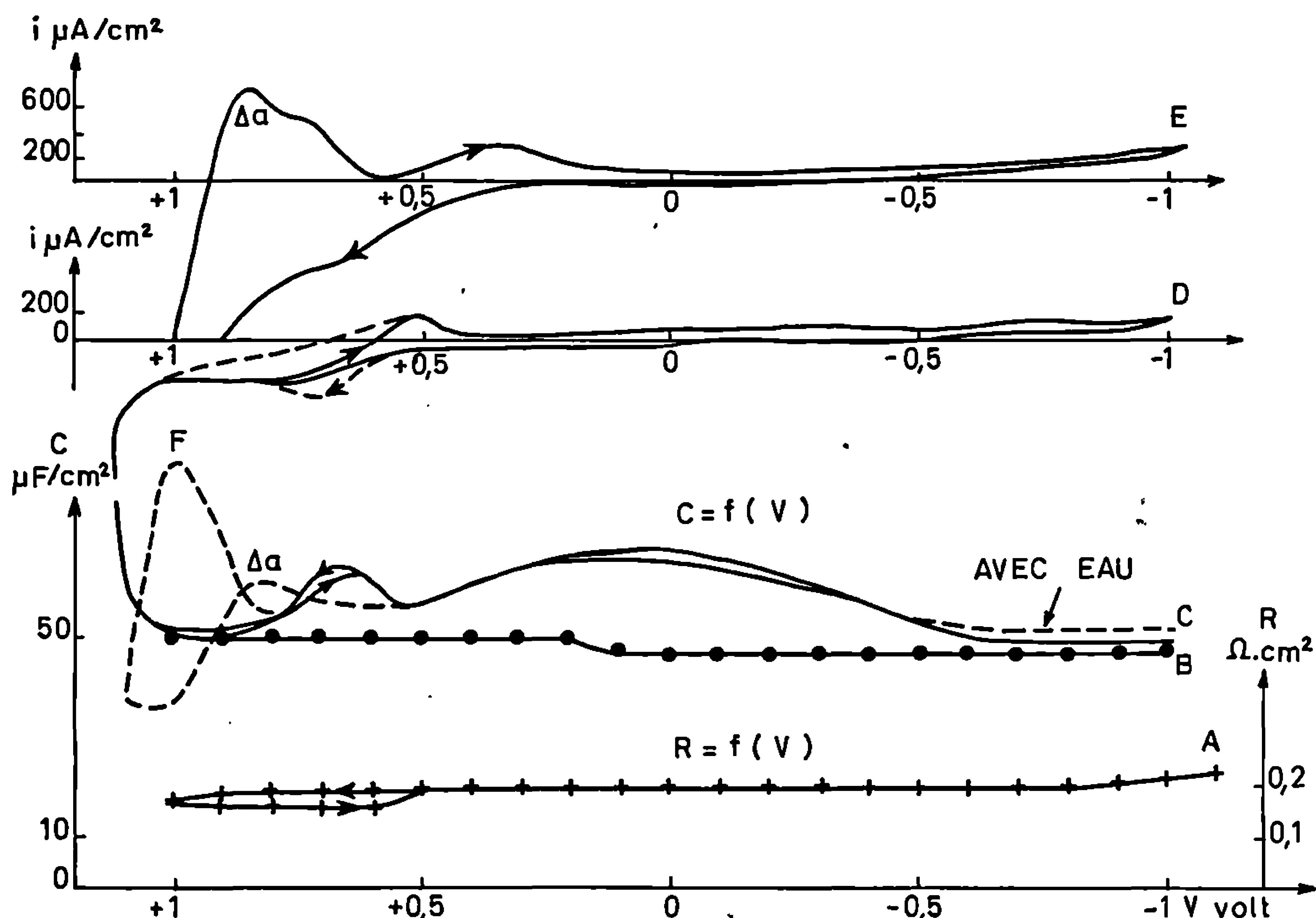


Fig. 1. — Or $NaNO_3.KNO_3$ 250°C 280 Hz.
Δ*a*, Destruction oxyde avec agitation; F, Formation oxyde.

potentiel donné la capacité différentielle de la double couche or/nitrates fondus est la même quelle que soit le sens de balayage. Cette absence d'hystérésis fait de l'or un métal de choix, analogue au mercure, mais solide, pour la fabrication d'électrodes utilisables dans les sels fondus.

L'introduction de faibles quantités d'eau M/10 000 dans l'eutectique modifie profondément les courbes intensité-potentiel et capacité différentielle-potentiel du côté anodique. Pour mieux comprendre les phénomènes observés dans le mélange $NaNO_3$-KNO_3 hydraté à 250°C, il est utile d'étudier le comportement de l'or dans un eutectique ternaire contenant : 54,54 % KNO_3 ; 18,18 % $NaNO_3$; 27,28 % $LiNO_3$ à 140°C. En effet, les courbes $i = f(v)$ et $c = f(v)$ tracées dans cet eutectique sont tout à fait analogues à celles obtenues dans les solutions aqueuses à la température ordinaire; et leur interprétation doit se faire de la même façon.

La première chose qu'il faut remarquer sur les courbes tracées dans l'eutectique ternaire (*fig.* 2) est l'absence de la décharge des ions H^+ sur

l'or. Cette décharge qui se produit dès — 0,5 V sur le platine, n'a pas encore lieu à — 1,2 V sur l'or. Au-delà de ce potentiel, les ions H^+ ne se déchargent toujours pas mais la réduction des nitrates commence.

— Du côté anodique, la présence d'eau favorise la formation d'un oxyde sur l'or. Cet oxyde fait reculer le potentiel d'oxydation de NO_3^- jusqu'à + 1,5 V. La formation de cet oxyde se traduit par une vallée sur la courbe intensité-potentiel (B, *fig.* 2) et un pic sur la courbe capacité potentiel (A, *fig.* 2). Cette vallée et ce pic se situent à + 1,05 V.

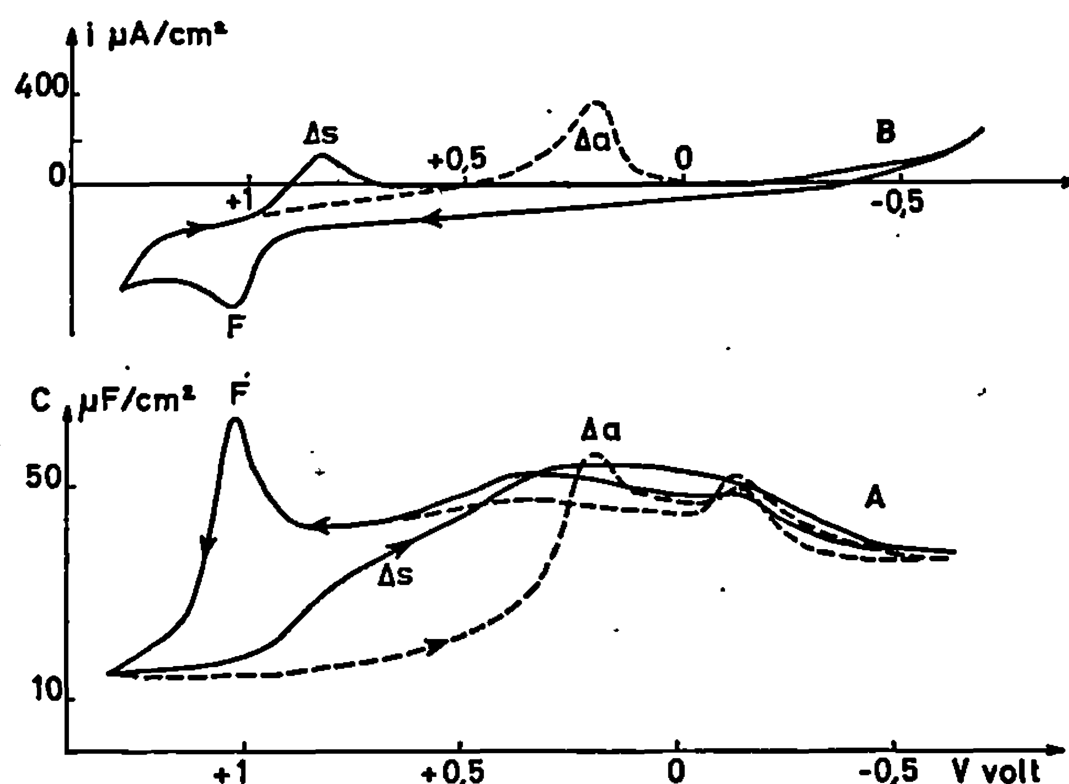
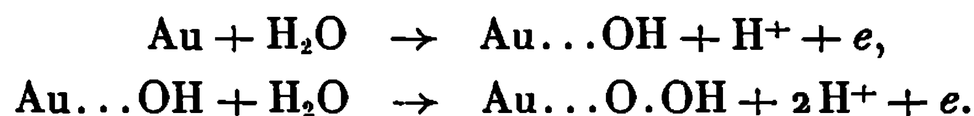


Fig. 2. — Or eutectique ternaire 140°C.
Δ*a*, destruction oxyde avec agitation; Δ*s*, destruction oxyde sans agitation;
F, Formation oxyde.

Lorsque l'électrode est oxydée, la capacité différentielle de la double couche diminue fortement : elle passe de 40 µ/cm² en moyenne pour une électrode non oxydée à 13 µF/cm² pour l'électrode oxydée.

Puisque cet oxyde d'or n'apparaît pas dans l'eutectique anhydre, il est naturel de faire intervenir l'eau dans sa formation. L'oxyde doit être Au...O.OH, il est formé suivant :



$$\mathrm{Au} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Au...OH} + \mathrm{H^+} + e,$$
$$\mathrm{Au...OH} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Au...O.OH} + 2\mathrm{H^+} + e.$$

La destruction de cet oxyde du côté cathodique s'effectue différemment suivant que l'électrolyse est agité ou non.

En absence d'agitation, la destruction de l'oxyde commence à + 0,85 V et se traduit par un pic sur la courbe intensité-potentiel (B. *fig.* 2) et par une lente augmentation de la capacité sur la courbe capacité différentielle-potentiel (A, *fig.* 2).

Lorsque le bain est fortement agité par un courant d'argon sec, la destruction de l'oxyde ne s'effectue qu'à + 0,2 V et se traduit par l'apparition d'un pic à ce potentiel sur chacune des courbes A et B.

Cette différence entre les potentiels de destruction de l'oxyde s'explique par la différence de pH au voisinage de l'électrode. En effet, l'absence d'agitation laisse, au voisinage de l'électrode, les ions H^+ qui apparaissent pendant la formation de l'oxyde. Le pH diminue et cette diminution favorise la destruction de l'oxyde qui a lieu très tôt (+ 0,85 V). Au contraire l'agitation chasse les ions H^+ qui apparaissent, le pH remonte et la destruction de l'oxyde n'a lieu qu'à (+ 0,2 V).

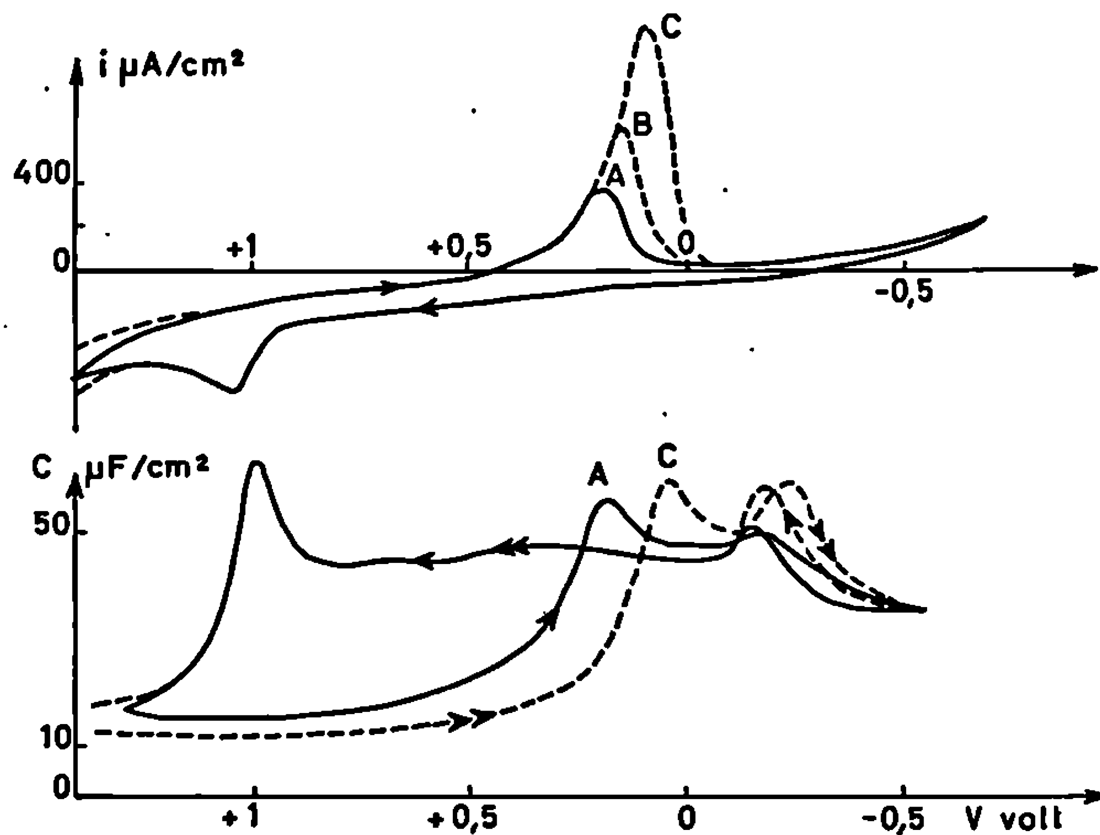


Fig. 3. — Or eutectique ternaire M/10 000 H_2O 140°C.
A, Balayage permanent; B, Arrêt anodique 15 s; C, Arrêt anodique 1 m.

La figure 3 montre qu'un arrêt anodique augmente l'épaisseur de la couche d'oxyde. Une telle augmentation de l'épaisseur du film ne peut être obtenue pour le platine dans le même électrolyte.

Il est maintenant facile d'interpréter les phénomènes observés dans l'eutectique binaire hydraté à 250°C.

La formation d'un oxyde d'or s'observe sur la courbe $c = f(v)$ (c en pointillé, *fig.* 1). En effet, le pic correspondant à la pseudocapacité de formation de l'oxyde apparaît à + 1,05 V sur cette courbe et apparaissait au même potentiel pour un eutectique ternaire. La vallée correspondante n'apparaît pas complètement sur la courbe $i = f(v)$ (E, *fig.* 1) car elle est en partie masquée par l'oxydation de NO_3^-.

L'existence d'une couche d'oxyde à la surface de l'or entraîne ici encore une diminution de la capacité différentielle.

La destruction de l'oxyde s'effectue à + 0,8 V que le bain soit agité ou non. Ceci prouve que le pH est toujours faible au voisinage de l'électrode car l'eau est fortement dissociée à 250°C.

(*) Séance du 10 février 1969.

(¹) R. Pineaux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1449.

(*Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Cinétique de croissance des nouveaux cristaux dans le fer de haute pureté déformé.* Note (*) de Mme **Jacqueline Rzepski** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié la vitesse et l'énergie d'activation de croissance des nouveaux cristaux dans du fer très pur fortement laminé. Outre l'importance de l'orientation de la matrice et des nouveaux cristaux, les résultats montrent l'existence, pour des cristaux de même orientation, de deux cinétiques de croissance à température peu élevée.

Les études faites sur le recristallisation du fer fortement laminé donnent des résultats très dispersés. Ainsi les valeurs de l'énergie d'activation de croissance vont, selon les auteurs, de 32 kcal/at-g ([1]) à 92 kcal/at-g ([2]). Cette dispersion peut avoir deux origines principales : d'une part, les différences de pureté du métal étudié; d'autre part, les différences de structure et d'orientation de la matrice écrouie, qui résultent des traitements mécaniques et thermiques subis avant laminage et du mode de laminage.

Nous disposions au laboratoire de Vitry d'un fer très pur préparé par zone fondue sous hydrogène, en nacelle de cuivre refroidie, à partir d'un métal déjà purifié en solution chlorhydrique sur des résines échangeuses d'ions ([3]). La teneur en impuretés est la suivante (concentration en poids $\times.10^{+6}$).

C.	N.	Ni.	Cu.	Co.	Mo.	Mn.	Cr.	Al.
20	$3,5 \pm 1,5$	0,1	0,14	0,01	0,051	0,07	0,16	0,92

On peut remarquer que la concentration en carbone est relativement élevée, mais les observations d'Antonione ([8]) ont montré que, pour des teneurs atteignant 86.10^{-6}, cet élément a peu d'influence sur la recristallisation du fer.

Le métal écroui possède une structure subdivisée en domaines, ou « bandes d'écrouissage », dont les dimensions et l'orientation semblent avoir une influence importante à la fois sur la germination et sur la croissance. Nous avons essayé de réduire les dimensions de ces bandes par des traitements préliminaires qui conduisent à une tôle de 0,7 mm d'épaisseur, avec une taille de grains assez homogène de quelques millimètres carrés. Sur cette tôle, on fait un laminage de $(e_0 - e)/e_0 = 95\ \%$ par passes croisées dans deux directions perpendiculaires, ce qui conduit à des bandes sensiblement isotropes d'environ 1 cm² de surface, avec des limites étroites.

Nous avons découpé dans cette tôle des éprouvettes rectangulaires de 20×15 mm² sur lesquelles nous effectuons les traitements thermiques dans un bain de nitrates fondus, dont la température est fixée à ± 1°C.

Après un léger décapage, les échantillons sont polis dans un bain chimique HF/H_2O_2 (l'épaisseur enlevée est d'environ 5 μm et cela n'entraîne pas d'erreur supérieure à la précision de la mesure dès que le diamètre du grain est de 30 μm). La structure est révélée par une attaque oxydante à 100°C et observée au microscope optique.



a.



b.

Fig. 1. — Fer N 7 C, recuit 12 mn à 480°C, puis 5 mn à 450°C. (G × 111.)
a. Grains dans une limite de bandes;
b. Même échantillon : grains dans une bande.

Nous avons constaté que les premiers grains apparaissent aux limites de bandes sans temps d'incubation, mais sont très rapidement gênés dans leur croissance (*fig.* 1 *a*), et la dimension du plus gros grain se limite à un peu plus de 100 μm. Si l'on poursuit plus longtemps le recuit à la même température, des grains apparaissent à l'intérieur de certaines bandes; cette recristallisation est d'ailleurs très hétérogène car une bande peut être entièrement recristallisée alors que les bandes voisines ne contiennent aucun nouveau cristal. Des essais complémentaires nous ont montré que des différences de vitesses de germination étaient principalement à l'origine des hétérogénéités de recristallisation. Ceci est analogue aux observations effectuées sur l'aluminium ([4]). Dans une même bande, on peut distinguer

des familles de grains analogues : ils prennent une même teinte lors de l'oxydation et ont des formes géométriques semblables (*fig.* 1 *b*). Cette dernière constatation fait supposer qu'il existe des directions de croissance privilégiées pour un germe d'orientation donnée croissant dans une matrice uniforme. Les grains qui se forment dans les bandes apparaissent après un

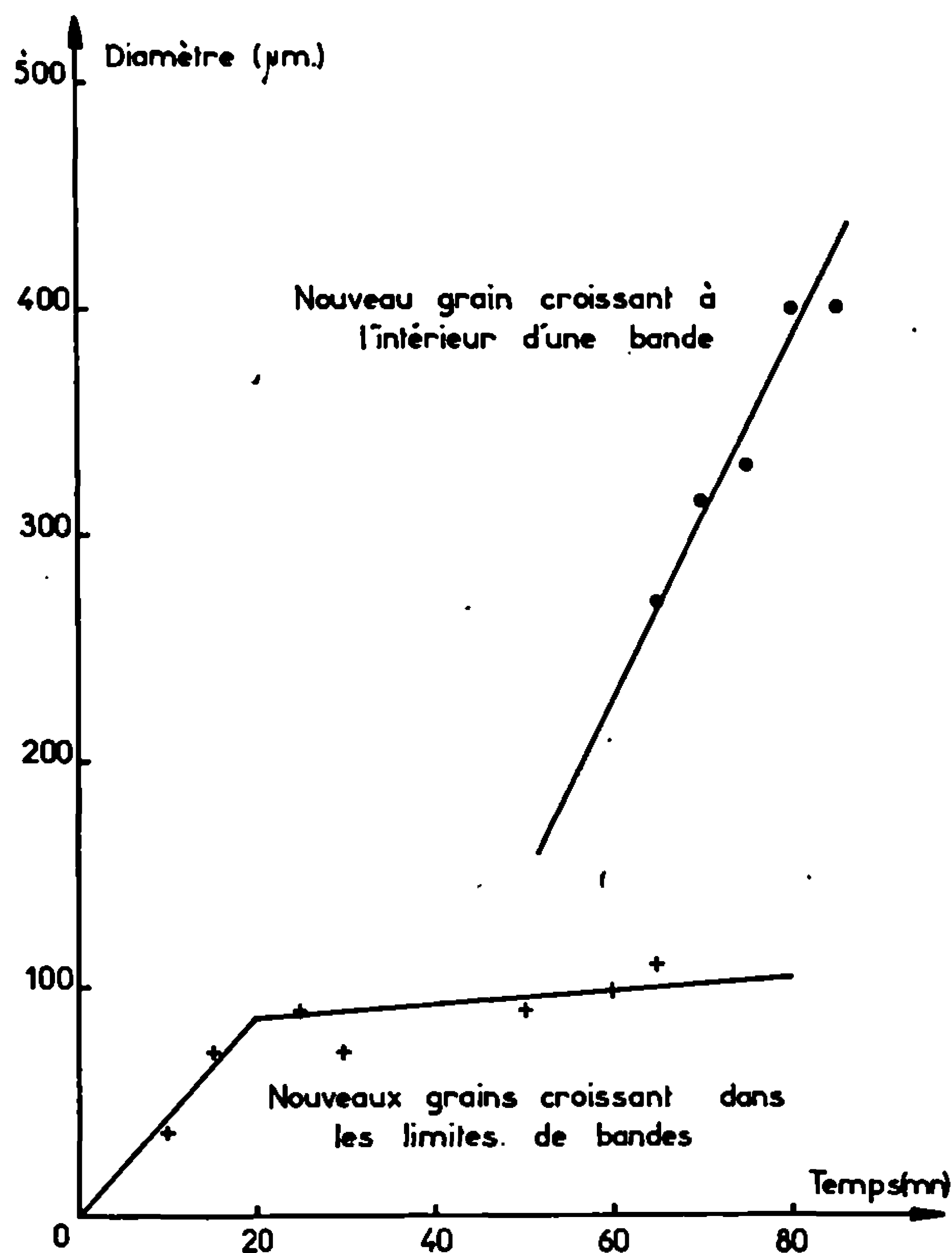


Fig. 2. — Fer N 7 C, vitesses de croissance à 450°C.

certain temps d'incubation, et leur vitesse de croissance est très différente suivant la famille de grains considérée. Elle peut être supérieure à la vitesse des grains croissant dans les limites de bandes à la même température (*fig.* 2).

Afin de simplifier le phénomène, nous avons fait, dans la partie quantitative de cette étude, des mesures de la variation du diamètre avec le temps de recuit, sur des cristaux individuels d'une même famille, croissant dans une même bande. Ceci permet d'être sûr que les conditions de pureté, d'orientation de la matrice et d'orientation du cristal sont les mêmes, et de déterminer dans les meilleures conditions l'énergie d'activation sur chaque cristal, en effectuant un changement de la température de recuit.

Pour la famille de cristaux choisie, la vitesse de croissance, à 480°C, est unique et bien définie : 315 ± 25 μm/h. A 450°C par contre, on a, pour les mêmes cristaux, des écarts entre les valeurs qui sont supérieurs à l'imprécision expérimentale. Il est possible de grouper les valeurs en deux séries

assez dispersées autour des valeurs moyennes 50 et 103 μm/h. Les mesures d'énergie d'activation de croissance faites directement sur certains des cristaux individuels dont on suit les dimensions à 450°C, puis 480°C donnent des valeurs assez variables pour différents cristaux d'un même échantillon. La précision sur ces déterminations est relativement faible car la gamme des diamètres mesurables est limitée : les cristaux se rejoignent assez rapidement au cours de leur croissance. Il semble cependant possible de distinguer deux groupes de valeurs réparties autour de 39 000 et 65 000 cal/at-g.

Ce résultat est confirmé par le calcul des énergies d'activation effectué sur les valeurs moyennes des vitesses données précédemment. Ces valeurs, qui correspondent à l'ensemble des mesures effectuées sur les cristaux de cette famille, donnent respectivement 40 000 et 66 000 cal/at-g. Il faut remarquer que l'existence de ces deux processus de croissance n'a pu être mise en évidence que grâce aux mesures sur les grains individuels; la technique de mesure du diamètre maximal ([5]) n'aurait révélé que le phénomène le plus rapide.

On peut envisager d'expliquer ces différences de vitesse et d'énergie d'activation de croissance, pour des cristaux analogues dans une matrice apparemment homogène, par des variations locales de l'orientation de la matrice, non décelées par l'attaque micrographique. Il en résulterait des différences de vitesse de croissance, soit directement par une modification de la structure du joint de grains, soit indirectement par un freinage sélectif dû aux impuretés résiduelles comme cela a été constaté dans le cas de l'aluminium ([6]) et du plomb ([7]).

Nous nous proposons de préciser les effets d'orientation en étudiant la recristallisation sur des monocristaux de fer déformés.

(*) Séance du 17 février 1969.

([1]) V. G. Epiphanov, E. E. Zasimchuk et L. N. Larikov, *Dopovidi Akad. Nauk. Ukrainian S. S. R.*, 1966, p. 889.

([2]) W. R. Hibbard et W. R. Tully, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 337.

([3]) Vu Quang Kinh, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 65, n° spécial, 15 juin 1968, p. 49.

([4]) R. Fromageau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4667; *Thèse*, Paris, 1968.

([5]) W. C. Leslie, F. J. Plecity et J. T. Michalak, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 691.

([6]) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1465.

([7]) K. T. Aust et J. W. Rutter, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 119.

([8]) C. Antonione, G. Della Gatta, A. Lucci et G. Venturello, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 65, n° spécial, 15 juin 1968, p. 327.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Équilibre de phase entre un composé non stœchiométrique et une solution liquide régulière.* Note (*) de M. **Maurice Schneider**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Étude de la cristallisation d'un solide en équilibre avec une solution liquide régulière : relations entre la nature et la concentration des défauts ponctuels et les paramètres définissant la solution régulière.

La cristallisation à partir de solutions liquides non stœchiométriques est parfois utilisée pour la synthèse de composés semi-conducteurs [([1]) à ([4])]. Dans le cas fréquent où le composé AB peut présenter un faible écart stœchiométrique, c'est-à-dire admettre une certaine concentration de défauts de réseau, il est intéressant de chercher dans quelle mesure les conditions de cristallisation (essentiellement température et concentration de la solution) influent sur la composition exacte du solide cristallisé.

Ce problème peut être traité si l'on fait l'hypothèse simplificatrice, que la cristallisation s'effectue dans des conditions telles, que les phases liquide et solide sont presque en équilibre.

Nous exposons dans cette Note un modèle d'équilibre entre une phase liquide régulière et un composé cristallisé, et nous discutons les modalités expérimentales qui permettront d'appliquer ce modèle, en vue de l'identification des défauts de réseau dans les cristaux semi-conducteurs.

1. Concentration de défauts ponctuels simples dans un composé binaire en équilibre avec une solution liquide régulière. — Nous calculerons les potentiels chimiques des éléments A et B dans la phase liquide et dans la phase solide; en égalant ces potentiels, nous exprimerons les conditions imposées par l'équilibre chimique.

a. Calcul des potentiels chimiques dans la phase cristallisée. — Le modèle employé pour décrire le cristal est dérivé de celui conçu par Guggenheim ([5]). Soit un cristal AB, de volume V à la température T, présentant un écart stœchiométrique dû à des défauts ponctuels simples, c'est-à-dire contenant des lacunes et des interstitiels des deux éléments.

Si N^{s} est le nombre de sites possibles pour les atomes A et B et si N_{A}^{i}, N_{A}^{h} et N_{B}^{i}, N_{B}^{h} sont respectivement le nombre d'interstitiels et lacunes de A et B, la grande fonction de partition attachée au cristal s'exprime

par

$$\Xi = \sum_{\substack{N_A^h, N_B^h \\ N_A^i, N_B^i}} \frac{N^1!}{N_A^h!\,(N^1 - N_A^h)!}\,\frac{N^1!}{N_B^h!\,(N^1 - N_B^h)!}\,\frac{2\alpha N^1!}{N_A^i!\,N_B^i!\,(2\alpha N^1 - N_A^i - N_B^i)!}$$
$$\times (\lambda_A K_A)^{N^1 - N_A^h + N_A^i} (\lambda_B K_B)^{N^1 - N_B^h + N_B^i}\, e^{-\left[\frac{N_A^h \zeta_A^h + N_B^h \zeta_B^h + N_A^i \zeta_A^i + N_B^i \zeta_B^i}{kT}\right]}, \quad (1)$$

où la sommation est étendue à toutes les configurations possibles. Les ζ désignent les énergies de formation des défauts ponctuels, λ les activités chimiques des atomes constituant le cristal, K les fonctions de partition de ces mêmes atomes relatives aux modes de vibration du cristal et aux degrés de liberté interne de chaque atome; α est un nombre caractéristique de la structure du composé.

L'approximation la plus courante pour évaluer une telle somme est de l'identifier à son terme maximal, c'est-à-dire d'imposer les conditions : $\partial\Xi/\partial N_y^x = 0$ avec $x = h$, i et $y = $ A, B. En utilisant la formule de Stirling, on est conduit aux relations suivantes :

$$\lambda_A K_A = \frac{N^1 - N_A^h}{N_A^h} e^{-\frac{\zeta_A^h}{kT}}; \qquad \lambda_A K_A = \frac{N_A^i}{2\alpha N^1 - N_A^i - N_B^i} e^{+\frac{\zeta_A^i}{kT}};$$

$$\lambda_B K_B = \frac{N^1 - N_B^h}{N_B^h} e^{-\frac{\zeta_B^h}{kT}}; \qquad \lambda_B K_B = \frac{N_B^i}{2\alpha N^1 - N_A^i - N_B^i} e^{+\frac{\zeta_B^i}{kT}}.$$

Les potentiels chimiques des atomes A et B, donnés par $\mu = kT \log \lambda$, ont pour expressions

$$\mu_A = kT \log \frac{1}{K_A} \frac{N^1 - N_A^h}{N_A^h} - \zeta_A^h = kT \log \frac{1}{K_A} \frac{N_A^i}{2\alpha N^1 - N_A^i - N_B^i} + \zeta_A^i,$$

$$\mu_B = kT \log \frac{1}{K_B} \frac{N^1 - N_B^h}{N_B^h} - \zeta_B^h = kT \log \frac{1}{K_B} \frac{N_B^i}{2\alpha N^1 - N_B^i - N_A^i} + \zeta_B^i.$$

b. Expression des potentiels chimiques dans la solution régulière. — Si la solution est un mélange régulier d'atomes A et B, on sait que les potentiels chimiques s'expriment par

$$\mu_A^l = \mu_A^{0l} + kT \log \gamma_A x_A, \qquad \text{avec} \quad \gamma_A = e^{\frac{x_B^2 \omega_{AB}}{kT}},$$

$$\mu_B^l = \mu_B^{0l} + kT \log \gamma_B x_B, \qquad \text{avec} \quad \gamma_B = e^{\frac{x_A^2 \omega_{AB}}{kT}},$$

où μ^{0l} sont les énergies libres de chaque élément sous forme liquide lorsqu'il est pur, x les concentrations atomiques des éléments dans la solution et ω_{AB} désigne l'énergie d'interaction entre les atomes A et B dans la phase liquide.

c. Connaissant maintenant les potentiels chimiques des éléments A et B dans les deux phases, nous pouvons décrire l'équilibre liquide-solide par les relations (1) à (4) valables respectivement dans le cas où les défauts dominants sont des lacunes de A, des interstitiels de A, des lacunes de B et des interstitiels de B :

$$\text{(1)} \qquad K_A \frac{N_A^h}{N^1 - N_A^h} = \frac{1}{x_A} e^{-\frac{\zeta_A^h + \mu_A^{0l}}{kT}} e^{-\frac{x_B^2 \omega_{AB}}{kT}};$$

$$\text{(2)} \qquad K_A^{-1} \frac{N_A^i}{2\alpha N^1 - N_A^i - N_B^i} = x_A e^{-\frac{\zeta_A^i - \mu_A^{0l}}{kT}} e^{+\frac{x_B^2 \omega_{AB}}{kT}};$$

$$\text{(3)} \qquad K_B \frac{N_B^h}{N^1 - N_B^h} = \frac{1}{x_B} e^{-\frac{\zeta_B^h + \mu_B^{0l}}{kT}} e^{-\frac{x_A^2 \omega_{AB}}{kT}};$$

$$\text{(4)} \qquad K_B^{-1} \frac{N_B^i}{2\alpha N^1 - N_A^i - N_B^i} = x_B e^{-\frac{\zeta_B^i - \mu_B^{0l}}{kT}} e^{+\frac{x_A^2 \omega_{AB}}{kT}}.$$

2. Discussion. — En toute rigueur, ces relations ne sont valables que si la phase liquide et le solide cristallisé sont en équilibre.

Expérimentalement, on se rapprochera d'autant mieux d'un état voisin de l'équilibre qu'on choisira, d'une part des systèmes où les phénomènes de retard à la cristallisation sont faibles, et que d'autre part, la cristallisation sera réalisée lentement. D'ailleurs, cette dernière condition est nécessaire pour obtenir des lingots homogènes et de bonne qualité cristalline, ce qui requiert en outre de maintenir la concentration de la solution constante au cours de la cristallisation.

Cette condition de quasi-équilibre étant supposée remplie au cours de la cristallisation d'un composé binaire à partir d'un mélange liquide non stoechiométrique, les relations (1) à (4) peuvent aider, dans le cas de composés à fusion congruente, à l'identification de la nature des défauts ponctuels du solide. Dans le cas d'un composé semi-conducteur, il est possible de déterminer la concentration des défauts ponctuels prédominants, sans en connaître la nature, en étudiant la variation de la constante de Hall en fonction de la température. Si par exemple nous pouvons comparer ces concentrations de défauts pour une même température de cristallisation, mais pour deux compositions différentes de la solution, l'emploi des formules (1) à (4) permettra d'identifier la nature des défauts, sous réserve de connaître ω_{AB}. On peut en général déterminer ω_{AB} si l'on connaît l'énergie de formation du composé et les pressions de vapeur des éléments sur la ligne des trois phases. En effet, dans ce cas, l'énergie de formation peut s'exprimer par

$$\Delta G = kT \log p_A p_B = kT \log x_A x_B p_A^0 p_B^0 + (1 - 2 x_A x_B) \omega_{AB},$$

où les p_0 sont les pressions de vapeur des éléments purs. En outre, le calcul de ω_{AB} permet aussi de vérifier dans quelle mesure le modèle du liquide régulier est applicable au système considéré.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) NAIM HEMMAT et M. WEINSTEIN, *J. Electrochem. Soc.*, 114, n° 4, 1967, p. 403.
(2) E. CRUCEANU et coll., *Sov. Phys. Sol. State*, 7, n° 6, 1965, p. 1456.
(3) H. RODOT et coll., *Intern. Conf. on Crystal Growth*, Birmingham, 1968 (à paraître).
(4) M. SCHNEIDER, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 564.
(5) FOWLER et GUGGENHEIM, *Statist. Thermodyn.*, 6, University Press, Cambridge, 1949.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique des solides, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Meudon-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Précipitation fractionnée des O-carboxyméthylcelluloses.* Note (*) de Mme MARGUERITE RINAUDO, présentée par M. Georges Champetier.

Nous proposons une nouvelle méthode de précipitation permettant d'établir la répartition en masses moléculaires sur les carboxyméthylcelluloses.
Ce polyélectrolyte a la propriété d'être insoluble sous sa forme saline (Na-CMC) mais soluble sous sa forme acide (H-CMC) dans le mélange eau-éthanol (30/70 en poids). Par élévation progressive du pH de la solution, on isole des fractions qui sont caractérisées en degré de polymérisation et en degré de substitution; le processus de précipitation est suivi également par conductimétrie, potentiométrie et turbidimétrie, et l'on montre que la précipitation est conditionnée essentiellement par le degré de neutralisation du polyanion.

Dans le cas particulier des O-carboxyméthylcelluloses, il y a deux distributions à considérer : distributions en masses moléculaires et en degrés de substitution, mais aucune méthode de fractionnement n'est sélective de l'un ou l'autre de ces deux paramètres. De plus, le nombre de paires solvant/non-solvant à notre disposition est très restreint; le solvant essentiel est l'eau et les non-solvants l'acétone, le méthanol ou l'éthanol.

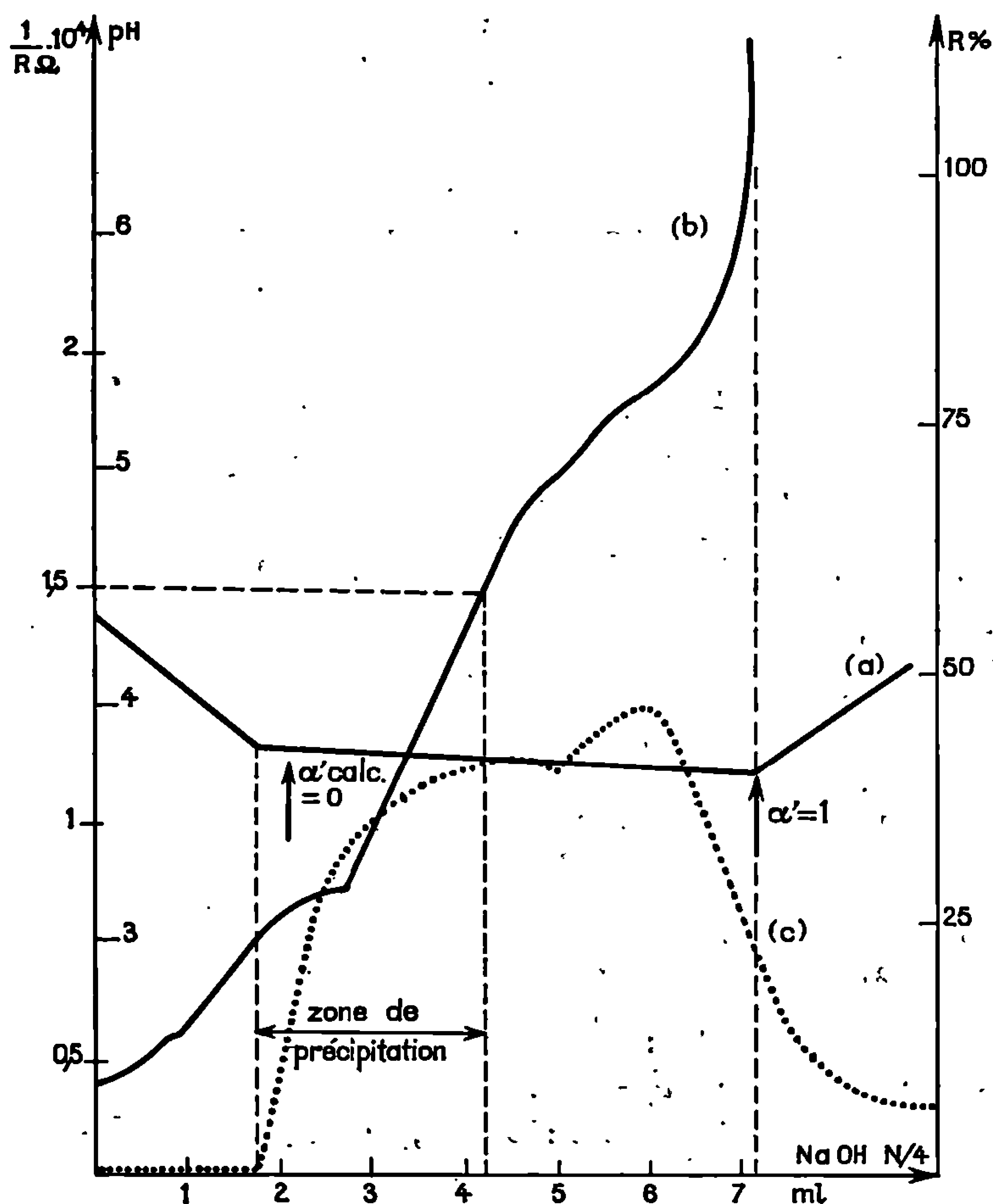
Nous proposons dans ce travail une nouvelle technique de précipitation que nous avons appliquée sur une carboxyméthylcellulose de $\overline{DS} = 1,75$ et $\overline{DP}_p = 250$ préparée au laboratoire [1]; les conditions optimales sont choisies à l'aide d'un dispositif turbidimétrique recueillant la lumière réfléchie sous un angle $\theta = 0°$ par rapport au faisceau incident.

Les conditions sont les suivantes : à 25°C, 5 g de Na-CMC sont dissous dans 150 ml d'eau. Le pH est amené à 2,5 par addition d'acide chlorhydrique 3 N, puis on ajoute 1500 ml d'éthanol (à 92 % en poids). Le pH est modifié par addition d'une solution alcoolique de soude N/4 sous agitation; parallèlement, le polyélectrolyte est progressivement neutralisé; on isole les fractions ainsi obtenues et chacune d'elles est alors redispersée dans l'éthanol puis neutralisée complètement avant d'être caractérisée. Les masses moléculaires sont déterminées par diffusion de la lumière en milieu NaCl 0,15 N et les degrés de substitution par un dosage conductimétrique [1].

La figure ci-après montre le comportement électrochimique et turbidimétrique d'une solution témoin dans les conditions choisies. Une remarque s'impose, à savoir que les points de début de neutralisation et de précipitation concordent mais ne correspondent pas au point de fin de dosage de l'excès d'acide chlorhydrique, comme nous l'avions déjà souligné

précédemment ([1]). La preuve en est que sur la forme H-CMC sans excès d'acide chlorhydrique on a déjà précipitation dans les mélanges eau-éthanol, ce qui montre l'importance de la forme dissociée (—COO⁻).

Les résultats obtenus pour le fractionnement sont consignés dans le tableau suivant; en fait, il y a une fraction peu importante de substance



Comportement conductimétrique [1/RΩ(*a*)], potentiométrique [pH (*b*)] et turbidimétrique [réflexion relative R % (*c*)] d'une solution témoin de Na-CMC dans le mélange éthanol-eau (10/1 v/v) au cours du dosage par une solution titrée de soude alcoolique.

qu'il n'est pas possible d'isoler à pH inférieur à 5 et qui confère une certaine opalescence à la solution.

Nous avons émis l'hypothèse que le phénomène de précipitation était dû à l'existence des groupes carboxyliques dissociés dont la solvatation, liée à la polarité du milieu, est nécessaire pour stabiliser la solution; ceci est en accord avec les résultats obtenus par Manléy ([2]) dans le diméthylsulfoxyde qui serait un bon solvant des éthers cellulosiques non ioniques seulement.

Pour interpréter le processus de fractionnement, nous avons cherché la relation qui existe entre la longueur de la chaîne précipitée ($\overline{DP}_p$) et le nombre de groupes ionisés par unité monomère ($\alpha'.DS$) au moment de la précipitation; la valeur du pH du surnageant et le volume d'hydroxyde alcalin nécessaire à la précipitation de la fraction permettent de calculer le degré approximatif de neutralisation α' avec une réserve en ce qui concerne la contribution des ions H^+ provenant de l'acide chlorhydrique en excès au début de la neutralisation. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU.

Précipitation fractionnée d'une carboxyméthylcellulose par modification du pH du milieu.

Fractions.	Poids de la fraction (%).	DS.	$m = 162 + 80$ DS masse de l'élément monomère.	$\overline{M}_p$.	$\overline{DP}_p$.	pH de précipitation.	Volume de NaOH N/4 ajouté (ml).	Valeur approximative du degré de neutralisation α'.	$\alpha'.DS$.
Total...	–	1,75	302	776 000	250	–	–	–	–
I.......	8,82	1,65	294	106 000	360	3,4	48,55	~ 0	–
II......	21,6	1,30	266	94 000	354	3,5	+ 2,7	$2,36.10^{-2}$	$3,07.10^{-2}$
III.....	19,6	2,17	336	107 500	320	3,5	+ 1,8	$4,33.10^{-2}$	$9,40.10^{-2}$
IV......	14,7	1,90	314	96 600	308	3,7	+ 3	$8,33.10^{-2}$	$1,58.10^{-1}$
V.......	7,85	1,40	274	63 700	232	3,7	+ 1,8	$1,15.10^{-1}$	$1,61.10^{-1}$
VI......	10,9	1,61	291	41 500	147	3,7	+ 2,4	$1,57.10^{-1}$	$2,53.10^{-1}$
VII.....	6,85	1,55	286	29 200	102	3,8	+ 2,7	$2,16.10^{-1}$	$3,35.10^{-1}$
VIII....	6,08	1,42	275	16 000	58	4	+ 3,3	3.10^{-1}	$4,40.10^{-1}$
IX.....	3,54	2,74	382	8 000	21	4,5	+ 3,6	$4,05.10^{-1}$	1,10

Caractéristiques du produit total :

Valeurs initiales : $\overline{DS} = 1,75$; $\overline{DP}_p = 250$.

Valeurs calculées après fractionnement : $\overline{DS} = 1,70$; $\overline{DP}_n = 156$; $\overline{DP}_p = 262$.

On voit qu'il y a une augmentation du produit ($\alpha'.DS$) représentant le nombre de groupements ($-COO^-$) en fonction du numéro de la fraction et que, parallèlement, la longueur de chaîne diminue; on montre qu'il n'y a pas de relation directe entre le DP et le DS, si ce n'est pour la fraction IX qui a un DS très élevé de 2,74 et un DP très faible.

En se basant sur les propriétés de polyélectrolyte des CMC, cette technique de précipitation présente l'intérêt de permettre d'isoler facilement un nombre important de fractions selon le paramètre longueur de chaîne quasi essentiellement; on notera que la floculation apparaît toujours pour des degrés de neutralisation inférieurs à 0,5; ce point est en relation directe avec les difficultés qui existent à reprécipiter des CMC en présence d'électrolytes simples à neutralité ([1]) et est bien mis en évidence sur la figure (c).

Pour conclure, on peut affirmer également que le procédé de précipitation proposé doit permettre de caractériser la réactivité des différentes celluloses dans un traitement de carboxyméthylation ou de comparer différents procédés de carboxyméthylation entre eux.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) M. Rinaudo et G. Hudry Clergeon, *J. Chim. Phys.*, 64, nos 11-12, 1967, p. 1746

(2) R. S. J. Manley, *Svensk Papperstidning*, 61, 1958, p. 96.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules végétales,*
Faculté des Sciences,
CEDEX 53, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réduction du phospho-11, du silico-11 et du phospho-2-17 tungstate.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **André Tézé**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction par étapes des hétéropolyanions des séries phospho (silico)-12 tungstiques et 2-phospho-18 tungstique, ou de leurs analogues molybdiques a fait l'objet de travaux récents. On sait que, par élévation du pH, ces séries conduisent, respectivement, aux séries 11 et 2-17 qui, par réacidification, redonnent aisément les espèces 12 ou 2-18.

Il semblait intéressant d'étudier leurs produits de réduction, et de comparer leur comportement avec celui des dérivés non réduits, particulièrement en ce qui concerne le retour aux séries 12 et 2-18.

Les silico et phospho-11 tungstate sont préparés sous forme de sels de potassium par la méthode de Kehrmann et Freinkel [1]. Le phospho-2-17 tungstate est préparé d'une manière analogue à partir du phospho-2-18 tungstate obtenu par la méthode de Wu [2]. Les solutions de titre connu sont obtenues par pesée des sels cristallisés, après détermination préalable par calcination de leur hydratation. Le titre de la solution est vérifié par dosage par la cinchonine.

Le silico-11 tungstate ($Si\,W_{11}$), en tampon acétique, possède deux vagues cathodiques. La comparaison de leur hauteur et de celle du silico-12 tungstate montre que chaque stade de réduction met en jeu 2 électrons. La décharge de l'hydrogène du tampon est avancée et se fait à — 1,20 V (*fig.* 1) par suite d'une catalyse de décharge des ions H^+ étudiée par ailleurs. Les potentiels de demi-vague, $E_{1/2}$ sont donnés en fonction du pH (*fig.* 2). Ils ont pu être mesurés en milieu acide, la transformation par acidification de $Si\,W_{11}$ en $Si\,W_{12}$ se faisant lentement.

Par électrolyse, à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure et sous atmosphère inerte, nous obtenons un dérivé bleu ayant 2 atomes W sur les 11 du polyanion à l'état pentavalent : $Si\,W_{11}$(II). L'avancement de la réduction est suivi par un coulomètre électronique et titrage volumétrique, ou par le permanganate après addition, d'alun ferrique en milieu acide, ou par l'iode ajouté en excès et dosé en retour par le thiosulfate.

Les polarogrammes des solutions progressivement réduites montrent une translation parallèle à l'axe des ordonnées, la première vague devenant anodique (*fig.* 1). La potentiométrie confirme se résultat, la courbe potentiel-redox de la solution en fonction du nombre *n* de faradays présente un point d'équivalence pour 2 F et l'allure habituelle d'une courbe de titrage-redox réversible avec intervention de 2 électrons.

Le silico-11 tungstate réduit est peu stable et évolue à température ordinaire, nous avons donc opéré la réduction à 0°C; pour éviter toute oxydation ultérieure le produit réduit est conservé en ampoule scellées.

L'étude de son évolution montre qu'il se transforme en silico-12 tungstate contenant 2 atomes W^V : Si W_{12}(II). Ce dernier est stable jusqu'à pH 11 ([3]). Nous avons vérifié que le comportement de Si W_{11}(II) après évolution était bien celui de Si W_{12}(II); les potentiels de demi-vague, assez difficiles à déterminer à l'électrode à goutte, mieux définis avec l'électrode de platine

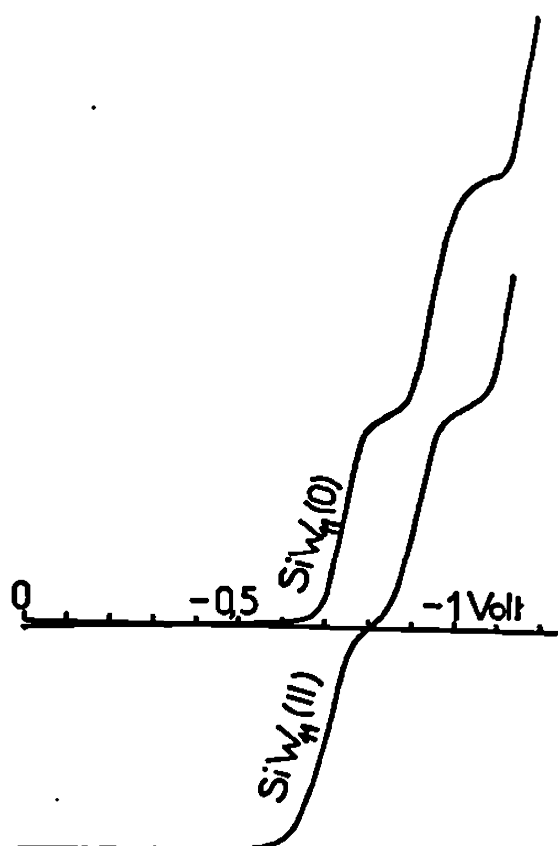


Fig. 1.

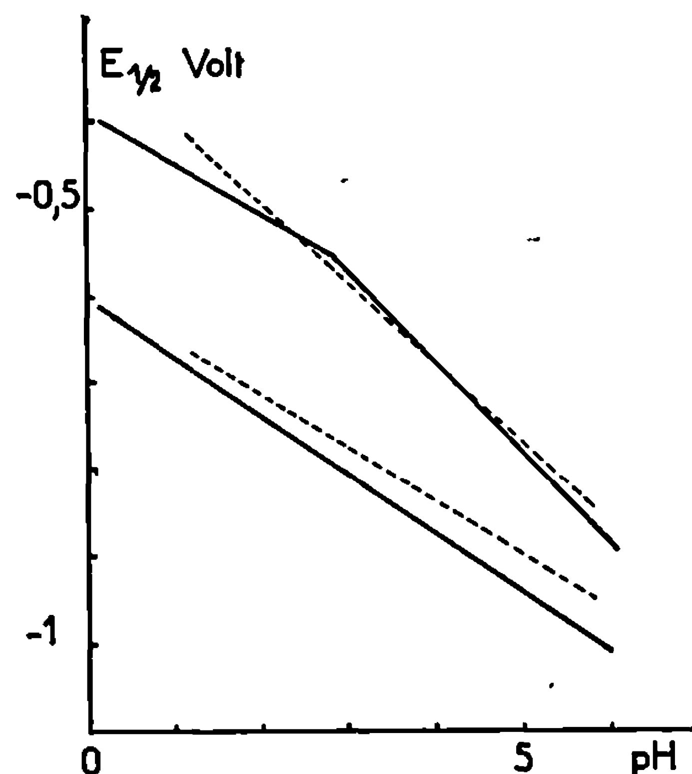


Fig. 2.

Fig. 2. — Potentiel de demi-vague en fonction du pH.
Traits pleins : SiW_{11}; pointillés : PW_{11}.

tournante, sont identiques. Au-delà de pH 11, on observe les trois vagues anodiques de Si W_{12}(III) seul produit polarographiable formé lors de la dismutation de Si W_{12}(II). D'autre part, la solution de Si W_{11}(II) évoluée, en tampon acétique, redonne, après oxydation, le polarogramme de Si W_{11} non réduit. Ceci s'interprète facilement puisque l'ion silico-12 tungstate non réduit n'est stable qu'en milieu acide et se transforme à pH plus élevé en silico-11 tungstate.

Les spectres des solutions de SiW_{12}(II) et de Si W_{11}(II) évoluées sont sensiblement identiques : même maximum de densité optique à 640 mμ, même coefficient d'extinction. On peut penser que les légères différences proviennent de traces d'autres produits réduits puisqu'il y a passage d'un composé dans lequel les 2/11 du tungstène total sont réduits à un composé où les 2/12 le sont.

L'anion phospho-11 tungstate (P W_{11}) présente à l'électrode à gouttes de mercure deux vagues de réduction. Leurs potentiels de demi-vague sont donnés en fonction du pH (*fig.* 2); elles correspondent à des étapes de deux électrons.

La réduction électrolytique, en tampon acétique, à potentiel contrôlé, sous atmosphère inerte, conduit au dérivé réduit à 2 F : P W_{11}(II) que l'on peut mettre en évidence polarographiquement, la première vague passant

dans la partie anodique comme dans le cas du silicotungstate. En outre, la courbe donnant le potentiel redox de la solution au cours de l'électrolyse présente également un point d'équivalence pour 2 F.

L'ion phospho-11 tungstate réduit évolue en donnant l'ion phospho-12 tungstate réduit à 2 F, la polarographie permet de suivre la transformation : les vagues anodiques de P W_{12}(II) dont les $E_{1/2}$ sont 0 et — 0,30 V par

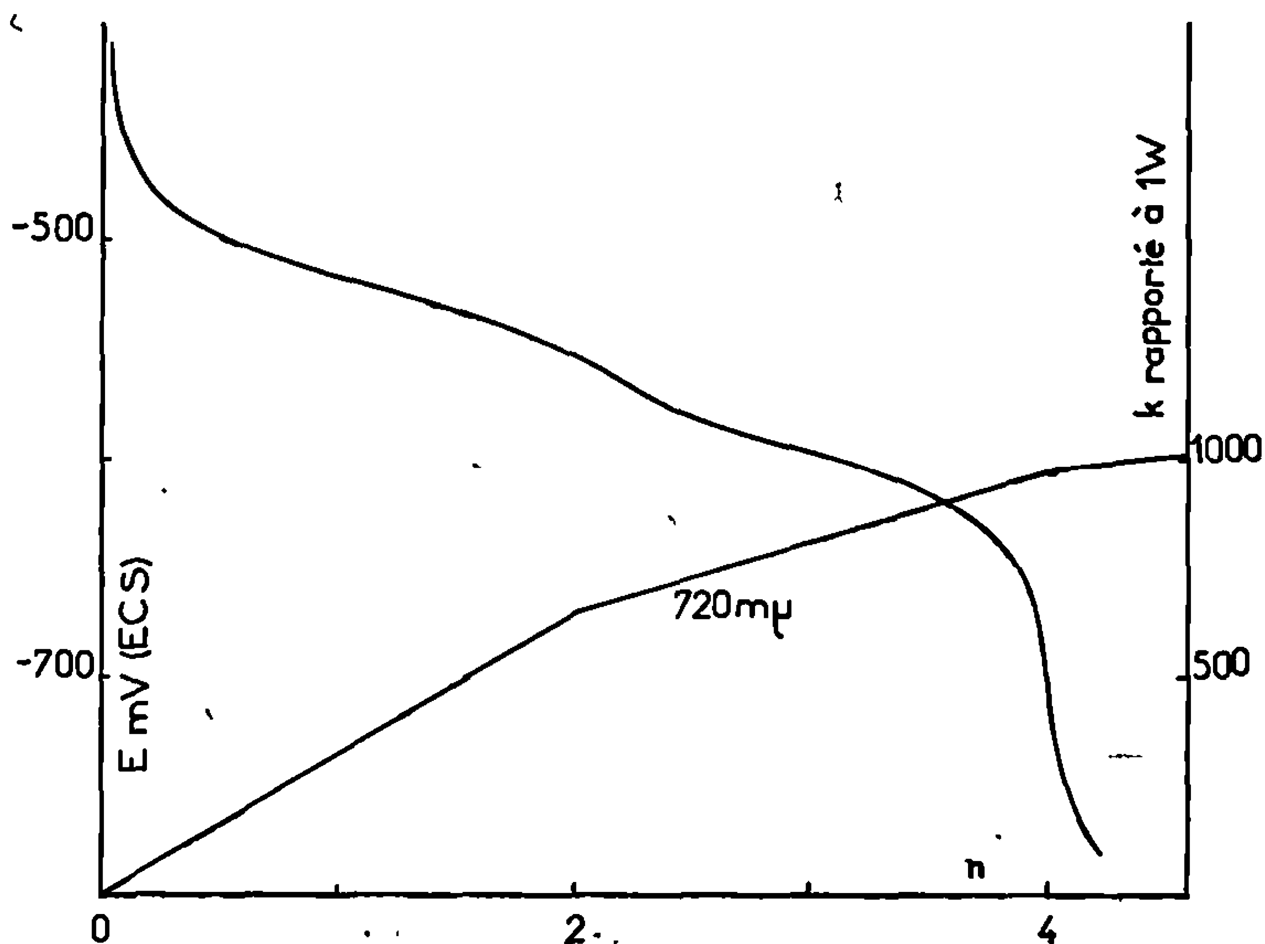


Fig. 3.

rapport à l'électrode au calomel saturée, sont visibles avec l'électrode de platine tournante (l'électrode à gouttes ne montre que la seconde). L'oxydation de P W_{11}(II) après sa transformation redonne le phospho-11 tungstate, P W_{12} non réduit n'étant pas stable au-dessus de pH 2.

Les différences de stabilités entre composés phospho et silico-tungstiques (ou molybdiques) se retrouvent dans le comportement des dérivés étudiés ici. Alors que P W_{11}(II) se transforme en P W_{12}(II) en quelques heures à la température ordinaire, la réaction correspondante avec Si W_{11}(II) se fait en environ quinze jours. La réaction est instantanée dans les deux cas si l'on ajoute une mole de tungstate par mole de dérivé réduit.

Le phospho-2-17 tungstate, en tampon acétique, présente trois vagues de réduction correspondant chacune à des étapes de 2 électrons par mole de P_2W_{17}. Les deux premières, sont confondues en une vague unique de 4 électrons aux pH < 3.

Dérivé réduit à 2 F. — Le phospho-2-17 tungstate peut être réduit par électrolyse à potentiel contrôlé sur cathode de mercure en tampon acétique. Les deux premières vagues étant particulièrement bien séparées entre pH 4,5 et 5,5, en imposant un potentiel cathodique correspondant au palier de diffusion de la vague $P_2W_{17}(O) \rightarrow P_2W_{17}(II)$ le dérivé réduit à 2 élec-

trons peut être préparé. La faible solubilité de son sel de potassium permet de l'isoler facilement.

La formation de $P_2W_{17}(II)$ a été suivie spectrophotométriquement : la courbe densité optique en fonction du nombre de Faradays par mole ayant servi à la réduction, présente une cassure pour la valeur de 2.

Pour cette même valeur le potentiel redox de la solution varie d'une façon importante (*fig.* 3). Le polarogramme montre bien le passage de la première vague dans la région anodique mais présente une préonde dont l'amplitude diminue quand la force ionique augmente (la tylose a un effet semblable); cette anomalie n'a pas lieu si les cations de l'électrolyte support sont les ions tétraméthylammonium.

De même que le phospho-11 tungstate réduit se transforme en phospho-12 tungstate réduit, le phospho-2-17 donne du phospho-2-18 mais, ici, la transformation est beaucoup plus lente; elle est instantanée si l'on ajoute du tungstate.

Dérivé réduit à 4 F. — En imposant le potentiel du palier de diffusion de la vague polarographique $P_2W_{17}(II) \rightarrow P_2W_{17}(IV)$, par électrolyse sur cathode de mercure, dans des conditions identiques aux précédentes, on forme le dérivé réduit contenant 4 W à l'état pentavalent par mole. Comme précédemment l'évolution du potentiel redox de la solution, de son spectre d'absorption (*fig.* 3) et de son polarogramme traduit la formation de $P_2W_{17}(IV)$. Il faut remarquer que si la vague cathodique IV → VI est, à une translation près, identique à la vague correspondante du dérivé non réduit la partie anodique du polarogramme ne peut être déduite par simple translation. Il ne s'agit cependant pas d'une destruction, car par oxydation à potentiel contrôlé de la solution on peut obtenir $P_2W_{17}(II)$ identifiable, entre autre, par son polarogramme plus classique.

Le dérivé $P_2W_{17}(IV)$ comme le dérivé réduit à deux électrons, évolue lentement en donnant du phospho-2-18 tungstate réduit.

(*) Séance du 24 février 1969.

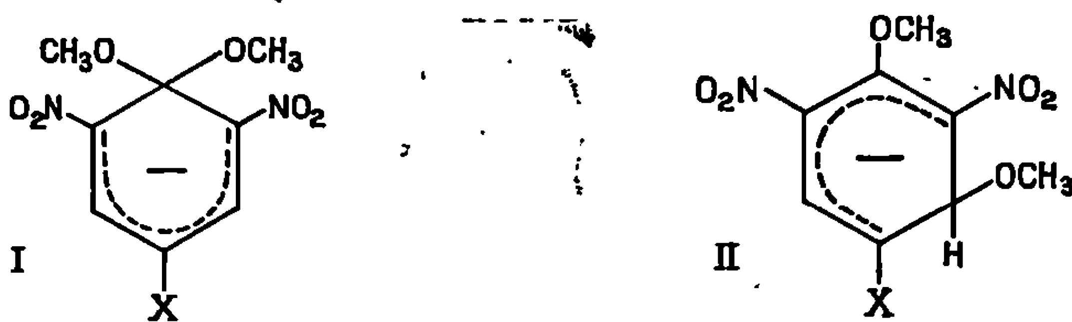
(1) KEHRMANN et FREINKEL, *Chem. Ber.*, 25, 1892, p. 1966.
(2) WU, *J. Biol. Chem.*, 43, 1920, p. 189.
(3) SOUCHAY et HERVÉ, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2486.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences,*
9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique de la formation des complexes d'addition* 1 : 1 *symétriques et dissymétriques des chloro-4 et trifluorométhyl-4 dinitro-2.6 anisoles dans les mélanges méthanol-DMSO.* Note (*) de MM. **François Terrier** et **François Millot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres d'absorption des complexes d'addition 1 : 1 dissymétriques des chloro-4 et trifluorométhyl-4 dinitro-2.6 anisoles ont été obtenus par une méthode de flux continu. Les constantes de vitesse correspondant à leur formation et à leur disparition ont été calculées.

Les ions méthoxydes réagissent dans le méthanol avec le trinitro-2.4.6 anisole et les dinitro-2.4 ou -2.6 anisoles substitués pour donner naissance aux complexes d'addition symétriques de Meisenheimer [formule (I)] ([1]). De récentes mesures R. M. N., effectuées par divers auteurs avec le trinitro-2.4.6 anisole ($X = NO_2$) dans les mélanges méthanol-DMSO riches en DMSO suggèrent néanmoins que l'apparition de l'anion I est alors précédée de la formation très rapide, par attaque des ions CH_3O^- sur le carbone 3 non substitué, d'un complexe d'addition dissymétrique [formule (II)] et thermodynamiquement moins stable [([2]) à ([6])]. Nous avons pu préciser le mécanisme de cette interaction en étudiant le comportement des chloro-4 et trifluorométhyl-4 dinitro-2.6 anisoles.



Lorsqu'on ajoute une solution diluée de méthoxyde à une solution d'indicateur, toutes deux préparées dans un solvant mixte contenant 92,6 % DMSO — 7,4 % CH_3OH (en masse), on observe en effet, et dans les deux cas, une coloration orangée qui disparaît progressivement au profit des colorations violette ($X = —Cl$) et rose ($X = —CF_3$) caractéristiques des anions symétriques (I). Nous avons obtenu les spectres correspondant aux espèces dissymétriques (II) initialement formées par une méthode de flux continu : des volumes égaux des deux réactifs sont refoulés par deux burettes automatiques « Métrohm » dans une chambre de mélange dont la sortie est reliée par un tube capillaire de 1 mm de diamètre à une cellule de quartz à circulation. La vitesse d'écoulement

adoptée est voisine de 65 cm.s^{-1} et permet d'observer dans la cuve un état stationnaire du mélange réactionnel quelques fractions de seconde après le temps zéro du mélange. La course des pistons limite évidemment le temps laissé à l'observation, de sorte que plusieurs opérations sont nécessaires pour obtenir les spectres sur toute leur étendue. Les figures 1 *a* et 1 *b*, relatives respectivement aux chloro-4 et trifluorométhyl-4 dinitro-2.6 anisoles permettent de comparer l'absorption des complexes d'addition (I) et (II).

L'utilisation d'un spectrophotomètre à flux stoppé « Durrum » nous a permis de suivre cinétiquement le phénomène à 480 mμ (X = —Cl) ou à 465 mμ (X = —CF_3), longueurs d'onde qui correspondent aux maximums

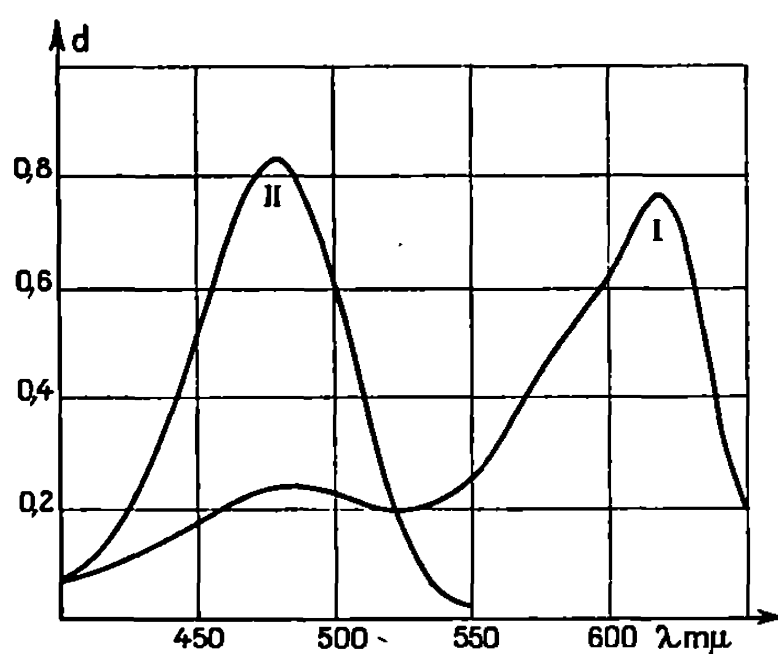


Fig. 1 *a*.

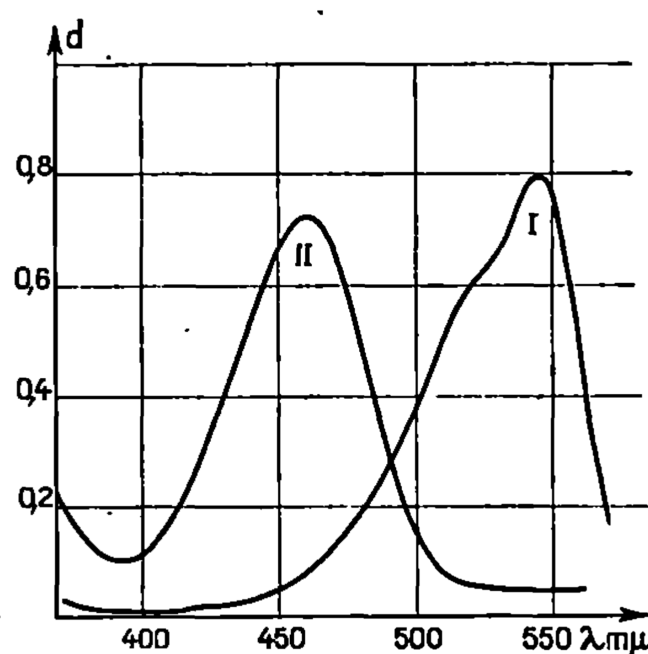


Fig. 1 *b*.

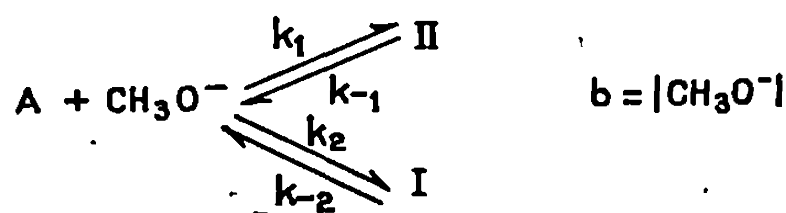
Fig. 1 *a*.

X = —Cl; $c = 3{,}08.10^{-5}$ M; $b = 4{,}8.10^{-3}$ M.

Fig. 1 *b*.

X = —CF_3; $c = 2{,}85.10^{-5}$ M; $b = 5.10^{-3}$ M.

d'absorption des anions (II). Les courbes obtenues (*fig.* 2 *a*, 2 *b*) montrent que, dans les conditions envisagées, la formation de ces anions est terminée en quelques dixièmes de seconde alors que leur disparition s'étend sur plusieurs minutes. Le schéma cinétique global qui comprend en principe deux réactions compétitives peut donc être dissocié en deux parties distinctes.



La première partie correspond, en négligeant k_2, à l'établissement de l'équilibre de constante $K_1 = k_1/k_{-1}$ et à la loi cinétique du pseudo-premier ordre suivante :

$$\text{Log}\,(d_e - d) = \text{Log}\,(d_e - d_0) - \lambda_1 t.$$

où $\lambda_1 = k_1 ab/x_e$ et où d_e et x_e représentent les valeurs de la densité optique et de la concentration de (II) à l'équilibre. La constante K_1 est trop élevée pour que nous ayons pu la déterminer dans le cas du trifluorométhyl-4 dinitro-2.6 anisole; l'ionisation est en effet totale pour toutes les concentrations de méthoxyde utilisées et on obtient une pente unité pour le tracé $\log \lambda_1 = f(\log b)$: $k_1 = 21\,900$ $s^{-1}.l^{+1}.mole^{-1}$. En revanche, nous avons mesuré l'acidité du chloro-4 dinitro-2.6 anisole : $pK_{1b} = -3,85$; pour ce composé, le tracé $\log \lambda_1 = f(\log b)$ ne présente une pente unité qu'aux concentrations de méthoxyde supérieures à 2.10^{-3} M :

$$k_1 = 5\,250\ s^{-1}.l^{+1}.mole^{-1}.$$

La seconde partie correspond à la formation lente, au niveau de la molécule A supposée en équilibre instantané avec (II), de l'anion (I)

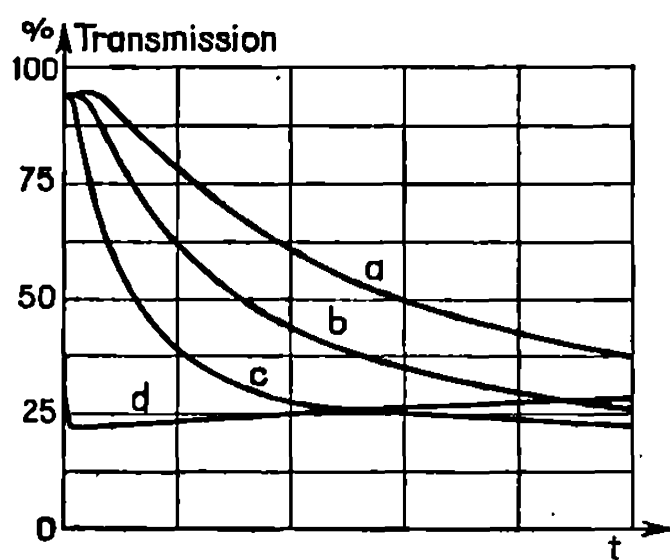


Fig. 2 a.

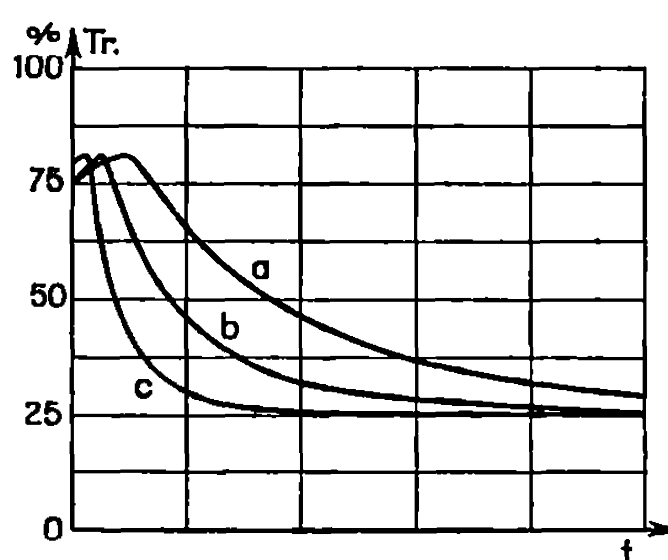


Fig. 2 b.

Fig. 2 a.

X = —Cl; $c = 1,54.10^{-5}$ M; $b = 2.10^{-3}$ M.

Fig. 2 b.

X = —CF_3; $c = 1,42.10^{-5}$ M; $b = 10^{-3}$ M.

Temps de balayage pour les cinq divisions :
(*a*) 0,1 s; (*b*) 0,2 s; (*c*) 0,5 s; (*d*) 50 s.

thermodynamiquement plus stable ($K_2 > K_1$) et dont l'apparition est suivie soit à 610 mμ (X = —Cl), soit à 545 mμ (X = —CF_3). Les cinétiques observées sont toujours du pseudo-premier ordre et la constante de vitesse apparente λ_2 s'écrit, sous sa forme la plus générale : $\lambda_2 = k_{-2}[(1 + K_1 b + K_2 b)/(1 + K_1 b)]$. Toutefois, en raison des valeurs élevées de K_1 et K_2, cette vitesse apparaît pratiquement indépendante de la concentration $\{\lambda_2 \simeq k_{-2}[(K_1 + K_2)/K_1]\}$ et égale à la vitesse de disparition de l'anion (II) suivie à 480 ou à 465 mμ; les mesures effectuées au-dessous de 2.10^{-3} M avec le chloro-4 dinitro-2.6 anisole montrent néanmoins que λ_2 croît bien avec la concentration de méthoxyde.

Les valeurs des constantes de vitesse λ_1 et λ_2 sont rassemblées dans les tableaux I *a* et I *b*.

TABLEAU I *a*.

Trifluorométhyl-4 dinitro-2.6 anisole. t = 20°C.

$10^3 b$	0,5	0,7	1	1,5	2,5	5	7,15	10,2	15,3
λ_1 s^{-1}	10,2	15,3	22,8	36	58,2	128	154	184	327
$10^2.\lambda_2$ s^{-1}	1,29	–	1,26	–	–	1,275	–	1,29	–

TABLEAU I *b*.

Chloro-4 dinitro-2.6 anisole. t = 20°C.

$10^3 b$	0,5	1	2	3	5	10	25	55	101
λ_1 s^{-1}	3,33	5,2	10,5	17,5	26,2	52,3	148	–	–
$10^3.\lambda_2$ s^{-1}	4,8	–	5,23	5,65	5,60	5,46	6,06	5,56	6,16

Nous complèterons cet ensemble de résultats en signalant que nous avons déterminé la constante K_2 pour le chloro-4 dinitro-2.6 anisole : $pK_{2b} = -4,12$ Nous en avons alors déduit les valeurs de k_{-2} et de k_2, ce qui permet de les comparer avec les constantes k_1 et k_{-1} correspondantes.

$$K_{1b} = 7\,100 \text{ l}^{+1}.\text{mole}^{-1}, \quad k_1 = 5\,250 \text{ s}^{-1}.\text{l}^{+1}.\text{mole}^{-1}, \quad k_{-1} = 0,74 \text{ s}^{-1};$$
$$K_{2b} = 13\,200 \text{ l}^{+1}.\text{mole}^{-1}, \quad k_2 = 26 \text{ s}^{-1}.\text{l}^{+1}.\text{mole}^{-1}, \quad k_{-2} = 1,98.10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) F. TERRIER, *Ann. Chim.*, 1969 (sous presse).
(2) K. L. SERVIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1508.
(3) M. R. CRAMPTON et V. GOLD, *J. Chem. Soc.* (B), 1966, p. 893.
(4) R. FOSTER et C. A. FYFE, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 3363.
(5) R. FOSTER et C. A. FYFE, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 16, 1966, p. 61.
(6) E. BUNCEL, A. R. NORRIS et K. E. RUSSEL, *Quart. Rev.*, 22, 1968, p. 123.

(Laboratoire de chimie IV,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Adsorption de différents gaz par la zéolithe synthétique* 4 A. Note (*) de MM. **André Cointot, Jean Cruchaudet** et Mme **Marie-Hélène Simonot-Grange**, présentée par M. Georges Champetier.

Les isothermes d'adsorption des gaz NH_3, SO_2, H_2S, H_2O et CO_2 par la zéolithe synthétique type 4 A ont permis de déterminer les volumes occupés par les différents adsorbats en fonction de la température et de la pression. Les valeurs du volume molaire de CO_2 adsorbé dans un domaine de température proche de la température critique ont été calculées.

Dans une Note précédente [1] nous avons présenté le réseau d'isothermes d'adsorption de l'eau par la zéolithe synthétique 4 A de formule brute $(1 \pm 0{,}03)\,Na_2O,\ Al_2O_3,\ (2 \pm 0{,}09)\,SiO_2$. L'interprétation des résultats par la théorie du « remplissage en volume » des micropores nous a conduits à déterminer le volume occupé par la vapeur d'eau en fonction de la température et de la pression. En particulier, le volume maximal occupé par les molécules d'eau adsorbées pour une pression très voisine de la pression saturante et quelle que soit la température, est du même ordre de grandeur que le volume des micropores, calculé à partir des données cristallographiques. Dans le présent travail, nous étudions et comparons l'adsorption des gaz NH_3, SO_2, H_2S, CO_2 par la même zéolithe. La mesure des quantités adsorbées s'effectue par gravimétrie isotherme pour des valeurs de la température comprise entre 0 et 125°C, la pression variant de 1 à 760 torr.

1. Calcul du volume maximal occupé par les différents adsorbats NH_3, SO_2, H_2S et H_2O. — *a. Isothermes de M. M. Dubinin.* — Pour des températures inférieures à la température critique M. M. Dubinin et coll. [2] proposent l'équation

$$(1)\qquad W = W_0 \exp\left[-\frac{B}{\beta^2}\left(T \log_e \frac{P_0}{P}\right)^2\right] = nv$$

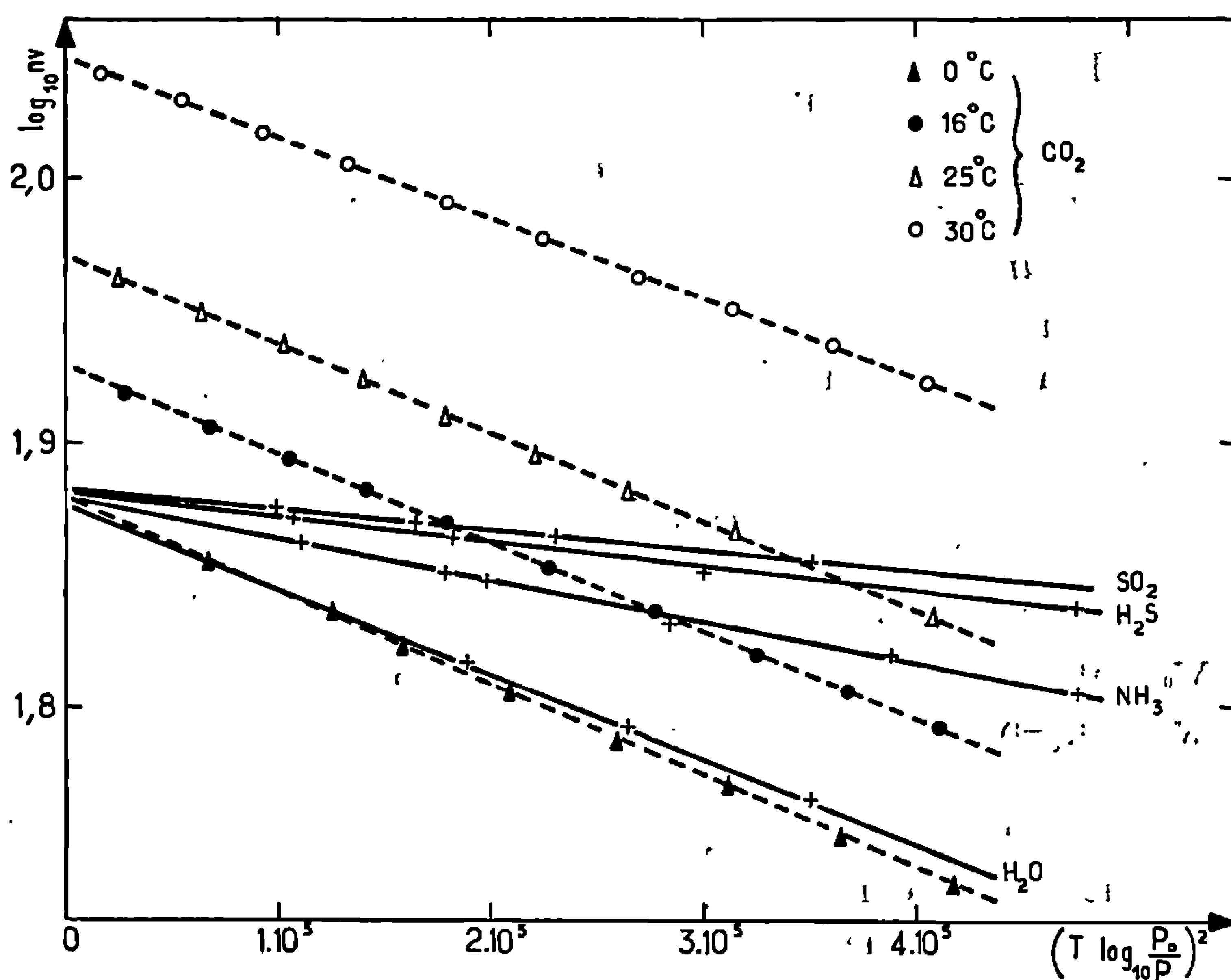
reliant le volume W occupé par la phase adsorbée à la température T, sous la pression P, au volume maximal W_0 accessible à la phase adsorbée. P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température T, B une constante caractérisant l'adsorbant, β le coefficient d'affinité; v désigne le volume molaire de la phase adsorbée et n le nombre de moles adsorbées, à la température T sous la pression P.

La transformée linéaire de l'équation (1) :

$$(2)\qquad \log_{10} W = \log_{10} W_0 - \frac{2{,}3\,B}{\beta^2}\left(T \log_{10} \frac{P_0}{P}\right)^2$$

par son ordonnée à l'origine permet d'évaluer la valeur W_0 du volume maximal occupé par l'adsorbat.

b. Détermination du volume maximal occupé par les adsorbats NH_3, SO_2, H_2S, H_2O. — Dans le cas de l'adsorption des gaz NH_3, SO_2, H_2S, H_2O la température critique de l'adsorbat est très éloignée du domaine de température étudié; on admet que la phase adsorbée se comporte, comme une phase liquide. Pour NH_3, SO_2, H_2S, H_2O en portant



$\log_{10} n\nu = f[\mathrm{T} \log_{10}(\mathrm{P}_0/\mathrm{P})]^2$ on trouve effectivement une droite unique pour chaque adsorbat quelle que soit la température; de plus, ces droites ont même ordonnée à l'origine (*fig.*, tableau I).

TABLEAU I.

Adsorbant	NH_3.	H_2O.	H_2S.	SO_2.
W_0 ($cm^3.g^{-1}$)	0,267	0,264	0,267	0,282
W_0 ($cm^3.g^{-1}$) cristallographique	0,290			

D'une part, on constate que le volume total accessible à la phase gazeuse est indépendant de la nature de l'adsorbat. C'est une grandeur caractéristique de l'adsorbant.

D'autre part, la valeur W_0 est très voisine de la valeur du volume des micropores obtenue à partir des données cristallographiques par A. V. Kiselev et A. A. Lopatkin [3]. Il semble donc qu'à une température donnée et pour une pression voisine de la pression de vapeur saturante, les différentes phases adsorbées occupent la totalité du volume des micropores.

2. Cas particulier du gaz CO_2. — Pour l'adsorbat CO_2, le domaine de température étudié (0,30°C) est proche de la température critique : 31°C. Il n'est plus possible alors d'admettre que la phase adsorbée se comporte comme une phase liquide. En effet, en prenant pour v les valeurs du volume molaire du CO_2 liquide, les isothermes ne se transforment plus dans le diagramme $\log_{10} nv = f[T \log_{10}(P_0/P)]^2$ en une seule droite, mais en un réseau de droites parallèles; chaque isotherme a sa propre transformée (*figure*).

A 0°C, le volume W_0 occupé par la phase adsorbée est identique à celui obtenu par les adsorbats étudiés précédemment (tableau II).

Tableau II.

Température (°C)	0.	16.	25.	30.
W_0 ($cm^3.g^{-1}$)	0,264	0,305	0,337	0,397
W_0 ($cm^3.g^{-1}$) cristallographique	0,290			

Au-dessus de cette température, la valeur de W_0 augmente avec la température et devient supérieure au volume des micropores déterminé à partir des données cristallographiques. Si l'on admet que le volume maximal occupé par la phase gazeuse W_0, comme nous venons de le constater précédemment est bien une caractéristique de l'adsorbant, il faut pour retrouver une transformée linéaire indépendante de la température admettre que les volumes molaires des phases adsorbée et liquide sont différents. Ayant déterminé la valeur B/β^2, à partir des différentes transformées linéaires et connaissant les valeurs expérimentales P, T, nous avons évalué les valeurs de v en prenant pour W_0 la valeur obtenue à partir des données expérimentales (tableau III).

Tableau III.

Température (°C)	0.	16.	25.	30.
v ($cm^3.g^{-1}$)	1,08	1,11	1,12	1,13

Ainsi, à une température donnée, le volume molaire de l'adsorbat CO_2 est inférieur au volume molaire de CO_2 liquide. La valeur trouvée est

intermédiaire entre celle du volume molaire de CO_2 liquide et de CO_2 solide.

(*) Séance du 24 février 1969.
(1) A. Cointot, J. Cruchaudet et M. H. Simonot-Grange, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1220.
(2) M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 72, 1950, p. 319.
(3) A. V. Kiselev et A. A. Lopatkin, *Kinetika i Kataliz, S. S. S. R.*, 4, n° 5, 1963, p. 786.

(*Laboratoire de Recherches*
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation de monocristaux de* $FeCr_2S_4$. Note (*) de MM. **Pierre Gibart** et **André Begouen-Demeaux**, présentée par M. Georges Champetier.

Des monocristaux de $FeCr_2S_4$ de 2 à 4 mm ont été obtenus par réaction de transport en phase gazeuse.

Les thiospinelles présentant à la fois des propriétés semiconductrices et un magnétisme ont suscité de nombreux travaux. Le thiospinelle $FeCr_2S_4$ a fait l'objet de mesures magnétiques [1] ($T_c \simeq 195^oK$) et la résistivité de ce matériau a été mesurée sur poudre frittée [2]. L'étude approfondie des propriétés de transport (effet Hall ordinaire et extraordinaire) et magnétiques nécessite des monocristaux.

La méthode de transport en phase vapeur employée couramment pour les composés binaires, permet aussi de préparer des cristaux de composés ternaires [3].

$FeCr_2S_4$ a d'abord été préparé sous forme de poudre à partir d'éléments très purs (Fe et Cr à 99,999 %, S à 99,99999 %). Le fer est préalablement réduit à 1000°C sous hydrogène (de pureté initiale 99,9 %, purifié sur magnésium). Un dispositif réalisé au laboratoire [4] permet de dégazer les métaux sous vide (10^{-6} mm de mercure à 1000°C), d'introduire ensuite le soufre et les métaux dans la même ampoule de silice et de sceller cette ampoule, en maintenant durant toutes ces opérations un vide dynamique de 10^{-6} mm de mercure. L'ampoule est ensuite placée dans un four possédant un gradient de température tel que les métaux soient portés à 1050°C et le soufre à 400°C. Un broyage intermédiaire et un recuit à 1000°C sont nécessaires pour obtenir une phase unique. La poudre ainsi obtenue ne contient pas de composés binaires décelables aux rayons X. Le paramètre de la maille est de $9{,}99 \pm 0{,}01$ Å.

Des monocristaux de l'ordre du millimètre ont été obtenus récemment par Haacke et Beegle [6] par transport en phase vapeur en utilisant l'acide chlorhydrique comme agent de transport. Le chlore donne de meilleurs résultats. Il s'établit entre $FeCr_2S_4$ et Cl_2 un équilibre hétérogène du type



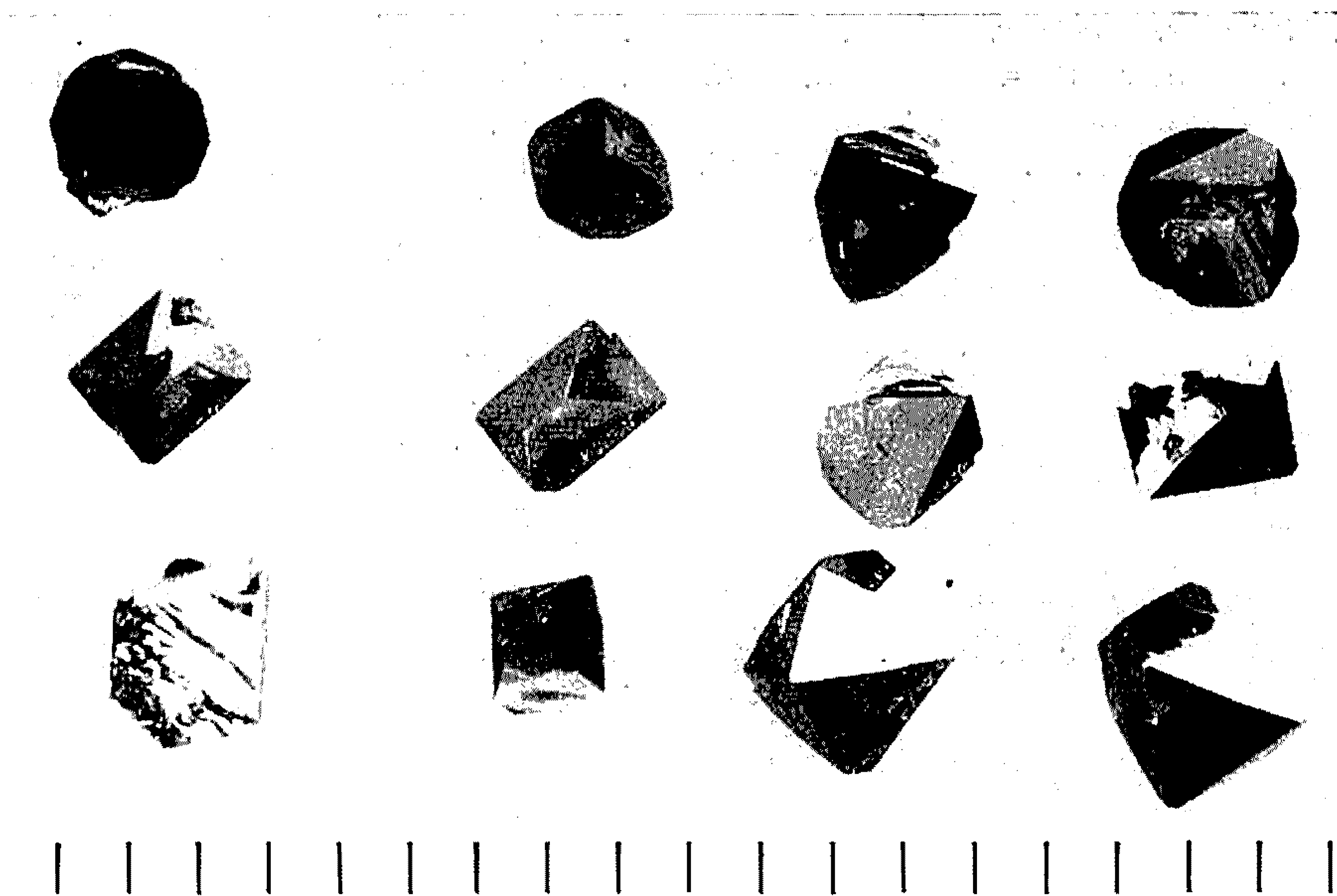
$$FeCr_2S_4 + 4\,Cl_2 \rightleftharpoons FeCl_2 + 2\,CrCl_3 + 2\,S_2.$$

(Il n'est pas exclu que d'autres équilibres fassent apparaître des espèces volatiles telles que $CrCl_4$ ou $CrCl_2$.) La pression de Cl_2 initiale est de 0,25 atm, les températures T_2 et T_1 sont fixées respectivement à 875 et 850°C.

Pour limiter la nucléation et pour obtenir des monocristaux de bonne qualité un certain nombre de précautions sont nécessaires :

— la silice subit un traitement chimique à base d'acide fluorhydrique, puis un dégazage sous vide et enfin une fusion superficielle. Ce traitement élimine les groupements OH éventuellement présents ainsi que tout défaut ou impureté de la silice qui pourrait favoriser la nucléation;

— un transport « inverse » doit être effectué en début d'expérience pour débarrasser la surface de la silice de toute trace du composé pulvérulent qui pourrait s'y trouver;



Monocristaux de $FeCr_2S_4$
obtenus par transport en phase vapeur :
durée de l'expérience, 1 mois;
échelle en millimètres.

— le passage d'un profil de température de transport inverse au profil de transport normal s'effectue de manière continue;

— l'utilisation de faibles gradients limite le nombre de germes formés, mais limite aussi la vitesse de transport.

Des cristaux de $FeCr_2S_4$ de 2 à 3 mm se présentant le plus souvent sous forme d'octaèdres (*figure*) ont été obtenus au bout d'un mois. Récemment, une expérience de transport d'une durée de trois mois a donné des cristaux de 3 à 4 mm. Des clichés de Laue montrent que la plupart des cristaux sont très bien formés. Quelques cristaux présentent de faibles déviations angulaires. Des clichés effectués dans une chambre de Weissenberg à basse

température ont montré, que les cristaux restent cubiques (au moins au-dessus de 77°K).

Cette méthode permet d'obtenir des cristaux suffisamment grands pour effectuer des mesures physiques. Les propriétés de transport de $FeCr_2S_4$ feront l'objet d'une prochaine publication. Les contrôles analytiques ont été effectués par R. Druilhe sur la microsonde électronique du C. N. E. T. Les contrôles radiocristallographiques sont dûs à J. Rioux et C. Vacherand.

Ces études sont partiellement financées par la D.R.M.E.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) K. LOTGERING, *Philips Res. Rept.*, 11, 1956, p. 190.
(2) R. J. BOUCHARD, P. A. RUSSO et A. WOLD, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 685.
(3) R. NITSCHE, *Fortschr. Miner.*, 44, 1967, p. 231.
(4) J. P. SUCHET et R. DRUILHE, *Coll. int. Dérivés semi-métalliques*, (Orsay, 1965), C. N. R. S., Paris, 1967, p. 307.
(5) G. HAACKE et L. C. BEEGLE, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 656.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., 92-Bellevue-Meudon, Hauts-de-Seine.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la maille cristalline du chlorure double de cuivre et de cadmium tétrahydraté.* Note (*) de Mme **Aline Thrierr-Sorel**, Mlle **Yvette Favre-Brun**, MM. **Hubert d'Escrienne** et **René Perret**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chlorure double de cuivre et de cadmium, $CuCl_2.CdCl_2.4H_2O$ cristallise dans le système monoclinique :

$a = 17,540$ Å, $b = 13,860$ Å, $c = 3,826$ Å, $\beta = 99°$.

Les groupes de symétrie possibles sont C 2/*c* ou C*c*. Les cristaux présentent toujours une macle par pseudo-symétrie; le plan de macle est (100).

L'étude du système $CuCl_2$-$CdCl_2$-H_2O a permis d'identifier le sel double $CuCl_2.CdCl_2$, $4H_2O$ (1) déjà signalé par ailleurs (2). A partir de solutions contenant les deux sels dans des proportions voisines de la composition stœchiométrique, le sel double cristallise rapidement en fines aiguilles vertes très fragiles. Il est très difficile d'obtenir des cristaux d'apparence régulière. L'allongement très marqué de ces aiguilles laisse prévoir une rangée dense dans cette direction, c'est-à-dire un petit paramètre : c'est effectivement ce qui a été observé.

L'étude des cristaux a été effectuée par la méthode du cristal tournant et la méthode de Weissenberg (rayonnement K_α du cuivre). Les mesures effectuées sur les diagrammes ont conduit aux paramètres absolus suivants :

$$a = 17,540 \text{ Å},$$
$$b = 13,860 \text{ Å},$$
$$c = 3,826 \text{ Å},$$
$$\beta = 99°,$$
$$V = 918 \text{ Å}^3.$$

La densité $d = 2,83$, mesurée à 25° par une méthode pyenométrique, indique un nombre de groupements formulaires $Z = 4$ par maille et est en accord avec la valeur de la densité calculée $d = 2,80$.

L'étude des extinctions systématiques dans le réseau réciproque montre que :

— quel que soit l, seules apparaissent les réflexions pour $h + k = 2n$, ce qui traduit l'existence d'un réseau à base centrée C;

— dans le plan ($h0l$) les réflexions n'existent que si l'on a $l = 2n$, donc il existe un plan de symétrie avec glissement le long de l'axe [c], normal à l'axe [b].

Les deux groupes spatiaux possibles, compatibles avec ces conditions, sont donc $C^6_{2h}(C2/c)$ et $C^4_s(Cc)$, le premier correspondant à l'holoédrie du système monoclinique et le second à l'antihémiédrie.

TABLEAU.

I.	d_{mes}.	*h k l*.	d_{calc}.
M	8,66	2 0 0	8,66
TTF	6,89	0 2 0	6,93
tf	5,42	2 2 0	5,41
apv	5,35	3 1 0	5,33
AF	4,33	4 0 0	4,33
MF	3,68	$\bar{1}$ 1 1	3,68
		2 0 1	
		4 2 0	3,67
tf	3,64	0 1 1	3,64
Mf	3,49	0 4 0	3,47
M	3,44	$\bar{3}$ 0 1	3,41
Mf	2,23	$\bar{2}$ 2 1	2,25
apv	2,97	3 4 0	2,97
		2 2 1	3,96
Mf	2,94	$\bar{1}$ 3 1	2,94
AF	2,89	0 3 1	2,92
AF	2,87	$\bar{2}$ 3 1	2,88
f	2,82	$\bar{4}$ 2 1	2,83
		1 3 1	
tf	2,71	$\bar{5}$ 1 1	2,72
MF	2,65	2 5 0	2,64
apv	2,51	$\bar{2}$ 4 1	2,52
		3 5 0	2,50
AF	2,40	$\bar{3}$ 4 1	2,43
M	2,29	$\bar{4}$ 4 1	2,31
		1 6 0	2,30
f	2,24	$\bar{1}$ 5 1	2,24
AF	2,15	$\bar{3}$ 5 1	2,15

L'indexation des raies observées sur un diagramme de poudre effectué avec un double monochromateur, est donnée dans le tableau.

Toutefois des anomalies ont été observées sur les diagrammes de Weissenberg. Lors d'une rotation autour de l'axe [*c*], les taches se séparent sur les clichés lorsque l'ordre de la strate augmente. D'autre part, lors de la rotation autour de l'axe [*b*], on observe deux systèmes de rangées non parallèles entre elles. Ces observations laissent penser que les cristaux possèdent une macle.

Un examen au microscope polarisant confirme cette hypothèse : entre nicols croisés, les cristaux montrent deux plages qui s'éteignent à 15° environ l'une de l'autre. Les extinctions sont obliques par rapport à l'allongement. Le plan de macle est le plan (100). La présence de cette macle par pseudo-symétrie permet d'interpréter les observations faites sur les diagrammes de Weissenberg.

Cette étude a été complétée par des mesures d'angle au goniomètre à deux cercles. L'angle mesuré entre les normales aux deux faces réfléchissantes, parallèles à l'allongement, repérées sur unè aiguille, est de 129°.

Cet angle, dont la valeur calculée est de 128°40′, correspond à l'angle que font entre elles les normales à une face (110) du cristal I et à une face (010) du cristal II.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) H. Bassett et R. N. C. Strain, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1795.

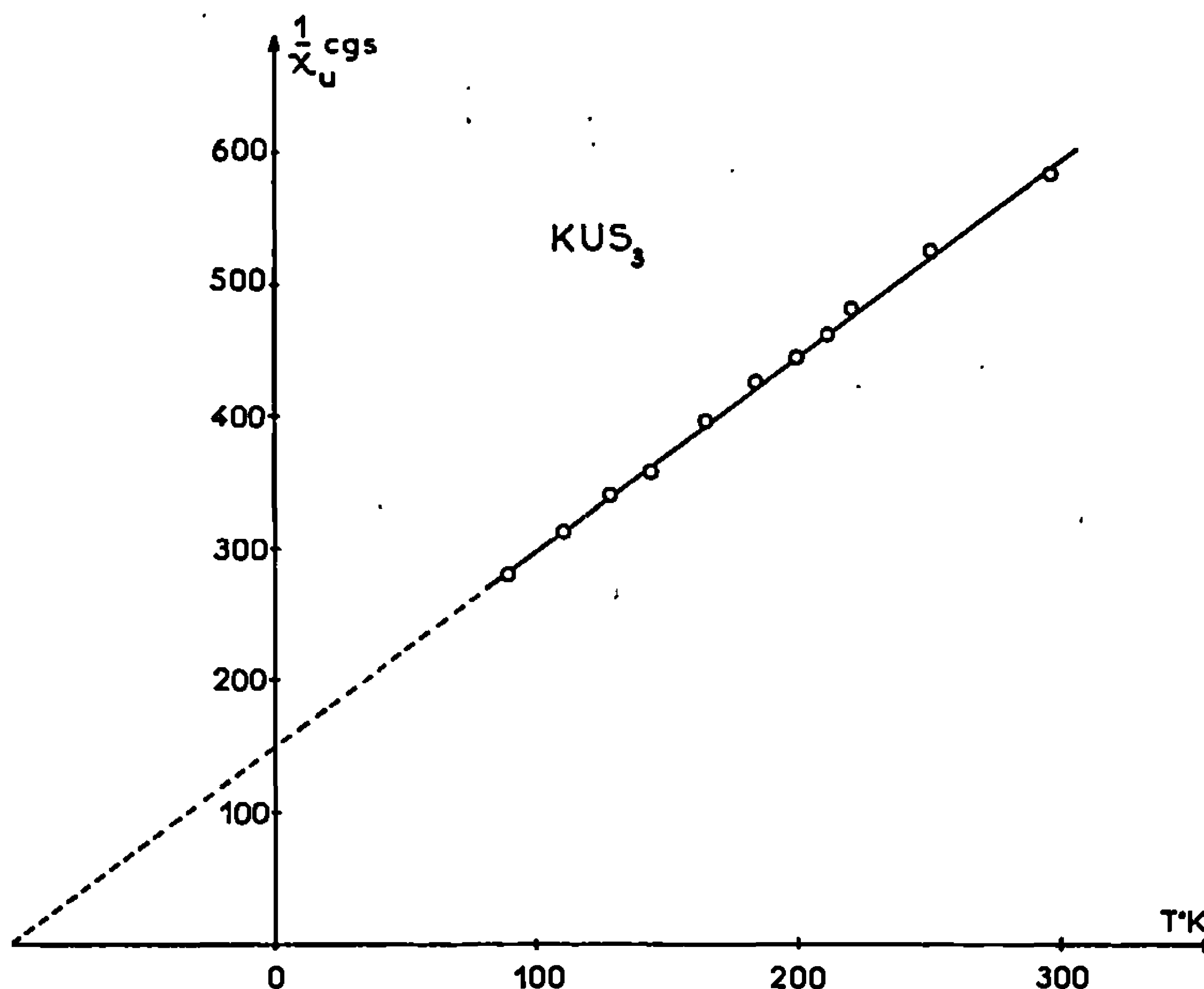
(2) H. von Haver, *J. prakt. Chem.*, 68, 1856, p. 385.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 8, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau sulfure d'uranium pentavalent et de potassium.* Note (*) de MM. **Jean Padiou** et **Joseph Guillevic**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau sulfure d'uranium et de potassium KUS_3 a été isolé sous forme cristalline. Les mesures magnétiques montrent que l'uranium y est au degré d'oxydation V. La maille de KUS_3 est orthorhombique, $a = 3{,}99$, $b = 5{,}36$, $c = 20{,}56$ Å, le groupe spatial possible est : I *mmm*, I *mm* 2 ou I 222.

Préparation. — L'action du soufre sur le thiouranite de potassium KUS_2 (1) conduit à un nouveau sulfure d'uranium et de potassium KUS_3. Le thiouranite KUS_2, très oxydable et hygroscopique, est mélangé avec du soufre en excès dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon desséché. La réaction a lieu, sous argon, en tube scellé de « Vycor », dans un four à là température de 750°C pendant plusieurs jours. Des plaquettes cristallines noires se déposent le long du tube en faible quantité. Après refroidissement, le soufre condensé sur les cristaux est éliminé par simple chauffage vers 550°C. Les cristaux obtenus ont été dosés par des méthodes déjà décrites (1); l'analyse chimique donne les rapports : $S/U = 3{,}02$; $U/K = 1{,}98$.



Le sulfure KUS_3 sous cette forme cristallisée est oxydable et hygroscopique, mais beaucoup moins que KUS_2. A des températures supérieures à 750°C, le soufre réagit sur le thiouranite pour conduire à US_3 que nous avons identifié par étude radiocristallographique sur monocristal; nos résultats sont en bon accord avec ceux de différents auteurs [(2), (3)].

Étude magnétique. — Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique de KUS_3 en fonction de la température, dans le but d'y déterminer le degré d'oxydation de l'uranium difficile à atteindre, dans ce cas, par voie chimique. Dans le domaine de 90 à 300°K, KUS_3 est paramagnétique; la loi de Curie-Weiss $\chi_u = C/(T + \Delta)$ est vérifiée. Nous avons représenté ci-dessous les variations de $1/\chi_u$ en fonction de la température; χ_u est la susceptibilité magnétique rapportée à un ion-gramme d'uranium après corrections diamagnétiques. Les valeurs des constantes sont : $C = 0{,}675 \pm 0{,}04$, $\Delta = 101 \pm 4$°K et le moment magnétique effectif calculé à partir de la relation $\mu_{eff} = 2{,}83\sqrt{C}$ est $\mu_{eff} = 2{,}23 \pm 0{,}02\ \mu_B$.

Dans le cas des composés de l'uranium V, les valeurs des moments observés, sont comprises entre la valeur 1,73 μ_B qui correspond au moment de spin seul de l'électron célibataire et la valeur 2,52 μ_B correspondant à la contribution orbitale et de spin de l'électron dans la configuration $5f^1$, état fondamental $^2F_{5/2}$; on admet alors un couplage L-S pur comme dans le cas des lanthanides. C'est ainsi que les composés oxygénés de l'uranium V, notamment les uranates (V) alcalins et alcalino-terreux, présentent des valeurs proches de 1,8 μ_B [4] alors que pour les composés fluorés de l'uranium V les valeurs sont plus élevées [5]. La valeur observée pour KUS_3 est comprise entre ces deux limites théoriques; en outre, elle est bien inférieure aux valeurs obtenues pour les composés de l'uranium IV qui sont supérieures à 2,8 μ_B. Aussi, nous pouvons conclure que dans KUS_3, l'uranium est au degré d'oxydation V.

Tableau.

$d_{mes.}$	$d_{théor.}$	h k l.	$d_{mes.}$	$d_{théor.}$	h k l.
10,33	10,28	0 0 2	2,20	2,21	1 2 1
5,18	5,18	0 1 1	2,11	2,11	1 2 3
4,19	4,22	0 1 3		2,11	0 2 6
3,42	3,42	0 0 6	2,00	2,00	1 1 8
	3,44	1 0 3		1,995	2 0 0
3,25	3,26	0 1 5	1,957	1,958	2 0 2
3,05	3,05	1 1 2		1,956	1 2 5
2,85	2,86	1 0 5	1,850	1,854	0 2 8
2,68	2,68	0 2 0	1,800	1,803	2 1 3
2,59	2,59	0 2 2	1,729	1,728	0 3 3
2,38	2,37	0 2 4	1,690	1,692	1 0 11
2,33	2,33	1 1 6	1,640	1,638	0 3 5

Étude radiocristallographique. — L'interprétation des diagrammes de cristal tournant, des diagrammes de Weissenberg et du diagramme de poudre de KUS_3 conduit à une maille orthorhombique,

$$a = 3{,}99, \quad b = 5{,}36, \quad c = 20{,}56\ \text{Å},$$
$$\lambda_{CuK_\alpha} = 1{,}5418\ \text{Å}.$$

La densité expérimentale ($d_{exp} = 2,89 \pm 0,05$) conduit à deux motifs par maille ($d_{cal} = 2,82$).

L'espace réciproque a été enregistré à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg. Le groupe de symétrie possible est I *mmm*, I *mm* 2 ou I 222 (extinctions systématiques relevées : réflexions *hkl* telles que $h + k + l = 2n$).

Le tableau indique les valeurs des distances réticulaires observées pour les 20 premières raies du diagramme de poudre.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) J. Padiou, J. Lucas et J. Prigent, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1869.

(2) M. Picon et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 772.

(3) W. Suski et W. Trzebiatowski, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Ser. Sci. Chim., 9, 1961, p. 277.

(4) R. Brochu et J. Lucas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4764.

(5) Nguyen-Nghi, A. J. Dianoux, H. Marquet-Ellis et P. Plurien, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1966.

(Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trifluorure de phosphore sur les trioxydes de molybdène et de tungstène.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Monique Santarromana**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sous l'action de la chaleur, PF_3 réduit WO_3 en donnant $W_{20}O_{58}$ et MoO_3 en conduisant à des associations d'oxydes : $MoO_3 + Mo_9O_{26}$ ou Mo_4O_{11}, selon la température.

Au cours de recherches sur les propriétés chimiques du trifluorure de phosphore, nous avons été conduits à étudier principalement l'action de ce gaz sur plusieurs oxydes métalliques. Ce sont les résultats obtenus à partir des trioxydes de molybdène et de tungstène qui font l'objet de cette Note.

Nous pensons qu'il est utile d'indiquer tout d'abord que la préparation du trifluorure de phosphore, sous un état de pureté satisfaisant pour nos essais, a fait l'objet d'un travail préliminaire dont les détails seront communiqués ultérieurement. Nous avons, en effet, constaté que les méthodes couramment préconisées dans la littérature à partir de PCl_3 ne permettent en général que l'obtention d'un mélange plus ou moins riche en PF_3 qui est alors accompagné de SiF_4, POF_3 et HCl dans une proportion pouvant atteindre 40 %. Et cela en raison des traces d'eau retenues par les fluorures minéraux mis en œuvre et des effets de paroi des appareillages en verre. De toutes façons, ces principales impuretés sont éliminées par l'eau alors que la faible vitesse d'hydrolyse de PF_3 rend son isolement possible à 99 % de pureté. Ces opérations ont été régulièrement contrôlées par spectrométrie de masse.

Les expériences ont été faites selon une méthode statique ou dynamique. Dans le premier cas, un volume connu de gaz était introduit dans une enceinte tubulaire en verre borosilicaté préalablement sous vide et renfermant la prise d'essai d'oxyde placée dans une nacelle de nickel. Après chauffage à la température choisie et pendant une durée déterminée, les gaz étaient extraits à la trompe de Sprengel, après refroidissement, mesurés volumétriquement et analysés par spectrométrie de masse. D'autre part, le contenu de la nacelle était pesé et examiné. La méthode dynamique consistait à chauffer l'oxyde dans un courant continu de trifluorure de phosphore aux températures adoptées dans la première méthode; on évite ainsi les réactions secondaires dues aux composés gazeux susceptibles de prendre naissance au cours de la réaction principale. Nous avons vérifié la pureté et l'état rigoureusement anhydre des oxydes utilisés.

Il n'existe pas à notre connaissance de réactifs qui permettent de doser ni même de caractériser spécifiquement chacun des constituants d'un

mélange de PF_3, POF_3 et SiF_4. C'est pourquoi l'examen de la phase gazeuse a été fait par spectrométrie de masse, bien que l'interprétation des résultats soit rendue délicate par des coïncidences singulières. En effet, chacun des pics correspondant aux ions moléculaires et aux ions de fragmentation peut résulter de deux contributions :

TABLEAU.

	PF_3.	POF_3.	SiF_4.
m/e 104	–	M^+	M^+
m/e 88	M^+	$[PF_3]^+$	–
m/e 85	–	$[POF_2]^+$	$[SiF_3]^+$
m/e 69	$[PF_2]^+$	$[PF_2]^+$	–
m/e 66	–	$[POF]^+$	$[SiF_2]^+$
m/e 50	$[PF]^+$	$[PF]^+$	–
m/e 47	–	$[PO]^+$	$[SiF]^+$
m/2e 33	–	$[POF]^{++}$	$[SiF_2]^{++}$
m/e 31	$[P]^+$	$[P]^+$	–
m/e 28	–	–	$[Si]^+$

Cependant, dans le cas de SiF_4, les pics sont toujours accompagnés des deux pics isotopiques immédiatement supérieurs, correspondant à ^{29}Si et ^{30}Si (104-105-106, 85-86-87, etc.) dans des rapports constants qui permettent d'évaluer la contribution due à SiF_4 sur les masses qui sont communes à ce composé et à POF_3. Par contre, les relations entre PF_3 et POF_3 peuvent être établies par les rapports *m/e* 69 / *m/e* 50 qui sont nettement différents entre ces deux gaz (7).

Quant au contenu de la nacelle, il a été tenu compte de sa variation de poids, au cours de l'essai et par oxydation en fin de réaction, ainsi que du diagramme de rayons X obtenu par la méthode de Debye-Scherrer (1).

TRIOXYDE DE TUNGSTÈNE. — Quelle que soit la méthode employée, on constate que la réaction commence au voisinage de 300°C, mais ne se produit à une vitesse appréciable qu'à 350°, bien que le résidu renferme encore du trioxyde après 24 h. En opérant à 400°, pendant 4 h, le trioxyde est entièrement attaqué et on obtient un composé de couleur bleu intense, lumineux, qui est particulièrement pur quand il est préparé par la méthode dynamique. Il s'agit d'un oxyde inférieur qui se transforme en WO_3 par chauffage à l'air libre avec une augmentation de poids de 0,67 % (0,68 % calculé pour $W_{20}O_{58} \rightarrow WO_3$).

Le diagramme de rayons X correspond à celui de $W_{20}O_{58}$, publié par A. Magneli (2), à savoir : 3,85 F; 3,64 m; 2,75 mF; 2,64 m; 2,23 m; 1,98 f; 1,91 m; 1,755 f; 1,71 mF; 1,565 m; 1,53 f; 1,37 f; 1,35 f.

On peut donc conclure que l'action de PF_3 sur WO_3 à 400° conduit à la préparation de $W_{20}O_{58}$ selon le mécanisme suivant :



$$2\,PF_3 + 20\,WO_3 \rightarrow W_{20}O_{58} + 2\,POF_3.$$

L'examen de la phase gazeuse extraite après la réaction (méthode statique) révèle en effet une perte en trifluorure de phosphore, mais la

température expérimentale ne permet pas de caractériser le petit volume d'oxyfluorure formé car celui-ci attaque alors les parois de l'appareil avec formation de tétrafluorosilane — ainsi que nous l'avons vérifié, d'autre part, en chauffant POF_3, seul, dans les mêmes conditions.

Trioxyde de molybdène. — Les réactions s'avèrent plus complexes avec cet oxyde. Elles apparaissent dès 200°C mais n'acquièrent une vitesse appréciable qu'à 250°. A cette température comme à 300°, le trioxyde est partiellement transformé en Mo_9O_{26} jusqu'à un certain stade à partir duquel la réduction ne peut pas être poursuivie, même si le trioxyde a été préalablement porphyrisé aussi finement que possible. Le produit de couleur gris bleu donne un diagramme de rayons X qui ne présente que les raies de MoO_3 (3) et Mo_9O_{26} (4). Le phénomène est donc différent de celui qui est décrit pour WO_3, puisque le produit obtenu est constitué de deux oxydes bien que l'analyse globale pourrait lui faire attribuer pour formule $Mo_{10}O_{29}$, oxyde inconnu à ce jour (5).

En chauffant le trioxyde à 350, à 400 et surtout à 450°, la réduction est plus accentuée et donne naissance à un produit cristallisé de couleur violette. Les diagrammes de rayons X révèlent presque uniquement les raies attribuables à MoO_3 et à Mo_4O_{11} (4). Les autres raies attestent cependant la présence d'une petite quantité de Mo_8O_{23}.

Il est à noter que même en prolongeant le chauffage à 450°, il n'est pas possible d'obtenir la réduction totale. Une partie de MoO_3 demeure résistante tout autant qu'à 350°.

En résumé, l'action du trifluorure de phosphore sur les trioxydes de molybdène et de tungstène s'est révélée tout à fait différente de celle du trichlorure de phosphore qui conduit, dans des conditions analogues, à un oxyde inférieur (MoO_2) accompagné de l'oxychlorure (MoO_2Cl_2), ou à une légère réaction de surface à partir de WO_3 (6).

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) Nous devons les diagrammes de rayons X à la compétence de Mlle M. C. Monnier qui a bien voulu collaborer à ce travail (Équipe de recherche associée du C. N. R. S., Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie de Paris).

(2) A. Magnéli, G. Andersson, B. Blomberg et L. Kihlborg, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1998-2000.

(3) Swanson et Fuyat, N. B. S. Circular 539, vol. III, 1953.

(4) L. Kihlborg, *Acta Chim. Scand.*, 13, 1959, p. 954-962.

(5) A. Magnéli, *Acta Crystal.*, 6, 1953, p. 495-500.

(6) A. Michaelis, *J. prakt. Chem.*, (2), 4, 1871, p. 449-457.

(7) Les spectres de masse ont été effectués avec la collaboration technique de MM. Lucien Giry et Louis-Philippe Ricard.

(Équipe de Recherche et Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S., 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèses entre solides à partir d'un superoxyde alcalin- manganates de potassium, rubidium ou césium.* Note (*) de M. **Gérard Duquénoy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les manganates K_2MnO_4, Rb_2MnO_4, Cs_2MnO_4, sont obtenus avec un rendement quantitatif, par réaction vers 420°C, entre le superoxyde alcalin MO_2 et le bioxyde de manganèse. Ils cristallisent dans le système orthorhombique, les spectres de diffraction X des sels de rubidium et césium étant isotypes de celui de potassium préalablement étudié du point de vue structural. Chaque composé est paramagnétique.

Les manganates alcalins ont jusqu'à présent été préparés par voie liquide de trois manières :

— fusion d'un sel alcalin en présence de bioxyde de manganèse;

— électrolyse;

— décomposition d'un permanganate en milieu basique concentré.

Cette dernière méthode donne de bons résultats pour le sel de potassium ([1]); quant aux sels de rubidium et de césium, leur pureté reste très aléatoire.

Ces trois composés ont été obtenus par réaction entre les oxydes solides KO_2, RbO_2, CsO_2 et MnO_2 vers 420°C. Le rendement est quantitatif pour chacun des trois sels K_2MnO_4, Rb_2MnO_4, Cs_2MnO_4 si le rapport molaire des deux oxydes mis en jeu est 2/1. Le manganèse passe de la valence IV à la valence VI,



$$2\,MO_2 + MnO_2 \rightarrow M_2MnO_4 + O_2\nearrow$$

Le manganate est caractérisé par spectrophotométrie d'absorption dans le visible. La réaction de dismutation



$$3\,MnO_4^{=} + 2\,H_2O \rightarrow MnO_2 + 2\,MnO_4^{-} + 4\,OH^{-}$$

permet de déterminer Mn à partir d'un dosage manganimétrique en deux temps, par excès d'acide oxalique ([2]). L'alcalin est dosé par photométrie de flamme après décoloration de la solution ayant servi au dosage de l'ion MnO_4^-. Les manganates ainsi préparés sont hygroscopiques. Quelques-unes de leurs propriétés physiques ont été déterminées :

— *Le spectre de diffraction* X, Debye-Scherrer et Seeman-Bohlin. — Le spectre du composé potassique obtenu par notre méthode s'identifie avec celui fourni par F. H. Herbstein ([3]). De plus, les paramètres indiqués permettent, par isotypie, d'indexer le spectre du composé du rubidium et celui du césium; les paramètres s'en déduisent :

	a.	*b.*	*c.*
Rb_2MnO_4	7,997	10,670	6,044
Cs_2MnO_4	8,360	11,052	6,247

Voici les principales raies :

TABLEAU.

K_2MnO_4.

$d_{mes.}$	$d_{cal.}$	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.
5,16	5,165	tf	0 2 0
4,28	4,282	m+	1 2 0
4,25	4,255	m	1 1 1
3,82	3,830	tf	2 0 0
3,575	3,590	ttf	2 1 0
3,46	3,464	f	1 2 1
3,20	3,211	tf	2 0 1
3,140	3,140	ttf	1 3 0
3,070	3,066	TF	2 1 1
2,970	2,973	F	0 3 1
2,941	2,945	F	0 0 2
2,722	2,727	tf	2 2 1
2,580	2,582	tf	0 4 0
2,555	{ 2,558 2,553 }	f	{ 0 2 2 3 0 0
2,480	2,479	m	3 1 0
2,422	2,426	ttf	1 2 2
2,290	2,289	tf	3 2 0
2,280	2,277	tf	2 1 2
2,260	2,260	tf	1 4 1
2,137	2,141	tf	2 4 0
2,130	2,127	m	3 2 1
2,045	2,051	ttf	3 3 0
1,986	1,995	ttf	1 5 0
1,924	1,929	tf	0 1 3
1,908	1,915	ttf	4 0 0
1,884	{ 1,889 1,882 }	ttf	{ 1 4 2 1 5 1
1,810	{ 1,815 1,807 }	tf	{ 3 2 2 3 4 0
1,723	1,722	ttf	0 6 0
1,714	1,717	tf	4 2 1
1,699	1,705	f	0 3 3
1,612	1,615	tf	1 6 1
1,598	{ 1,606 1,605 }	tf	{ 4 0 2 3 5 0
1,553	1,556	ttf	3 0 3
1,540	1,539	ttf	3 1 3
1,529	1,531	tf	1 4 3
1,474	1,472	f	0 0 4
1,459	1,459	m	1 6 2
1,444	1,446	f	1 0 4
1,376	1,374	f	2 0 4

Rb_2MnO_4.

$d_{mes.}$	$d_{cal.}$	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.
3,74	3,744	f	2 1 0
3,57	3,577	m	1 2 1
3,33	3,333	f	2 0 1
3,245	3,249	ttf	1 3 0
3,180	3,184	TF	2 1 1
3,065	3,065	F	0 3 1
3,015	3,021	F	0 0 2
2,829	2,825	tf	2 2 1
2,630	2,629	f	0 2 2
2,582	2,586	m	3 1 0
2,495	2,498	f	1 2 2
2,373	2,377	tf	3 1 1
2,345	2,350	f	2 1 2
2,331	2,334	f	1 4 1
2,210	2,213	f	1 3 2
2,193	2,197	m	2 2 2
2,125	2,133	f	3 5 0
2,074	2,083	ttf	2 4 1
2,058	2,063	f	1 5 0
1,992	1,996	m	2 3 2
1,961	1,965	f	{ 4 1 0 3 1 2
1,896	1,899	tf	4 0 1
1,865	1,869	tf	4 1 1
1,832	1,836	ttf	1 2 3
1,796	{ 1,798 1,799 }	m.	{ 2 5 1 2 0 3
1,772	1,774	f	2 1 3
1,751	1,753	f	0 3 3
1,739	{ 1,743 1,736 }	tf	{ 3 3 2 1 6 0
1,698	1,703	tf	1 5 2
1,665	{ 1,668 1,666 }	f	{ 4 0 2 3 5 0
1,620	1,625	tf	2 6 0
1,563	1,568	ttf	2 6 1
1,526	1,530	m	5 1 1
1,505	1,505	m	1 6 2

Cs_2MnO_4.

$d_{mes.}$	$d_{cal.}$	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.
4,14	4,142	f	0 2 1
3,91	3,911	f	2 1 0
3,70	3,708	m	1 2 1
3,48	3,475	f	2 0 1
3,375	3,372	ttf	1 3 0
3,320	3,316	TF	2 1 1
3,170	3,173	F	0 3 1
3,121	3,124	F	0 0 2
2,94	2,939	tf	2 2 1
2,760	2,762	f	0 4 0
2,700	2,702	m	3 1 0
2,623	2,622	ttf	1 4 0
2,581	2,585	tf	1 2 2
2,475	2,478	ttf	3 1 1
2,440	2,440	f	2 1 2
2,415	2,418	f	1 4 1
2,300	2,301	ttf	2 4 0
2,275	2,277	m	2 2 2
2,220	2,221	f	3 3 0
2,160	2,160	tf	2 4 1
2,141	2,137	tf	1 5 0
2,071	2,075	f	{ 2 3 2 0 4 2
2,045	2,045	f	3 1 2
1,981	1,983	f	4 0 1
1,950	{ 1,952 1,951 }	f	{ 2 5 0 0 2 3
1,895	1,898	f	1 2 3
1,870	1,870	m	3 4 1
1,836	1,840	f	{ 2 1 3 0 6 0
1,812	1,815	m	0 3 3
1,762	{ 1,764 1,763 }	m	{ 1 5 2 2 2 3
1,682	1,685	tf	2 6 0
1,655	{ 1,656 1,657 }	f	{ 2 5 2 4 2 2
1,600	{ 1,600 1,598 }	f	{ 5 2 0 5 1 1
1,570	1,571	tf	4 3 2
1,562	1,564	f	0 0 4

— *Densité*, prise dans le xylène à 23°C par rapport à l'eau :

K_2MnO_4	2,80	± 0,02
Rb_2MnO_4	3,70	± 0,02
Cs_2MnO_4	4,35	± 0,02

Ces valeurs donnent le nombre de molécules par maille déterminé à partir de la relation usuelle : $n = a^3 ND/M$

$$n_{K_2MnO_4} = 3{,}99, \qquad n_{Rb_2MnO_4} = 3{,}97, \qquad n_{Cs_2MnO_4} = 3{,}93,$$

soit $n = 4$ pour chacun.

— *Propriétés magnétiques.* — Les composés obtenus sont paramagnétiques. Ils suivent la loi de Curie-Weiss dans un intervalle de température relativement étendu :

K_2MnO_4	77-420°K	($\theta = -8$)
Rb_2MnO_4	77-400	($\theta = -8$)
Cs_2MnO_4	77-440	($\theta = -6$)

Les valeurs du moment effectif confirment la présence d'un électron célibataire.

Après la synthèse des mésoperrhénates ([4]), celle des manganates de K, Rb et Cs, met en relief le grand intérêt des superoxydes pour obtenir facilement, par voie solide, des composés peu accessibles, avec une pureté satisfaisante.

(*) Séance du 17 février 1969.

([1]) R. Sholder et H. Waterstradt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 277, 1954, p. 172.
([2]) Centneszwer et Szedrowicz, *Ann. Chimie*, 1938, p. 1530.
([3]) F. H. Herrstein, *Acta Cristall.*, 13, 1960, p. 357.
([4]) A. Chrétien et G. Duquénoy, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 509.

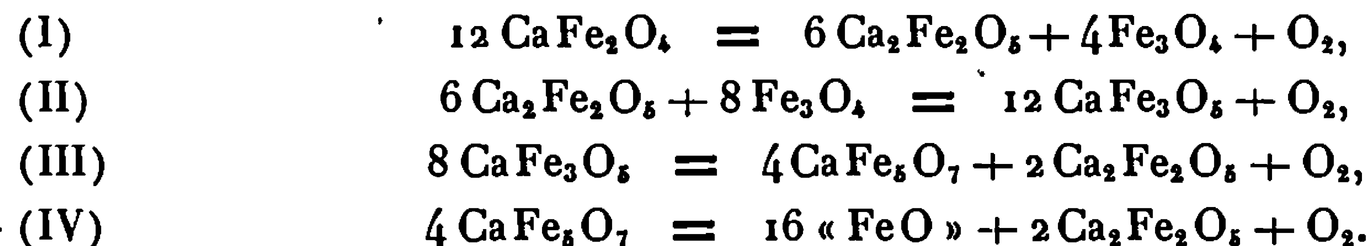
(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés thermodynamiques des oxydes ternaires :* $CaO.FeO.Fe_2O_3$ *et* $CaO.3\ FeO.Fe_2O_3$. Note (*) de Mlle **Marie-Chantal Dufour**, **Pierre Perrot** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination expérimentale des enthalpies libres des différentes étapes de la réduction de $CaFe_2O_4$ permet de calculer l'enthalpie libre de formation de $CaFe_3O_5$ à partir des oxydes : $\Delta G = -3\,300 - 6{,}5\ T$ (cal/mole), celle de $CaFe_5O_7$: $\Delta G = -4\,900 - 4{,}3\ T$ (cal/mole), l'entropie à 298°K de $CaFe_3O_5$: $S = 50{,}3$ u. e. et celle de $CaFe_5O_7$: $S = 74{,}9$ u. e.

Le diagramme Fe-Ca-O se caractérise par une complexité particulière en raison de l'existence d'oxydes ternaires de fer (II), de fer (III) et de calcium. Cirilli et Burdese [1] signalent l'apparition des composés $CaO.FeO.Fe_2O_3$ et $CaO.3FeO.Fe_2O_3$ lors de la réduction des ferrites de calcium sous atmosphères $CO-CO_2$; Holmquist [2] prépare les oxydes $4CaO.FeO.4Fe_2O_3$ et $3CaO.FeO.7Fe_2O_3$ par réaction en phases solides de mélanges réalisés en proportions convenables; ces deux oxydes sont instables aux températures inférieures à 1100°C [3].

Les étapes de la réduction du ferrite monocalcique peuvent être représentées, à 1000°C, par les réactions :



(I) $12\,CaFe_2O_4 = 6\,Ca_2Fe_2O_5 + 4Fe_3O_4 + O_2,$

(II) $6\,Ca_2Fe_2O_5 + 8\,Fe_3O_4 = 12\,CaFe_3O_5 + O_2,$

(III) $8\,CaFe_3O_5 = 4CaFe_5O_7 + 2\,Ca_2Fe_2O_5 + O_2,$

(IV) $4\,CaFe_5O_7 = 16$ « FeO » $+ 2\,Ca_2Fe_2O_5 + O_2.$

Cette Note est relative à l'équilibre (II), non encore étudié, et à la détermination des enthalpies libres de formation de $CaFe_3O_5$ et de $CaFe_5O_7$.

Les équilibres (III) et (IV), ainsi que les étapes ultérieures concernant la réduction du protoxyde de fer en fer métal, puis celle du ferrite dicalcique en fer et chaux ont été étudiés par ailleurs [4] sous atmosphères H_2-H_2O. Les résultats obtenus permettent de calculer les enthalpies libres de réaction $\Delta G = -RT\,\mathrm{Log}\,P_{O_2}$:

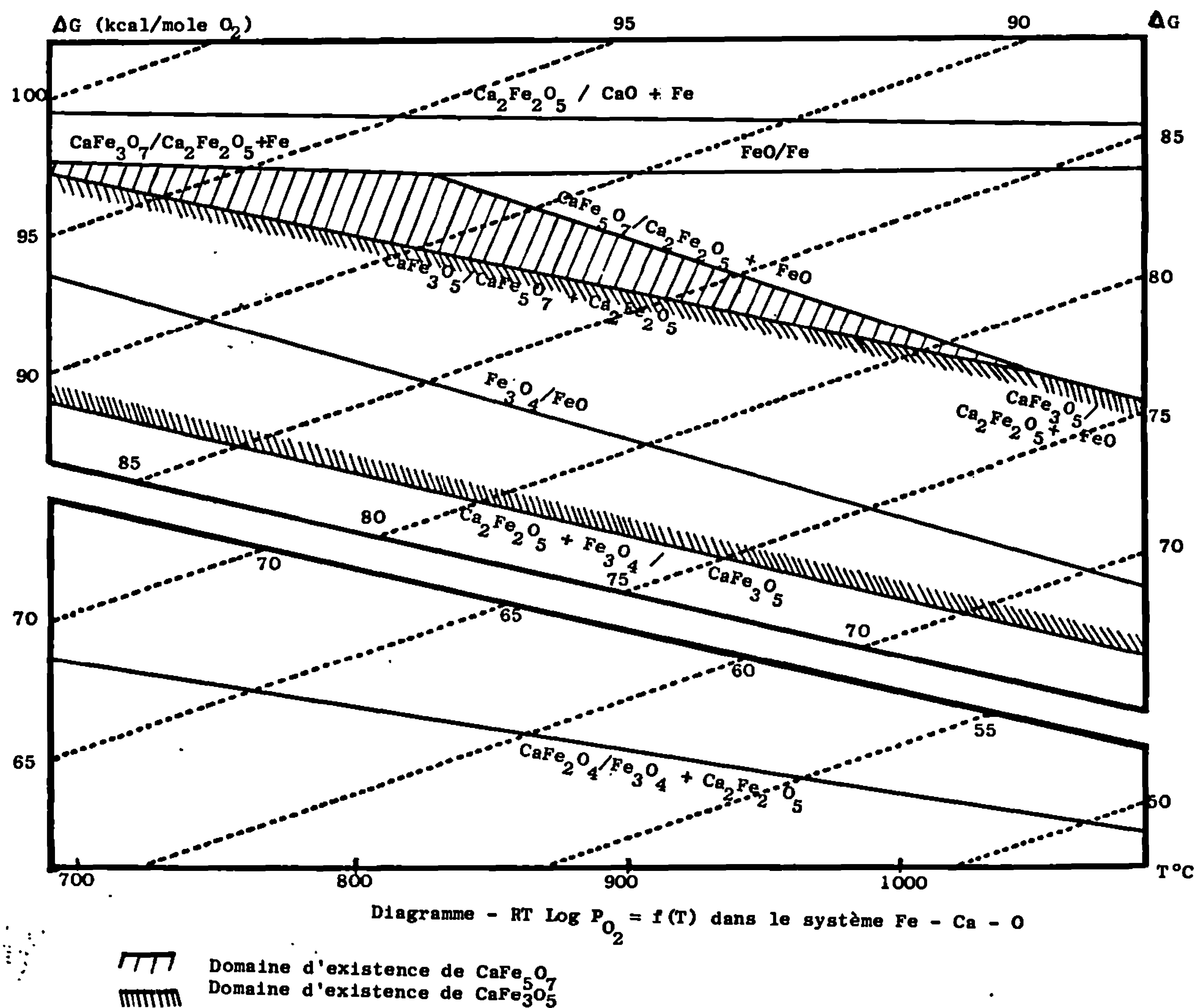
$$\Delta G_{III} = 148\,850 - 53{,}8\,T\ (\pm 100\ \text{cal/mole}\ O_2),$$
$$\Delta G_{IV} = 165\,800 - 66{,}6\,T\ (\pm 100\ \text{cal/mole}\ O_2).$$

L'équilibre (II) demande des pressions d'oxygène, supérieures à celles relatives à l'équilibre FeO/Fe_3O_4, qui ne peuvent être atteintes qu'en atmosphère H_2-H_2O très riches en vapeur d'eau. Le dispositif utilisé

est celui de Zaitsev et Bulgakova ([6]); l'équilibre s'obtient pour 14,5, 9 et 7,5 % H_2 aux températures respectives de 800, 900 et 950°C.

$$\Delta G_{II} = 144\,050 - 57,3\,T.$$

Ce résultat permet de prévoir, sur le diagramme ΔG en fonction de T relatif au système Fe-Ca-O, l'existence d'un nouveau point invariant



(295°C, 111,5 kcal/mole O_2) constitué des quatre phases à l'équilibre : $Ca_2Fe_2O_5$-Fe-Fe_3O_4-$CaFe_3O_5$.

L'équilibre (I) exige des pressions d'oxygène encore plus élevées, supérieures à celles de dissociation de la vapeur d'eau. Ces pressions obtenues de manière indirecte, en faisant appel aux réactions de transport chimique ([3]) permettent le calcul de :

$$\Delta G_I = 115\,600 - 48,9\,T \text{ (cal/mole } O_2).$$

La figure représente les courbes $\Delta G = f(T)$ relatives aux équilibres monovariants du système Fe-Ca-O. Le point invariant de Chaudron ([5]) dans ce système correspond à l'équilibre entre les phases Fe-FeO-Fe_3O_4-$CaFe_3O_5$.

Les résultats précédents, joints aux données thermodynamiques relatives à FeO, Fe_3O_4 et $Ca_2Fe_2O_5$ [4] permettent le calcul, d'une part des enthalpies libres de formation de $CaO.FeO.Fe_2O_3$ et de $CaO.3FeO.Fe_2O_3$ à partir de leurs oxydes, et d'autre part des entropies à 298°K.

$$\Delta G_f (CaFe_3O_5) = -3300 - 6,5T \text{ (cal/mole)},$$
$$\Delta G_f (CaFe_5O_7) = -4900 - 4,3T \text{ (cal/mole)},$$
$$S_{298} (CaFe_3O_5) = 50,3 \text{ cal/mole-°C},$$
$$S_{298} (CaFe_5O_7) = 74,9 \text{ cal/mole-°C}.$$

Les courbes $\Delta G = f(T)$ déterminent le domaine d'existence du composé ternaire $CaFe_5O_7$ (700 à 1045°C) que l'on confirme aisément par des expériences en tubes scellés. De plus, les expressions de ΔG_f montrent l'instabilité de $CaFe_5O_7$ par rapport à $CaFe_3O_5 + 2FeO$: le mélange de $CaFe_3O_5$ et $Fe_{1-x}O$ constitue l'une des étapes intermédiaires de la réduction de $Fe_2O_3 + CaFe_2O_4$ (Ca/Fe < 0,33). La phase $CaFe_5O_7$ peut cependant être préparée à partir de $CaFe_3O_5$ et $Fe_{1-x}O$ à condition d'utiliser un protoxyde de fer suffisamment proche de sa limite inférieure d'oxydation, ou mieux, un mélange xFe + $Fe_{1-x}O$ afin de maintenir dans l'enceinte une pression d'oxygène en dehors de la limite de stabilité de $CaFe_3O_5$.

En résumé, la détermination des pressions d'oxygène relatives aux différentes étapes de la réduction du ferrite monocalcique a permis d'établir l'enthalpie libre de formation de $CaFe_3O_5$ et de $CaFe_5O_7$ à partir des oxydes, et leur entropie à 298°K.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) V. Cirilli et A. Burdese, *La Metall. Italiana*, 44, 1952, p. 343.
(2) S. B. Holmquist, *Nature*, 185, 1960, p. 604.
(3) M. C. Dufour et P. Perrot, *Rev. Chim. minér.*, 1969 (à paraître).
(4) P. Perrot, *Rev. Chim. minér.*, 4, 1967, p. 465.
(5) G. Chaudron, *Ann. Chim.*, 16, 1921, p. 221.
(6) O. S. Zaitsev et J. J. Bulgakova, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 245.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
Faculté des Sciences de Lille
et *Laboratoire de Chimie minérale*
de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les alcoylamidures. Réactions de substitution à l'azote.* Note (*) de Mlle THÉRÈSE CUVIGNY et M. HENRI NORMANT, Membre de l'Académie.

On décrit l'action des alcoylamidures de lithium sur D_2O, sur divers chlorures métalliques et métalloïdiques ainsi que diverses réactions d'alcoylation et d'acylation à l'azote.

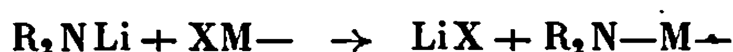
La méthode simple de préparation des alcoylamidures de lithium que nous avons fait connaître [1] nous a incités à entreprendre leur étude systématique. Nous décrivons ici diverses réactions de substitution à l'azote, réactions pour la plupart connues. Il était intéressant cependant de comparer les propriétés de ces amidures engendrés en milieu polaire (HMPT) et exempt d'halogénure de lithium à celles des amidures préparés par action des organolithiens sur les amines en présence de solvants apolaires (hexane) ou peu polaires (éther).

Par traitement à D_2O ils engendrent des amines deutériées. On a ainsi obtenu la dibutylamine, avec un rendement de 88 % et titrant 100 % en deutérium :



$$Bu_2NLi \xrightarrow{D_2O} Bu_2ND$$

Les alcoylamidures de lithium réagissent facilement sur la plupart des chlorures métalliques et métalloïdiques. L'échange métal-métal conduit ainsi à des amines aux liaisons $\rangle N-M-$ très variées (tableaux I et II)

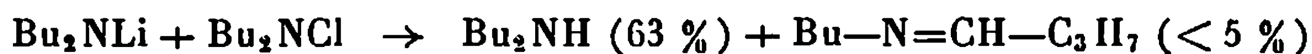


$$R_2NLi + XM- \rightarrow LiX + R_2N-M-$$

Les amines des groupes IV B (silicium, germanium, étain) et IV A (titane), très sensibles à l'humidité et à l'autoxydation ont été séparées directement du mélange réactionnel par distillation sous 0,1 mm de mercure et condensation dans un piège refroidi par la neige carbonique. Elles ont été rectifiées sous atmosphère d'argon.

Plusieurs de ces dialcoylamines ont été préparées récemment par le procédé $R_2NH + R'Li$; c'est le cas notamment de M = Ge [2], Sn [3], Ti [4], etc.

Parmi les chlorures du groupe V B, les amines chlorées (dont le chlore a un caractère positif) ne se condensent pas sur les amidures alcalins. Une observation analogue avait déjà été faite à propos des organomagnésiens [5]. Par distillation directe (sans protonation) on isole l'amine libre et des traces d'imine :



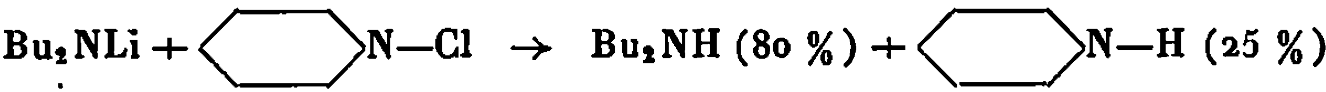
$$Bu_2NLi + Bu_2NCl \rightarrow Bu_2NH\ (63\ \%) + Bu-N=CH-C_3H_7\ (< 5\ \%)$$

TABLEAU I.

Dérivés >N—M—.

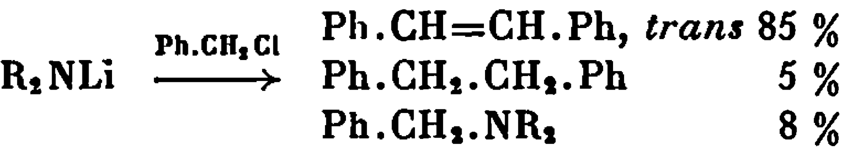
Amidure.	Chlorure.	Amine.	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^t.
Et_2NLi.....	Ph_2PCl	$Et_2N—PPh_2$	70	$119/_{0,1}$	$1,5913/_{22°}$
Et_2NLi.....	Me_3SiCl	$Et_2N—SiMe_3$	100	$32/_{24}$	$1,4089/_{25°}$
Bu_2NLi.....	Me_3SiCl	$Bu_2N—SiMe_3$	100	$93/_{21}$	$1,4262/_{20°}$
Me_2NLi.....	Et_3GeCl	$Me_2N—GeEt_3$	81	$65/_{15}$	$1,4524/_{20°}$
Et_2NLi.....	Et_3GeCl	$Et_2N—GeEt_3$	83	$90/_{16}$	$1,4521/_{21°}$
Me_2NLi....	Bu_3SnCl	$Me_2N—SnBu_3$	69	$94/_1$	$1,4728/_{20°}$
Et_2NLi.....	Bu_3SnCl	$Et_2N—SnBu_3$	67	$113/_{0,6}$	$1,4753/_{24°}$
Bu_2NLi.....	Bu_3SnCl	$Bu_2N—SnBu_3$	74	$134/_{0,1}$	$1,4742/_{18°}$
Et_2NLi.....	$TiCl_4$	$Ti(NEt_2)_4$	56	$108/_{0,1}$	

Cette imine donne, en milieu acide, la 2.4-DNPH du *n*-butanal, F 117°,



Les chlorures métalliques du groupe II (Mg, Ca, Zn, Cd) se prêtent aisément à la réaction d'échange. Toutefois les nouveaux amidures n'ont pu être isolés. Ils ont été traités, *in situ*, par le chlorure de benzyle; avec $ZnCl_2$ et $CdCl_2$ on observe, en outre, une certaine réduction.

Les alcoylamidures alcalins, bases puissantes en milieu HMPT, réagissent essentiellement par élimination; le pourcentage de substitution est faible.



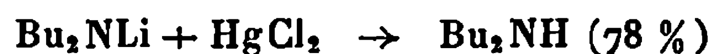
La duplication en $Ph.CH_2.CH_2.Ph$ a été déjà signalée ([6]). Par contre, avec les amidures du groupe (II), plus covalents, la réaction principale est la substitution conduisant aux benzylamines (tableau II); le pourcentage d'élimination est faible ($\simeq 5$ %).

TABLEAU II.

Amidure.	Halogénure.	Dérivé (*).	$Ph.CH_2NR_2$.	Rdt (%).
Bu_2NLi...	$MgBr_2$	>N—Mg—	$Ph.CH_2NBu_2$	64
Bu_2NLi...	CaI_2	>N—Ca—	$Ph.CH_2NBu_2$	73
Et_2NLi...	$ZnCl_2$	>N—Zn—	$Ph.CH_2NEt_2$	62
Bu_2NLi...	$CdCl_2$	>N—Cd—	$Ph.CH_2NBu_2$	60

(*) Les dérivés bruts ont été traités par $Ph.CH_2Cl$.

Enfin, les chlorures cuivreux et mercurique sont réduits par les alcoyl-amidures de lithium avec libération de l'amine; ainsi, sans protonation, on a observé



$$Bu_2NLi + HgCl_2 \rightarrow Bu_2NH \ (78\ \%)$$

(dinitrofluorure, F 68°).

Les réactions *d'alcoylation* à l'azote sont réalisables par les halogénures, sulfates et tosylates d'alcoyle, par les dérivés halogénés aromatiques ([7]), par divers composés halogénés fonctionnels. Ainsi, les acétyléniques chlorés conduisent aux ynamines ([8]).

En série aliphatique ces substitutions sont, bien entendu, en compétition avec les réactions d'élimination; ces aspects seront précisés dans une autre publication ([7]).

Le tableau III résume quelques exemples de N-alcoylation.

TABLEAU III.

Amidure.	Agent alcoylant.	Amine.	Rdt (%).
⬡NLi........	CH_3I	⬡N—CH_3	90 à —20° 75 à +20°
MeN⬡NLi....	SO_4Me_2	MeN⬡N—Me	66
Li N⬡NLi....	$Ph.CH_2Cl$	$Ph.CH_2N$⬡$N.CH_2Ph$	52
Et_2NLi............	$Br.CH_2COOEt$	$Et_2N.CH_2.COOEt$	40
Bu_2NLi............	$Br.CH_2.CH{=}CH_2$	$Bu_2N.CH_2.CH{=}CH_2$	39
Et_2NLi............	BuBr	$Et_2N.Bu$	54
Bu_2NLi............	BuBr	Bu_3N	62
Bu_2NLi............	BuI	Bu_3N	33
⬡—NHLi....	BuI	⬡—NHBu	42
CH_3N⬡NLi...	$C_6H_5.F$	CH_3N⬡$N.C_6H_5$	60
Et_2NLi............	tert. BuC≡C Cl	tert. BuC≡C.NEt_2	50
Et_2NLi............	Ph.C≡C.Cl	Ph.C≡C.NEt_2	60

TABLEAU IV.

Amidure.	Agent acylant.	Amide.	Rdt (%).
Me_3CNHLi.......	Ph.COCl	$Me_3CNH.CO.Ph$	100
Et_2NLi..........	Ph.COCl	$Et_2N.CO.Ph$	85
Et_2NLi..........	Cl.C(=O)—OEt	Et_2N—C(=O)—OEt	93
Et_2NLi..........	Cl—C(=O)—Cl	Et_2N—C(=O)—NEt_2	66
Et_2NLi..........	Cl—C(=O)—NMe_2	Et_2N—C(=O)—NMe_2	100

Enfin, les *acylations* à l'azote se font avec des rendements élevés. On a ainsi préparé des amides, des uréthanes, des urées substituées symétriques et dissymétriques dont quelques-uns sont indiqués dans le tableau IV.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) H. Normant, T. Cuvigny et D. Reisdorf, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521.
(2) J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4733.
(3) K. Jones et M. F. Lappert, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1944.
(4) D. C. Bradley et I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3857.
(5) R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1745.
(6) H. Gilman et D. Aoki, *Chem. Ind. (London)*, 1960, p. 1165.
(7) H. Normant et D. Reisdorf, Résultats inédits.
(8) H. G. Viehe, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, 1967, p. 769.

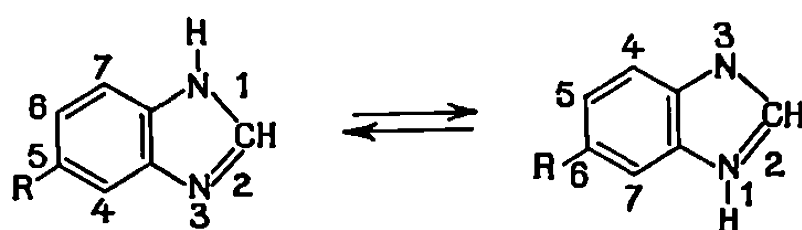
(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de l'Université de Paris,
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés du bi-(méthyl-2 benzimidazole)-5.5′ et de quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Schoenleber** et MM. **Pierre Lochon** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

En cyclisant la diamino-3.3′ benzidine par l'acide acétique, on obtient le bi-(méthyl-2 benzimidazole)-5.5′ qui, par méthylation des atomes d'azote 1 et 1′ conduit à un mélange de trois isomères. Les deux segments diméthyl-1.2 benzimidazolyle qui se trouvent ainsi réunis dans une même molécule peuvent être simultanément quaternisés pour donner un sel de bi-(triméthyl-1.2.3 benzimidazolium)-5.5′ où les deux radicaux méthyle situés en positions 2 et 2′ sont utilisés comme sites de condensation pour préparer les dérivés bistyryliques correspondants.

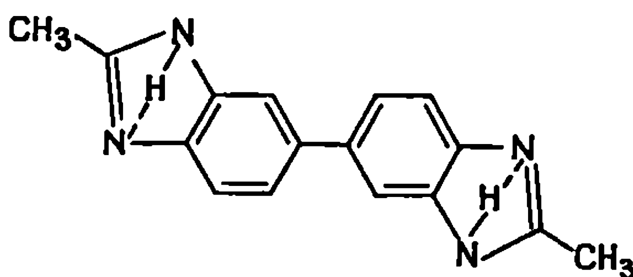
1. Introduction. — Lorsque deux hétérocycles se trouvent incorporés dans une même molécule, ils s'influencent réciproquement et leurs propriétés peuvent s'en trouver partiellement modifiées. Cet effet est particulièrement net s'ils se trouvent accolés en position benzo sur un même noyau aromatique comme c'est le cas pour les benzobithiazoles que nous avons déjà décrits antérieurement [(1), (2)]. Les essais qui vont être rapportés ci-après avaient pour but d'apprécier dans quelle mesure un tel phénomène persiste lorsque la section médiane interposée entre les deux hétérocycles extrêmes est un enchaînement biphénylique. A cette fin, nous avons choisi de synthétiser et d'étudier le bi-(méthyl-2 benzimidazole)-5.5′.

2. Synthèse et propriétés des bibenzimidazoles. — On sait que les benzimidazoles sont le siège d'une tautomérie qui rend impossible l'indexation univoque d'un dérivé substitué sur le noyau benzénique.



Alcoyl-(5 ou 6) benzimidazole.

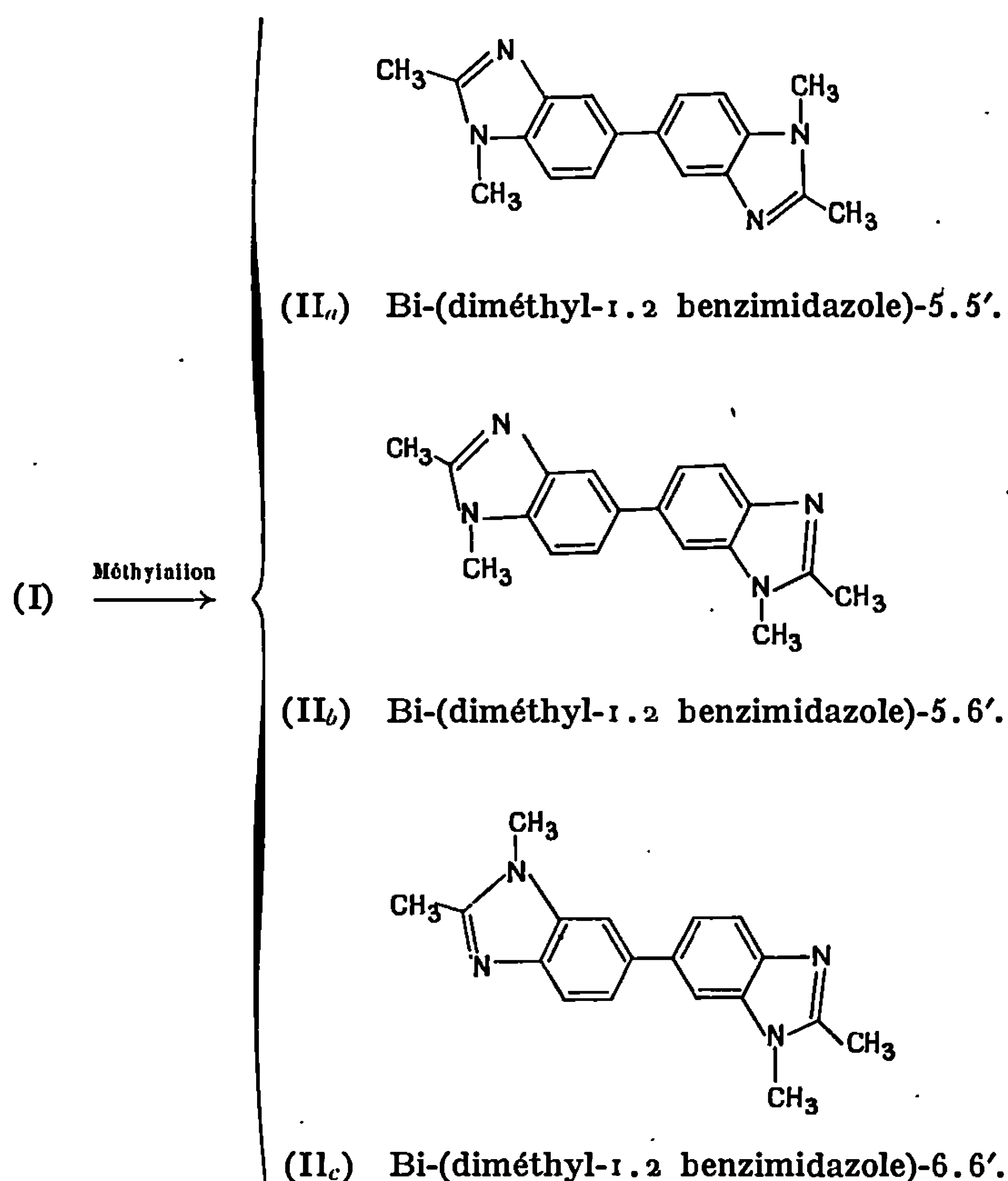
Il en est de même pour un bibenzimidazole dérivé du biphényle qui, du fait de la migration de l'hydrogène entre les deux azotes d'un même hétérocycle, présente trois formes tautomères. Dans un composé de ce type comme celui qui correspond à la formule (I), la liaison médiane qui unit les deux noyaux aromatiques peut être indifféremment indexée 5-5′, 6-6′ ou 5-6′.



(I) Bi-(méthyl-2 benzimidazole).

Le réactif (I) en question a été synthétisé en cyclisant la diamino-3.3'. benzidine par l'acide acétique en présence d'acide chlorhydrique en suivant les indications générales données par M. A. Phillips [3]. Il s'agit d'un solide cristallin blanc qui fond à 350°C (Rdt 80 %).

Si l'on substitue, dans le composé (I), les hydrogènes qui sont liés aux atomes d'azote par des radicaux méthyle qui ne sont plus capables de migrer, on s'attend à trouver trois isomères de position $II_{a,b,c}$.



En utilisant comme agent méthylant le sulfate de méthyle et en opérant à 0°C en solution dans l'alcool et en présence de soude, nous avons effectivement obtenu, avec un rendement global de 50 %, un mélange de trois isomères X, Y et Z qui ont pu être séparés par chromatographie sur silice en éluant par du méthanol (tableau).

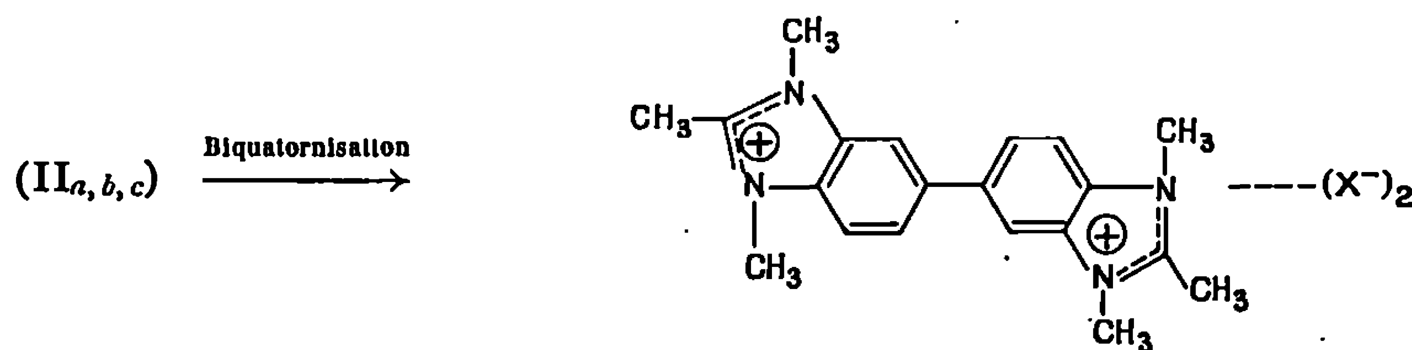
Il est vraisemblable que le dérivé Y qui se singularise par un point de fusion relativement bas corresponde à la structure (II *b*) qui est dénuée de centre de symétrie. Cette conclusion est confirmée par le fait que les spectres de résonance magnétique nucléaire et d'absorption infrarouge obtenus à partir de Y sont systématiquement plus complexes.

TABLEAU.

Caractéristiques des composés isomères X, Y, Z.

Isomère.	Vitesse d'élution par MeOH.	Fraction pondérale de l'isomère dans le mélange (%).	Température de fusion (°C).	Hygroscopicité. Reprise d'humidité en atmosphère contrôlée (%).	Structure attribuée.
X.........	Vitesse croissante ↓	67	240	5	
Y.........		22	190	9	(II_b)
Z.........		11	330	<2	

3. QUATERNISATION DES BIBENZIMIDAZOLES. — Dans la mesure où elle est possible, la quaternisation bilatérale de l'un des composés (II) ou du mélange des trois isomères doit conduire à un seul sel de bibenzimidazolium (III). En effet, les deux hétéroatomes d'azote présents dans un cycle diméthyl-1.3 benzimidazolium sont indiscernables.



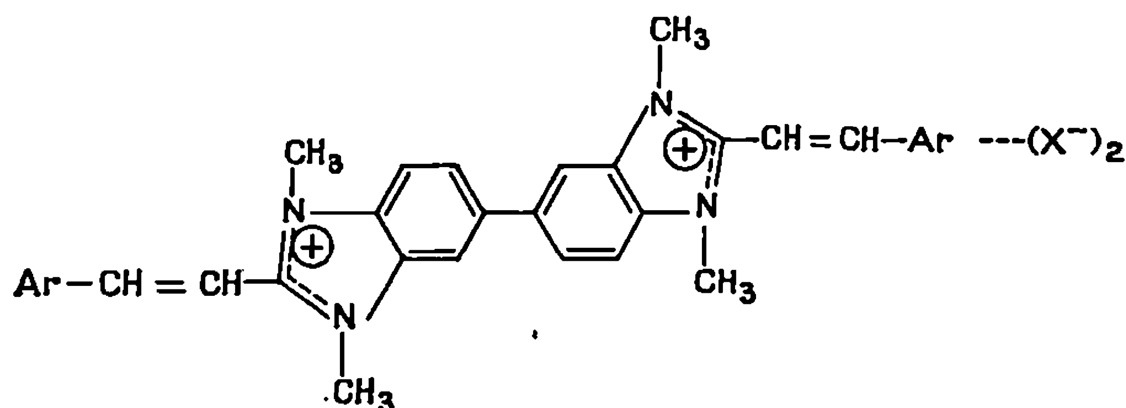
(III) Sel de bi-(triméthyl-1.2.3 benzimidazolium)-5.5'.

L'expérience montre que la double quaternisation s'effectue aisément en utilisant des agents méthylants classiques comme l'iodure, le sulfate ou le paratoluènesulfonate de méthyle. On opère au reflux dans l'alcool ou le nitrométhane qui sont les meilleurs solvants des réactifs (II). Les rendements sont généralement élevés :

Bi-iodure : F 344°C; Rdt 70 %;
Bi-méthylsulfate : F 318°C; Rdt 25 %;
Bi-tosylate : F 318-319°C; Rdt 80 %.

4. CONDENSATIONS SUR LES GROUPES MÉTHYLE EN POSITIONS 2 ET 2'. — On sait que le substituant méthyle qui se trouve en α de l'azote dans une base hétérocyclique devient réactif lorsque l'hétéroatome est quaternisé. Dans une structure triméthyl-1.2.3 benzimidazolium, la plus grande délocalisation de la charge positive a pour effet d'atténuer cet effet activateur. C'est ainsi que nous n'avons pas pu préparer de bicyanines à partir des sels biquaternisés (III). Toutefois, il nous a été possible de les condenser

bilatéralement avec des aldéhydes aromatiques, ce qui nous a conduits à des dérivés bistyryliques originaux (IV).



(IV) Sel de bi-(styryl-2 diméthyl-1.3 benzimidazolium)-5.5'.

Il suffit de chauffer au reflux une solution alcoolique des deux réactifs complémentaires après avoir éventuellement ajouté quelques gouttes de pipéridine comme catalyseur. Pour des raisons de solubilité, on utilise de préférence les biparatoluènesulfonates ($X^- = p\text{-}CH_3—C_6H_4—SO_3^-$).

IV ($Ar = C_6H_5$) : Prismes jaune vert recristallisés dans le méthanol. F 344°C, λ_{max}(MeOH) = 350 mμ, Rdt 50 %.

IV ($Ar = p\text{-}C_6H_4Cl$) : Plaquettes jaunes recristallisées dans l'éthanol. F > 400°C, λ_{max}(MeOH) = 348 mμ, Rdt 45 %.

IV ($Ar = p\text{-}C_6H_4NMe_2$) : Prismes orangés recristallisés dans le méthanol. F > 380°C, λ_{max}(MeOH) = 445 mμ, Rdt 60 %.

IV ($Ar = p\text{-}C_6H_4OCH_3$) : Aiguilles jaunes recristallisées dans le méthanol. F 377°C, λ_{max}(MeOH) = 372 mμ, Rdt 50 %.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) P. Lochon, P. Méheux et J. Néel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4387.
(2) P. Lochon, P. Méheux et J. Néel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1093.
(3) M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 172, 1928, p. 2393, 3134; 1931, p. 1143.

(*E. N. S. I. C., Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Chimie industrielle organique, C. N. R. S., E. R. A.* n° 23,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polarographie et électrolyses à potentiel contrôlé de dérivés dinitrés-2.3 éthyléniques-2.* Note (*) de M. **Joseph Armand** et Mlle **Odile Convert**, transmise par M. Georges Champetier.

La polarographie de dérivés dinitrés-2.3 éthyléniques-2 et les électrolyses effectuées sur $CH_3C(NO_2)=C(NO_2)CH_3$ *cis*, composé type de la série, montrent que la réduction procède selon un processus biélectronique; un mécanisme conduisant à la formation réversible d'un ion dinitronate explique d'une manière satisfaisante la nature des produits isolés par électrolyse.

Les dérivés du type $RC(NO_2)=C(NO_2)R$ n'ayant pas été réduits électrochimiquement, il nous a paru intéressant d'établir des comparaisons avec les dérivés nitrés éthyléniques simples; rappelons que ces derniers présentent généralement une vague polarographique de 4 F environ correspondant à une réduction en oxime saturée ([1]).

Nous avons étudié d'une manière détaillée la réduction du dinitro-2.3 butène-2 *cis* (I) et polarographié d'autres dérivés dinitrés.

A. $CH_3C(NO_2)=C(NO_2)CH_3$ *cis* (I). — 1° *Résultats expérimentaux.* — *a. Polarographie :* (I) présente entre pH 0 et 12 ($C = 2.10^{-3}$ M; CH_3CN ou CH_3OH 20 %; $t = 20°$) une vague de 2 F (étalonnage : nitro-2 propane : 4 F) suivie d'une autre vague en milieu acide. $E_{1/2}$ de la première vague varie légèrement avec le pH en milieu acide (*fig.*). La deuxième a une hauteur qui varie en fonction du pH : à pH 1-1,5 sa valeur est environ 5 fois celle de la première vague, puis elle diminue et n'existe plus au-delà de pH 6; son $E_{1/2}$ varie fortement avec le pH (— 0,8 V à pH 1; — 1,1 V à pH 2).

b. Électrolyses à potentiel contrôlé (EPC) sur mercure à faible concentration : A pH 2,6 et 20° ($C = 4.10^{-3}$ M; CH_3OH 25 %; E = — 0,2 V E.C.S.) il y a consommation de 1,9 F; le polarogramme et le spectre ultraviolet de la solution électrolysée permettent de supposer la présence de $CH_3C(NO_2)=C(CH_3)H$ et $CH_3COC(NOH)CH_3$ de concentration estimée respectivement à $1,5.10^{-3}$ M et 10^{-3} M environ.

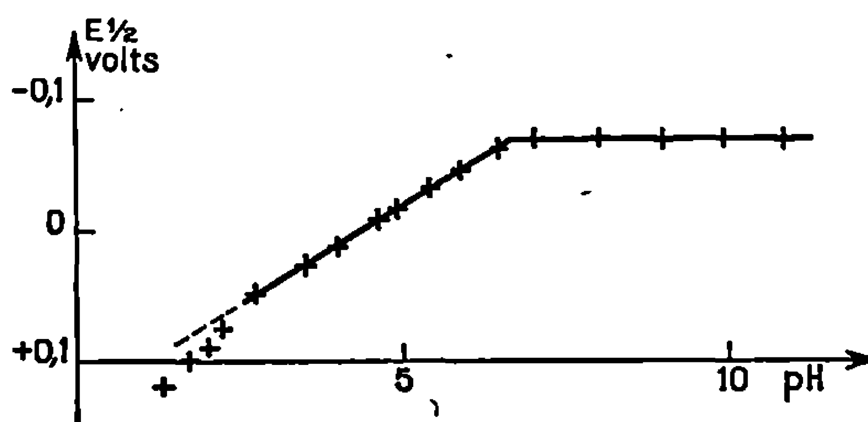
A pH 6 et 20° ($C = 4.10^{-3}$ M; CH_3OH 25 %; E = — 0,4 V E. C. S.), on consomme 1,75 F; la solution électrolysée présente le même polarogramme que $CH_3C(NO_2)=C(CH_3)H$ ($C \sim 2,2.10^{-3}$ M).

A pH 7, mais à $t \sim 3°C$ ($C = 4.10^{-3}$ M; CH_3OH 25 %; E = — 0,4 V E. C. S.); il y a consommation de 1,75 F. Le polarogramme de la solution électrolysée (solution A) met en évidence une vague anodique de hauteur égale à 45-50 % de la vague de (I) avant électrolyse. Si l'on porte la solution A à 20°, la vague anodique disparaît à la longue pour donner naissance à la vague cathodique que nous avons attribuée à $CH_3C(NO_2)=C(CH_3)H$ ($C \sim 2,2.10^{-3}$ M).

Une oxydation électrochimique de la solution A ($t \sim 3^\circ$; E = + 0,15 V) donne le dérivé (I) (identité des polarogrammes à différents pH); la concentration de (I) obtenue, le nombre de faradays consommés et la hauteur de la vague anodique dans la solution A sont en accord avec un processus d'oxydation biélectronique. D'autre part, en portant la solution A à différents pH, on voit que la vague anodique a toujours le même $E_{1/2}$ que (I) au même pH.

Enfin, le spectre ultraviolet de la solution A montre que le composé associé à la vague anodique présente une bande intense (λ_{max} 280-285 mμ; ε de l'ordre de 20 000) qui ne varie pas par alcalinisation de la solution.

c. EPC sur mercure à concentration 0,1 M : A pH 1-1,5 et 20° ($CH_3C{\equiv}N$ 50 %; H_2SO_4 0,6 N; E = — 0,2 V E. C. S.) la solution devient bleue; elle est incolore à la fin de l'électrolyse. La quantité d'électricité

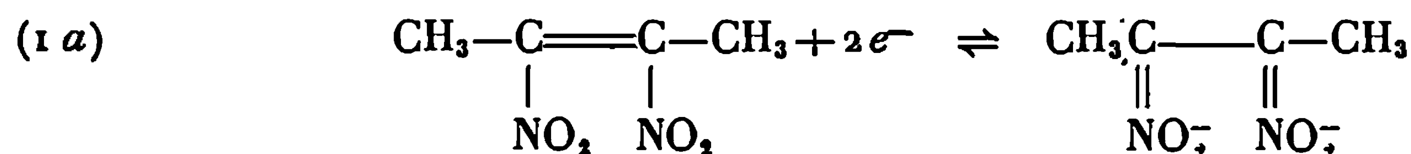


Potentiels de demi-vague de $CH_3C(NO_2){=}C(NO_2)CH_3$ *cis*.

consommée est environ 2,9 F. La solution électrolysée est extraite plusieurs fois à l'éther, l'éther séché puis évaporé. On filtre le résidu, ce qui permet d'isoler des cristaux de diméthylglyoxime. Le filtrat est traité par C. P. P. V. préparative, ce qui permet d'isoler du diacétyle, de la monoxime du diacétyle et du diméthylfuroxanne. Tous les composés isolés ont été identifiés par comparaison de leurs propriétés (spectres R. M. N., C. P. P. V. analytiques, etc.) avec celles d'échantillons authentiques.

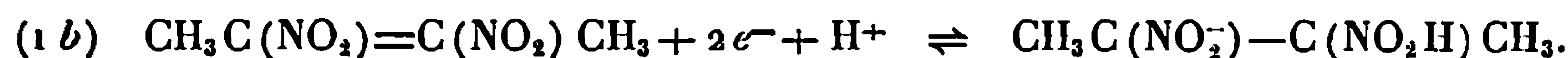
A pH 4-4,5 et 20° ($CH_3C{\equiv}N$ 50 %; CH_3COOH 0,8 N; CH_3COONa 0,05 M; E = — 0,4 V) la solution ne devient pas bleue et il y a consommation de 1,7 F; on isole les mêmes produits que précédemment, en proportions toutefois différentes.

2° *Mécanisme de la réduction électrochimique.* — Le mécanisme suivant nous paraît expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux; au-dessus de pH 6,5 :



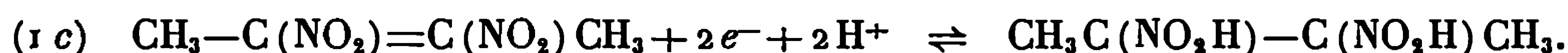
$$\text{(1 a)}\quad CH_3{-}C(NO_2){=}C(NO_2){-}CH_3 + 2e^- \rightleftharpoons CH_3C(=NO_2^-){-}C(=NO_2^-){-}CH_3$$

Entre pH 6,5 et 2-2,5 ($\Delta E_{1/2}/\Delta\, pH \neq 0{,}03$) :



$$\text{(1 b)}\quad CH_3C(NO_2){=}C(NO_2)CH_3 + 2e^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3C(NO_2^-){-}C(NO_2H)CH_3.$$

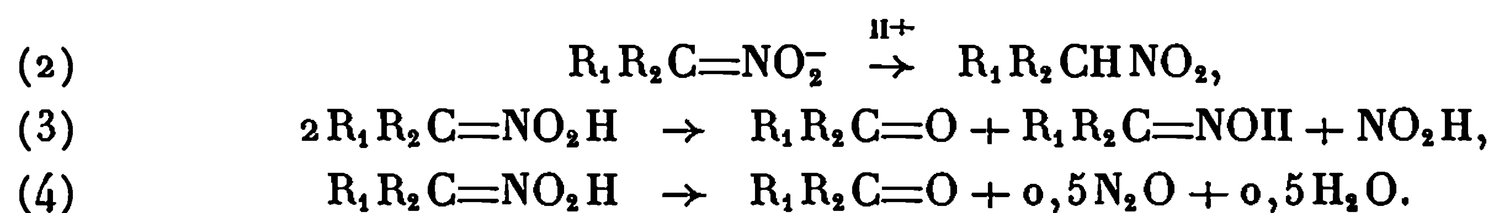
Au-dessous de pH 2-2,5 :



(1 *c*) $CH_3-C(NO_2)=C(NO_2)CH_3+2e^-+2H^+ \rightleftharpoons CH_3C(NO_2H)-C(NO_2H)CH_3$.

Tout d'abord, la hauteur de la première vague et le nombre de faradays obtenus dans les E. P. C. (excepté celle à pH 1-1,5) s'accordent bien avec un processus biélectronique.

Ensuite tous les composés obtenus par électrolyse pourraient être issus de l'ion dinitronate ou des acides correspondants. En effet, il est connu ([2]) que les acides nitroniques issus des dérivés nitrés secondaires se transforment selon trois réactions principales, chacune étant prépondérante dans une zone de pH, soit lorsque le pH décroît :



(2) $R_1R_2C=NO_2^- \xrightarrow{H^+} R_1R_2CHNO_2$,

(3) $2R_1R_2C=NO_2H \rightarrow R_1R_2C=O+R_1R_2C=NOH+NO_2H$,

(4) $R_1R_2C=NO_2H \rightarrow R_1R_2C=O+0{,}5N_2O+0{,}5H_2O$.

Chaque groupe $C=NO_2H$ de l'acide dinitronique

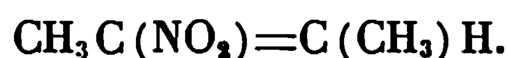


$$CH_3C(=NO_2H)-C(=NO_2H)CH_3$$

pouvant donner lieu aux réactions (3) et (4), on peut expliquer la formation du diacétyle, de sa monoxime, de la diméthylglyoxime et du diméthylfuroxanne puisque ce dernier s'obtient facilement par cyclisation de $CH_3C(NO_2H)-C(NOH)-CH_3$ ([3]).

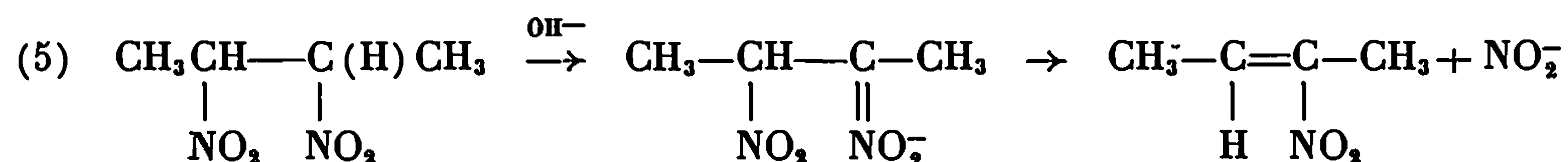
Par ailleurs, NO_2H formé dans la réaction (3) réagit sur $R_1R_2C=NO_2H$ en donnant un pseudonitrol $R_1R_2C(NO)NO_2$ de couleur bleue (2); ce composé est facilement électroréductible en oxime ([4]). D'autre part, la réaction (4) fait intervenir un dérivé nitrosé intermédiaire (2). Toutes ces considérations donnent une justification raisonnable de la coloration bleue observée dans l'E. P. C. à pH 1-1,5 et du nombre de F supérieur à 2.

On peut également facilement expliquer la formation de



$$CH_3C(NO_2)=C(CH_3)H.$$

En effet, ce composé s'obtient lorsqu'on met du dinitro-2.3 butane en milieu alcalin; une étude récente ([5]) permet d'admettre le mécanisme de réaction suivant :



(5) $CH_3CH(NO_2)-C(H)(NO_2)CH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3-CH(NO_2)-C(=NO_2^-)-CH_3 \rightarrow CH_3-C(H)=C(NO_2)-CH_3+NO_2^-$

Or la réaction (2) appliquée à une fonction $C=NO_2^-$ du dinitronate conduit précisément à l'ion $CH_3C(NO_2)(H)-C(NO_2^-)CH_3$.

Ajoutons que le mécanisme (1 *c*) permet d'expliquer également la présence de la deuxième vague de (I) en milieu acide. En effet, la hauteur de la vague, à pH 1-1,5 est d'environ 12 F si l'on prend comme référence la diméthylglyoxime. Cette dernière donne une vague de 8 F correspondant

à une réduction en diamino-2.3 butane ([6]). Il a été montré par ailleurs que les acides nitroniques donnent, en milieu acide, une vague de 2 F correspondant à une réduction en oxime ([4]). La deuxième vague pourrait donc correspondre au schéma



$$CH_3C(NO_2H)-C(NO_2H)CH_3 + 12e^- + 12H^+ \rightarrow CH_3C(H)(NH_2)-C(H)(NH_2)CH_3.$$

Remarque. — Nous avons tenté, sans succès pour le moment, d'isoler un sel de dinitronate. La réaction (5) excluant sa formation à partir du dinitro-2.3 butane, nous avons d'abord essayé de précipiter un sel de Ba dans une solution électrolysée à pH 7 ($C = 0{,}1$ M; $t = 3^o$), puis tenté des réductions à l'aide de $Na + NH_3$, $K + C_6H_6$, $Na + CH_3OH$ qui n'ont pas donné le résultat escompté.

B. Polarographie d'autres dérivés vic-dinitrés éthyléniques. — $CH_3C(NO_2)=C(NO_2)CH_3$ *trans* présente des polarogrammes et des $E_{1/2}$ identiques à ceux de (I). $C_2H_5(NO_2)=C(NO_2)C_2H_5$ *cis* a les mêmes polarogrammes que (I), mais des $E_{1/2}$ légèrement différents (pH 1 : 0,14; pH 3,5 : 0,0; pH 7 : —1,10). $C_6H_5C(NO_2)=C(NO_2)C_6H_5$ *cis* ou *trans* présente au-dessus de pH 7 une vague de 2 F de $E_{1/2}$ voisin de celui du composé (I) (pH 7 : — 0,05 V); entre pH 1 et 7 on observe la présence d'une vague de 2 F de $E_{1/2}$ voisin de (I) (pH 1 : + 0,1; pH 3,5 : + 0,06) suivie de deux vagues, la troisième rappelant la deuxième vague de (I); nous avons attribué la deuxième vague à $C_6H_5C(NO_2)=C(H)C_6H_5$.

Conclusion. — Les polarogrammes des dérivés $RC(NO_2)=C(NO_2)R$ et les résultats des E. P. C. effectuées sur $CH_3C(NO_2)=C(NO_2)CH_3$ *cis*, composé type de la série, montrent clairement que la réduction électrochimique des dérivés $R-C(NO_2)=C(NO_2)R$ procède selon un mécanisme original, nettement différent de celui des dérivés nitrés éthyléniques simples. Il semble que l'on soit en présence d'un système Redox d'un nouveau type et, ce qui est très rare en chimie organique, purement électronique dans une large zone de pH. Nous nous proposons d'essayer d'isoler des sels de dinitronates-2.3 par réduction électrochimique en milieu non aqueux.

(*) Séance du 10 février 1969.
(1) *Progress in physical Chemistry*, 3, Interscience Publishers, New-York, 1965, p. 254.
(2) J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3246 et références citées.
(3) *Heterocyclic Compounds*, 7, Wiley, 1962, p. 295.
(4) J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 543.
(5) O. Convert et J. Armand, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 1486.
(6) M. Spritzer et L. Meites, *Anal. Chim. Acta*, 26, 1962, p. 58.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Laboratoire de Chimie organique structurale,
Faculté des Sciences, Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de dérivés monosubstitués en 4 des homophtalimides.* Note (*) de M. **Claude Fournier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les homophtalimides se condensent avec les bromoesters du type Br-$(CH_2)_n$-COOR pour donner un mélange de dérivés mono- et disubstitués en 4. Les dérivés monosubstitués sont susceptibles de se cycliser en position 3 ou 5 suivant les conditions opératoires.

On sait depuis longtemps que les atomes d'hydrogène du groupement méthylénique de l'homophtalimide et de ses dérivés N-substitués possèdent une grande mobilité, mise en évidence par des réactions d'alcoylation ([1]) et de condensation avec : les dérivés nitrosés ([2]), les sels de diazonium ([2]) et le benzaldéhyde ([2]). Ces diverses réactions ont été généralisées par R. Vittenet ([3]), puis par R. Dabard ([4]) et par nous-même ([5]). Toutes ces réactions consistent à substituer en une seule fois les deux atomes d'hydrogène mobile des homophtalimides. A notre connaissance aucun composé monosubstitué en 4 n'a jamais été signalé sauf dans le cas des dérivés acétylés préparés par Haworth ([6]). Nous avons en partie comblé cette lacune en examinant le comportement de la N-méthyl-homophtalimide vis-à-vis des bromoesters.

Les condensations ont été conduites en chauffant au bain-marie pendant 2 h, un mélange équimoléculaire de N-méthyl-homophtalimide, de potasse et de bromoester en solution alcoolique. Après essorage du bromure de potassium formé, la solution alcoolique est concentrée sous vide, le résidu repris par une solution aqueuse de potasse à 10 % est extrait à l'éther. La phase éthérée fournit le diester (I) facilement saponifiable en diacide (II) par l'acide chlorhydrique gazeux dans l'acide acétique. La solution potassique après avoir été neutralisée par l'acide chlorhydrique (ce qui permet d'éliminer la N-méthyl-homophtalimide qui n'a pas réagi) est ensuite acidifiée. Les eaux acides sont à nouveau extraites à l'éther. De la phase éthérée on isole un mélange de monoester (III) et de monoacide (IV) (ces deux composés se présentant sous forme racémique).

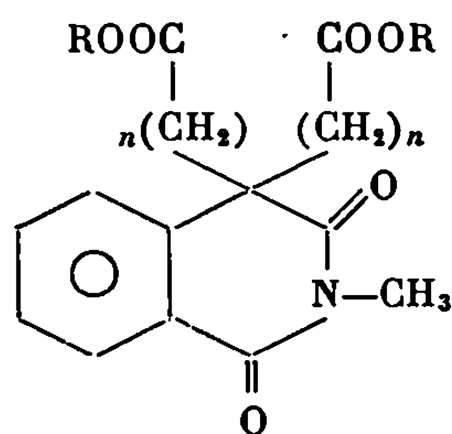
Le tableau donne les caractéristiques des produits (I), (II), (III) et (IV).

L'acide homophtalimidyl-4 propionique [formule (IV), $n = 2$] traité par l'acide chlorhydrique gazeux dans l'acide acétique conduit à la lactone (V) (F 220° du benzène; Rdt 85 %).

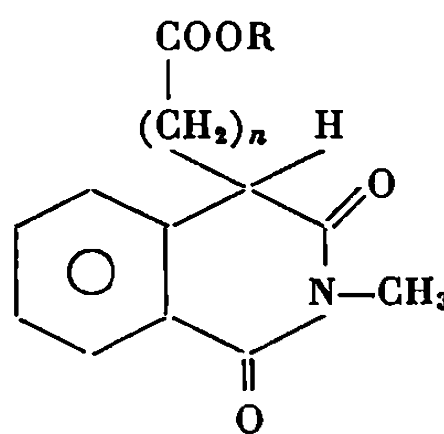
Analyse : $C_{13}H_{11}NO_3$, calculé %, C 68,12; H 4,80; N 6,11; trouvé %, C 67,77; H 4,69; N 6,13.

Ce même acide traité par l'iodure de méthyle en présence d'éthylate de sodium conduit à un mélange d'acide (VI) (F 132° de l'eau) et d'ester (VII)

(F 77° de l'alcool) facilement saponifiable par l'acide chlorhydrique en acide (VI).



(I) $R = C_2H_5$
(II) $R = H$



(III) $R = C_2H_5$
(IV) $R = H$

TABLEAU.

		F (°C).	Rdt (%).	Analyses. Calculé %.		Analyses. Trouvé %.	
$n = 1$	(I).....	118	18	C 62,24	H 6,05	C 62,02	H 6,14
	(II)....	212	80	C 57,73	H 4,46	C 57,58	H 4,43
	(III)...	78	12	C 64,36	H 5,74	C 64,41	H 5,82
	(IV)...	164	11	C 61,60	H 4,72	C 61,76	H 4,77
$n = 2$	(I).....	89	51	C 64,00	H 6,66	C 63,83	H 6,74
	(II)....	200	90	C 60,18	H 5,32	C 60,01	H 5,22
	(III)...	Huile	–	–	–	–	–
	(IV)...	127	24	C 63,15	H 5,26	C 63,26	H 5,22
$n = 3$	(I).....	65	44	C 65,50	H 7,19	C 65,54	H 7,28
	(II)....	144	95	C 62,24	H 6,03	C 62,44	H 6,03
	(III)... (IV)...	Huile	22	–	–	–	–

Analyse (VI) : $C_{14}H_{15}NO_4$, calculé %, C 64,36; H 5,74; N 5,36; trouvé %, C 64,44; H 5,53; N 5,44.

Analyse (VII) : $C_{15}H_{17}NO_4$, calculé %, C 65,45; H 6,18; N 5,09; trouvé %, C 65,78; H 6,16; N 5,15.

L'acide (VI) traité par l'acide polyphosphorique à 120° pendant 48 h fournit avec des rendements de l'ordre de 20 % la cétone (VIII) (F 162° de l'alcool ou de l'éther).

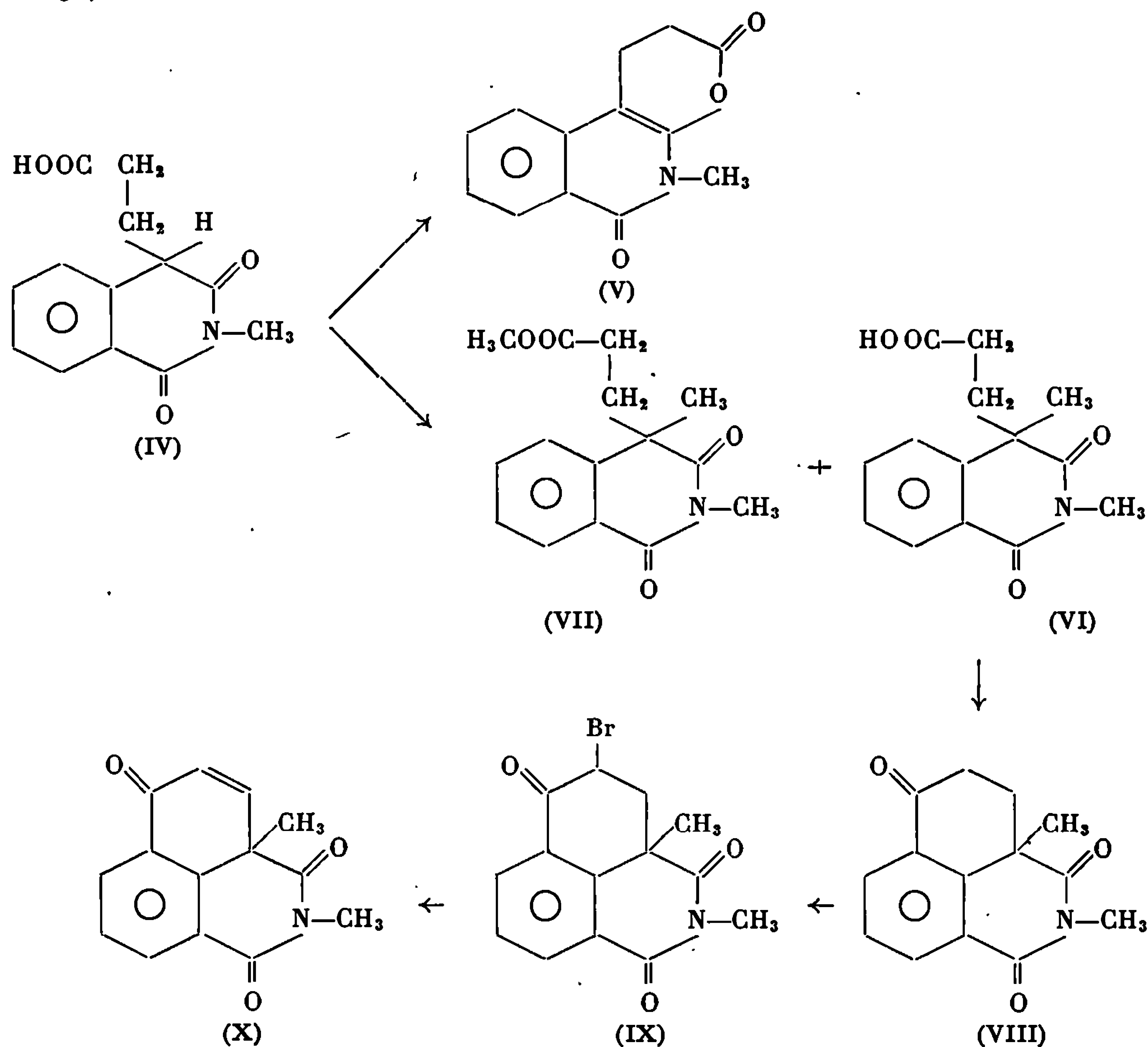
Analyse : $C_{14}H_{13}NO_3$, calculé %, C 69,19; H 5,34; N 5,76; trouvé %, C 69,06; H 5,47; N 5,52.

La cétone (VIII) traitée par le brome dans l'acide acétique ou mieux par $C_5H_5N^-HBr_3^+$ conduit avec des rendements de 80 % au dérivé bromé (IX) (F 194° de l'acide acétique).

Analyse : $C_{14}H_{12}NO_3Br$, calculé %, C 52,17; H 3,72; Br 24,84; trouvé %, C 51,94; H 3,71; Br 25,03.

Le dérivé bromé (IX) traité par la γ-collidine dans le benzène fournit la cétone (X) (F 186° de l'alcool).

Analyse : $C_{14}H_{11}O_3N$, calculé %, C 69,70; H 4,56; N 5,80; trouvé %, C 69,75; H 4,38; N 5,65.



Les acides homophtalimidyl-4 acétique et butyrique [formule (IV), $n = 1$ et 3] conduisent respectivement aux esters du type (VII) (F 102 et 74°) et aux acides du type (VI) (F 178 et 146°) mais ces derniers n'ont pu être cyclisés.

La plupart de ces réactions ont été étendues sans difficulté à l'homophtalimide et à son dérivé N-phénylé.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) GABRIEL, *Ber. Chem. Ges.*, 19, 1886, p. 2363.
(2) A. MEYER et R. VITTENET, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 531 et 885.
(3) R. VITTENET, *Thèse*, Dijon, 1932.
(4) R. DABARD, *Thèse*, Dijon, 1962.
(5) C. FOURNIER et J. DECOMBE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3367 et 1968, p. 364.
(6) R. D. HAWORTH, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1312.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés chimiques de dérivés azotés de l'hydroxy-4 L-prolinol* (1). Note (*) de M[lles] **Anne-Marie Sépulchre**, **Janine Cléophax**, MM. **Jean Hildesheim** et **Stéphan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les azides 4, 8, 9 ont été synthétisés à partir de l'hydroxy 4 L-prolinol. Leur comportement au cours de l'hydrogénation catalytique a été étudié. Dans certains cas, une cyclisation intramoléculaire conduisant au dérivé diaza-2.5 bicyclo (2.2.1) heptane, a été observée.

Les analogues d'hétérosides où l'atome d'oxygène du cycle tétrahydrofurannique ou pyranosique est remplacé par un atome d'azote ou de soufre suscitent actuellement un certain intérêt comme antimétabolites possibles [(2) à (4)].

L'hydroxy 4 L-prolinol (5) apparaît comme un N analogue d'un système tétrahydrofurannique particulièrement intéressant, le cycle n'est pas du type hémiacétalique et possède deux fonctions hydroxyles modifiables; de plus, il est d'accès facile sous sa forme ditosylée 1 (6).

Nous décrivons dans la présente Note, la synthèse de différents dérivés azotés de l'hydrozy 4 L-prolinol et leur comportement au cours de l'hydrogénation catalytique.

Par benzoylation du N, O ditosyl hydroxy 4 L-prolinol 1 (6) dans la pyridine, le benzoate 2 est isolé sous forme cristalline. [F 154-155°, $[\alpha]_D^{23}$ — 31° (chloroforme, *c* = 1,04.] La tosylation fournit le dérivé tritosylé 3 déjà décrit dans la littérature (7). Différents dérivés azotés ont été élaborés à partir des composés 2 et 3 par substitution nucléophile SN_2 dans un solvant approprié.

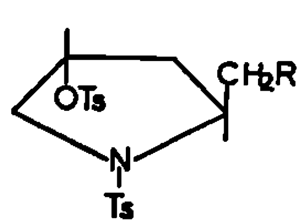
L'action de l'azothydrate de sodium sur le dérivé benzoylé 2 dans le N, N-diméthylformamide à 120° conduit à l'azide 8 (Rdt 75 %) [F 85-86°, $[\alpha]_D^{21}$ — 47° (chloroforme, *c* = 1,18)]. En vue d'obtenir l'azide 4, le dérivé 3 est traité par l'azothydrate de sodium dans l'acétonitrile à 80°. A côté du monoazide 4 désiré, qui se forme avec un faible rendement (Rdt 25 %) [F 163,5-165°, $[\alpha]_D^{25}$ — 16° (chloroforme, *c* = 0,97)], on isole une quantité importante de diazide 9 [F 78-79°, $[\alpha]_D^{26}$ — 38° (chloroforme, *c* = 1,01)].

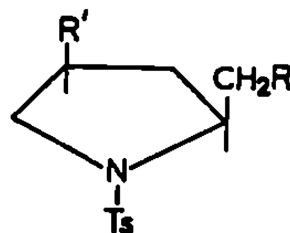
Désirant par la suite coupler les amines correspondant aux azides préparés 4 et 8 avec une base purique ou pyrimidique, nous avons étudié la formation de ces amines par hydrogénation catalytique.

L'amine résultant de l'hydrogénation du monoazide 8 en présence de platine d'Adams, a été caractérisée, d'une part comme dérivé dinitro-2.4 phényl 12 [cristaux jaunes, F 120-122°, $[\alpha]_D^{25}$ + 54° (chloroforme, *c* = 0,57)]; d'autre part, comme chlorhydrate 13 [F 185-190°, $[\alpha]_D^{23}$ — 56° (eau, *c* = 1)].

Pour obtenir l'amine correspondant à l'azide 4, nous avons hydrogéné ce dernier, puis traité par le fluoro dinitro-2.4 benzène. Nous n'avons pas isolé le dinitro-2.4 phényl de l'amine 6, mais le dinitro-2.4 phényl du tosyl-2 diaza-2.5 bicyclo (2.2.1) heptane 14 [F 233-236°, $[\alpha]_D^{26}$ + 662° (chloroforme, $c = 0{,}78$)].

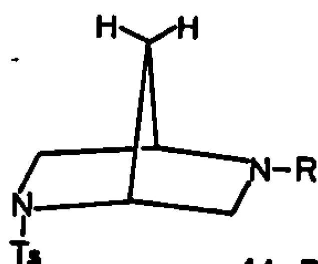
On peut expliquer cette cyclisation intramoléculaire par la basicité de l'amine formée 5, les groupements tosyloxy et amino étant alors favorablement placés. Si l'on fait suivre l'hydrogénation de l'azide 4, d'une tosylation dans la pyridine, il se forme dans le rapport 3 : 1, principa-



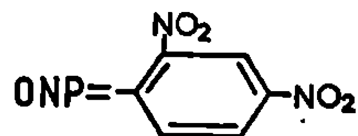


1 R=OH
2 R=OCOPh
3 R=OTs
4 R=N₃
5 R=NH₂
6 R=NHDNP
7 R=NHTs

8 R=OCOPh; R'=N₃
9 R=N₃ ; R'=N₃
10 R=OTs ; R'=N₃
11 R=OMs ; R'=N₃
12 R=OCOPh; R'=NH.DNP
13 R=OCOPh; R'=NH₂HCl



14 R=DNP
15 R=Ts



lement le ditosyl-2.5 diaza-2.5 bicyclo (2.2.1) heptane 15 [F 123-124°, $[\alpha]_D^{23}$ — 6° (chloroforme, $c = 2{,}52$)] (7); à côté d'un faible pourcentage de dérivé non cyclisé, qui semble correspondre au tosylate de l'amine 7.

Le groupement amine à caractère nulécophile est, dans le dérivé 5, relié à un carbone primaire; la comparaison avec le comportement d'un groupement aminé situé sur un carbone secondaire semble intéressante. Dans ce but, les azides 10 et 11 ont été préparés par débenzoylation de l'azide 8, suivie d'une tosylation pour 10 [F 69-70°, $[\alpha]_D^{26}$ — 55° (chloroforme, $c = 0{,}99$)], ou d'une mésylation pour 11 [F 114-115°, $[\alpha]_D^{24}$ — 48° (chloroforme, $c = 0{,}98$)]. L'hydrogénation catalytique de ces azides 10 et 11, suivie d'une tosylation, conduit à des résultats analogues à ceux obtenus dans le cas de l'azide 4, le rapport entre le produit bicyclique 15 et le produit non cyclisé est ici 4 : 1.

La cyclisation est entièrement due à l'effet auto-catalytique du groupement amine. Elle montre également que la stéréochimie est bien celle indiquée sur le schéma en ce qui concerne les dérivés 8, 10 et 11 [(8), (9)].

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) 18e communication sur les modifications de polyols cycliques; 17e communication, J. Cléophax, S. D. Gero, A. Gaudemer et A. M. Sépulchre, *Carbohydrate Res.* (sous presse).

(2) H. Paulsen, *Angew. Chem. Iniern. Ed. Engl.*, 5, 1966, p. 495.

(3) A. J. Dick et J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 425.

(4) M. H. Halford, D. H. Ball et L. Long, *Carbohyd. Res.*, 8, 1968, p. 363.

(5) A. B. Mauger et B. Witkop, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 47.

(6) Y. Fijuta, A. Gottlieb, B. Peterkofsky, S. Udenfriend et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4709.

(7) P. S. Portoghese et A. A. Mikhail, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1059. Pour le ditosyl-2.5 diaza-2.5 bicyclo (2.2.1) heptane 15, les spectres de R. M. N. et infrarouge ainsi que le point de fusion coïncident avec ceux de notre produit, mais la valeur de $[\alpha]_D^{23}$ — 70° (chloroforme, $c = 2$) diffère.

(8) Les composés décrits dans ce travail ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

(9) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, Convention n° 67-0192.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de peptides susceptibles de présenter des propriétés antimitotiques.* Note (*) de MM. **Alain Jean** et **Jésus Anatol**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent la préparation des dipeptides obtenus à partir de la 3.5-diméthyl, 4-méthoxy-phénylalanine, l'α-méthyl, phénylalanine et la para [bis (2-chloroéthyl)] amino-phénylalanine, qui sont des acides α-aminés présentant déjà par eux-mêmes des propriétés antimitotiques.

Depuis l'introduction en clinique de la para [bis(2-chloroéthyl)] amino, phénylalanine ou sarcolysine, de nombreux dérivés peptidiques ont été préparés par condensation avec des acides α-aminés naturels [1]. Par ailleurs, il a été également signalé que la 3.5-diméthyl 4-méthoxy-phénylalanine [2] et l'α-méthyl, phénylalanine [3] possédaient des propriétés antimétaboliques; aussi avons-nous pensé qu'il serait intéressant de réunir dans une chaîne peptidique ces acides α-aminés et la sarcolysine afin de vérifier si de tels peptides, constitués uniquement d'éléments actifs, possédaient des propriétés antimitotiques.

Dans une autre Note [4] nous avons signalé le mode de préparation des dérivés utilisés au cours de cette synthèse peptidique ainsi que les raisons qui ont présidé à leur choix.

TABLEAU I.

Esters benzyliques des peptides N *formylés* (III).

Acides α-aminés condensés (*), dérivé N-formylé + ester benzylique.	F de (III) (solv. de crist.)	Rdt (%).	CCM R_f.	Analyse de (III).			
					C %.	H %.	N %.
A + C...	157° (EtOH)	84	0,65 (**)	Calc.	71,68	6,82	5,57
				Tr.	71,50	6,85	5,46
A + B...	136° (EtOH + Eth. iso.)	64	0,84 (**)	Calc.	63,05	6,21	6,68
				Tr.	63,30	6,23	6,51
B + C...	Non recrist.	–	0,90 (**)			–	
B + A...	119° (MeOH)	83	0,92 (**)	Calc.	63,05	6,21	6,68
				Tr.	62,92	6,17	6,85
C + B...	99° (MeOH + H_2O)	62	0,60 (***)	Calc.	63,69	6,03	7,19
				Tr.	63,35	6,02	7,45
C + A...	184° (****) (AcOH + H_2O)	56	0,90 (***)	Calc.	70,44	6,84	5,47
				Tr.	70,38	6,59	5,41

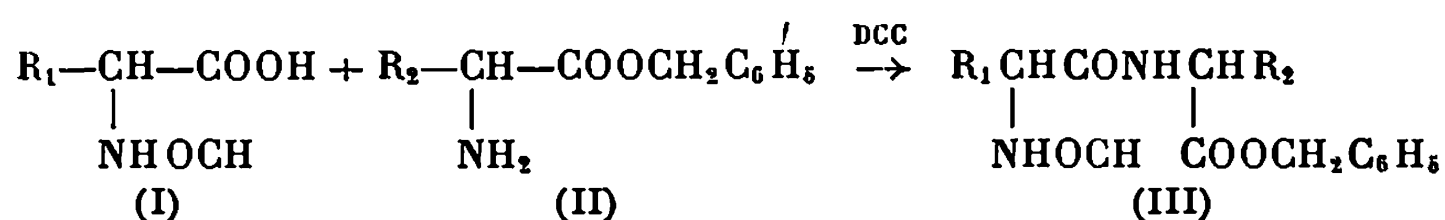
(*) Pour des commodités d'écriture nous appellerons A la 3.5-diméthyl 4-méthoxy-phénylalanine; B, la sarcolysine; C, l'α-méthyl-phénylalanine.

(**) Dans AcOEt/hexane (4/1).

(***) Dans BuOH/AcOH/H_2O (4/1/1).

(****) Hémihydrate.

1. Préparation des peptides esters N-acylés :



Pour effectuer la réaction de condensation entre deux acides α-aminés convenablement protégés nous avons utilisé la méthode de Sheehan et Hess ([5]) faisant appel à la dicyclohexylcarbodiimide (DCC) comme agent activant. Nous avons choisi ce procédé pour son efficacité et sa simplicité et aussi parce que, dans ce cas, l'activation du groupement carboxyle et la formation de la liaison peptidique s'effectue en une seule opération, au sein du même milieu réactionnel. Les résultats concernant cette série de réactions sont réunis dans le tableau I.

2. Préparation des peptides N acylés (IV). — Sondheimer et coll. ayant signalé que la déformylation des esters benzyliques d'acides aminés N formylés, donnait des réactions secondaires nous avons d'abord libéré la fonction carboxylique de son ester benzylique par hydrogénolyse en présence de noir palladium et à température ordinaire. Le radical formyl étant stable dans ces conditions ([7]), nous avons pu ainsi éliminer sélectivement les différents groupements protecteurs. Les résultats relatifs à cette série de réactions sont réunis dans le tableau IL

Tableau II.

Dipeptides N-formylés R_1—CH(NHOCH)—CO—NH—CHR_2(COOH) (IV).

Acides α-aminés constituant le dipeptide.	F de (IV) (solv. crist.).	Rdt (%).	CCM (*) R_f.	Analyse de (IV).	C %.	C %.	N %.
A + C.......	186°	76	0,70	Calc.	66,97	6,84	6,79
	EtOH + Et. petr.			Tr.	66,69	6,87	6,66
A + B.......	178°	63	0,55	Calc.	57,99	6,17	7,80
	EtOH			Tr.	58,08	6,36	7,89
B + C.......	201°	71	0,65	Calc.	58,30	5,90	8,50
	EtOH + Et. petr.			Tr.	58,05	5,92	8,76
B + A.......	195°	75	0,60	Calc.	57,99	6,17	7,80
	EtOH			Tr.	58,10	6,25	7,84
C + B.......	156°	44	0,45	Calc.	58,30	5,90	8,50
	Isopr. OH			Tr.	58,63	5,84	8,60
C + A.......	170°	63	0,37	Calc.	66,97	6,84	6,79
	Acétone H_2O			Tr.	67,05	7,09	6,91

(*) Dans Me, Et cétone/BuOH/H_2O (2/6/2).

3. Préparation des dipeptides (V). — Nous avons obtenu les dipeptides libres en soumettant les dérivés N formylés correspondants (IV) à une alcoolyse en milieu acide faible, à température ordinaire. La réaction dure de 12 à 24 h. Après élimination des solvants on libère le dipeptide de

son chlorhydrate par action d'une base tertiaire au sein d'un solvant convenable. On retrouve alors les inconvénients présentés par l'isolement des composés bipolaires, en particulier l'obtention de faibles rendements au moment de la recristallisation. Enfin, certains peptides obtenus ont tendance à se décomposer en une gomme noire dès qu'on les sépare des eaux mères de recristallisation. A ce sujet, Bergel ([1]) signale également avoir observé le même phénomène avec des dérivés peptidiques de la sarcolysine. L'ensemble des résultats relatifs à cette série est réuni dans le tableau III.

TABLEAU III.

Dipeptides $R_1CH(NH_3^+)—CO—NH—CHR_2(COO^-)$ (V).

Acides aminés constituant le dipeptide.	F de (V) (solv. crist.).	Rdt (%).	CCM R_f (*).	Analyse de (V).	C %.	H %.	N %.
A + C.....	244°	27	0,45	Calc.	65,64	7,51	6,96
	EtOH + H_2O			Tr.	65,45	7,91	6,80
A + B.....	192° (***)	13	0,40	Calc.	58,82	6,47	
	EtOH			Tr.	59,06	6,40	
B + C.....	232°	14	0,58	Calc.	55,98	6,50	8,53 (**)
	Acétone + H_2O			Tr.	56,19	6,64	8,62
B + A.....	Non recristallisé		0,47		Instable		
C + B.....	226° (***)	20	0,36	Calc.	59,22	6,26	9,01
	Isopr. OH			Tr.	59,89	6,00	8,84
C + A.....	174°	32	0,65	Calc.	68,72	7,34	7,28
	EtOH			Tr.	68,71	7,44	7,08

(*) Dans Me, Et cétone/BuOH/H_2O (2/6/2).
(**) Cristalise avcc 2/3 H_2O.
(***) Décomposition lente à l'air libre ct à la lumière.

(*) Séance du 24 février 1969.

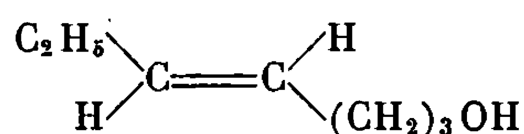
([1]) F. BERGEL et J. A. STOCK, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3658 et 1962, p. 3802; I. L. KNUNYANTS, KILDISHEVA et GOLUBEVA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 119, 1958, p. 83 et 132, 1962, p. 836; E. V. SHKODINSKAYA ct O. S. VASINA, *Zh. Obshch. Khim.*, 33, 1963, p. 2853; 32, 1962, p. 959 et 36, 1966, p. 1205.
([2]) E. JORGENSEN et R. WILEY, *J. Pharm. Sci.*, 52, 1963, p. 122.
([3]) H. H. ALMOND, D. MANNIG et C. NIEMANN, *Biochemistry*, 1, 1962, p. 243.
([4]) A. JEAN et J. ANATOL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969 (à paraître).
([5]) J. C. SHEEHAN et G. P. HESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1067.
([6]) E. SONDHEIMER et R. J. SEMERARO, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1847.
([7]) B. A. BOREK et H. WAELSCH, *J. Biol. Chem.*, 205, 1953, p. 459.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences de Reims,
Moulin de la Housse, 51-*Reims, Marne.*)

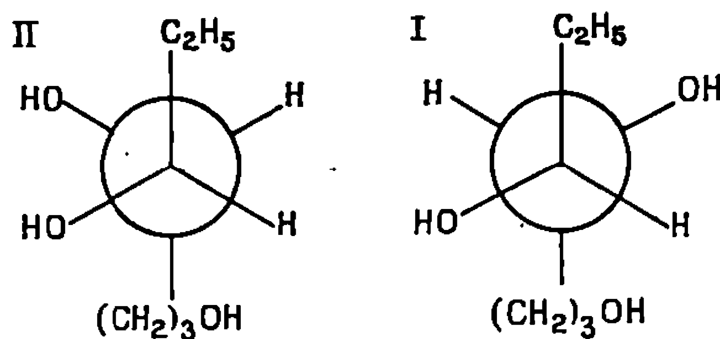
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxylation des alcools γ-éthyléniques. Étude particulière du* TRANS-*heptène-4 ol-1.* Note (*) de MM. **Lucien Gouin** et **Alain Lebouc**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroxylation par l'acide performique ou une solution à 1 % de $KMnO_4$ devrait être une réaction stéréospécifique. L'action du permanganate sur le TRANS-heptène-4 ol-1 conduit bien à un dérivé THRÉO pur; par contre, l'acide performique conduit à un mélange contenant 95 % environ de forme ÉRYTHRO.

L'heptène-4 ol-1 est préparé, à partir du dihydropyranne, selon la méthode décrite par O. Riobe ([1]) et l'alcool éthylénique primaire ainsi obtenu est uniquement sous forme TRANS, comme le montre notamment le spectre infrarouge [ν(CH) TRANS, 970 cm^{-1}].



L'hydroxylation de la double liaison a été effectuée par deux procédés différents connus pour leur stéréospécificité. Elle conduit à deux heptane-triols-1.4.5 diastéréoisomères (I) et (II) : le premier procédé fait appel à l'hydroxylation par l'acide performique, le second à l'hydroxylation par une solution à 1 % de permanganate de potassium.



1. Hydroxylation par l'acide performique. — L'action de l'acide performique sur le TRANS-heptène-4 ol-1 conduit, en fait, à la formation de deux produits :

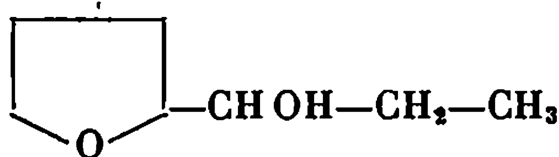
— l'HEPTANETRIOL-1.4.5 (I) HO—$(CH_2)_3$—CHOH—CHOH—CH_2—CH_3 ($C_7H_{16}O_3$). Rdt 20 %; $É_{26}$ 186-188°; d_4^{19} 1,083; n_D^{19} 1,4733.

Triacétate : ($C_{13}H_{22}O_6$). $É_{17}$ 175-176°; d_4^{20} 1,065; n_D^{20} 1,4380.

Triphényluréthane : ($C_{28}H_{31}N_3O_6$). F 175° (Maquenne).

— et un autre composé à point d'ébullition beaucoup plus bas qui pourrait être *l'époxy-1.4 heptanol-5* ($C_7H_{14}O_2$) et qui proviendrait de la

cyclisation de l'heptanetriol-1.4.5 en milieu acide. Rdt 40 %; É$_{10}$ 79-80°; d_4^{20} 0,986; n_D^{20} 1,4518.



Acétate : ($C_9H_{10}O_3$). É$_{10}$ 89-90°; d_4^{20} 1,001; n_D^{20} 1,4375.

Les constantes de cet alcool et de son acétate sont comparables à celles trouvées par R. Paul ([2]) pour l'*époxy-1.4 heptanol-5* préparé par hydrogénation de l'éthylfurylcarbinol et de son acétate. Mais cette étude devra être poursuivie, car la simple comparaison des constantes ne permet pas d'affirmer qu'il y a identité entre les deux composés.

2. Hydroxylation par une solution a 1 % de $KMnO_4$. — Elle conduit exclusivement à la formation de l'*heptanetriol-1.4.5* (II) HO—$(CH_2)_3$—CHOH—CHOH—CH_2—CH_3 ($C_7H_{16}O_3$). Rdt 62 %; É$_{21}$ 189-190°; d_4^{20} 1,070; n_4^{20} 1,4738.

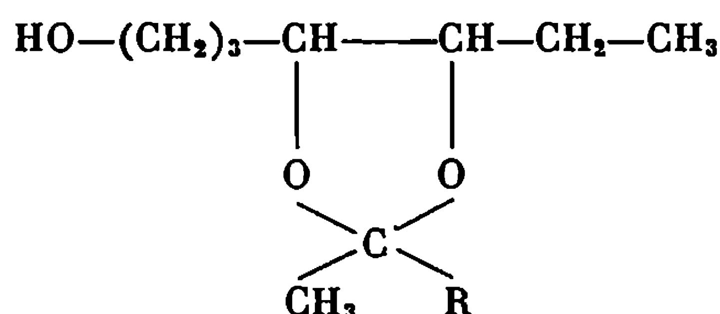
Triacétate : ($C_{13}H_{22}O_6$). É$_{27}$ 187-188°; d_4^{20} 1,082; n_D^{20} 1,4390.

Triphényluréthane : ($C_{28}H_{31}N_3O_6$). F 65° (Maquenne).

On sait que l'action de l'acide performique revient globalement à une trans-addition de deux OH. On devrait donc s'attendre à obtenir, avec un alcool éthylénique trans, l'isomère érythro. Par contre, l'action de $KMnO_4$, qui est une cis-addition, devrait donner l'isomère thréo.

Nous avons voulu vérifier cette hypothèse et, pour cela, nous avons soumis les deux triols (I) et (II) à la réaction d'acétalisation par des cétones R—CO—CH_3, en présence d'acide paratoluènesulfonique dans l'éther de pétrole ou le benzène. Les constantes des cétals sont consignées dans le tableau suivant :

Cétals :

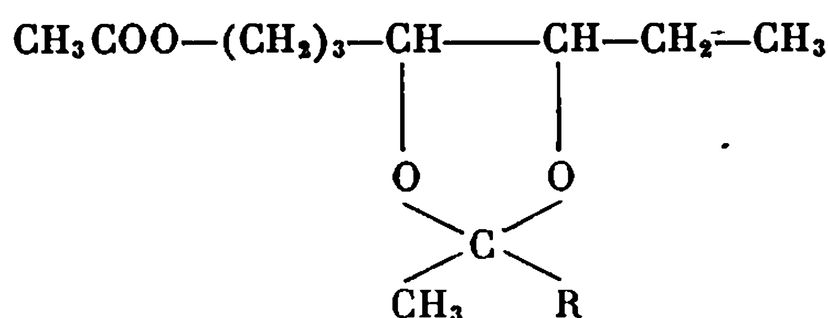


Triol.	R.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.
(I)	CH_3	54	127/11	0,989	1,4468
	C_2H_5	86	129/9	0,985	1,4498
	C_3H_7n	79	141/12	0,971	1,4503
(II)	CH_3	56	132/22	0,978	1,4412
	C_2H_5	83	149/35	0,970	1,4428
	C_3H_7n	96	155/27	0,957	1,4437

L'étude R. M. N. ([3]) des cétals n'a pas donné de conclusions nettes. Il nous a paru préférable d'effectuer cette étude sur les acétates de ces

cétals. Les constantes de ces acétates sont consignées dans le tableau suivant :

ACÉTATES DES CÉTALS :



Triol.	R.	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.
(I)	CH_3	130/12	0,998	1,4366
	C_2H_5	138/14	0,997	1,4420
	C_3H_7n	146/12	0,983	1,4418
(II)	CH_3	138/24	0,987	1,4330
	C_2H_5	148/23	0,984	1,4347
	C_3H_7n	163/32	0,974	1,4364

L'étude R. M. N. effectuée sur ces acétates a permis de donner les conclusions suivantes :

1° le triol (I) provenant de l'hydroxylation du TRANS-heptène-4 ol-1 par l'acide performique n'est pas rigoureusement pur; il contient, à côté de 95 % de forme ÉRYTHRO, environ 5 % d'isomère THRÉO. Donc, dans notre cas, l'hydroxylation n'est pas rigoureusement stéréospécifique;

2° le triol (II) provenant de l'hydroxylation du TRANS-heptène-4 ol-1 par une solution à 1 % de $KMnO_4$ est pur. Il se présente exclusivement sous forme THRÉO et l'hydroxylation est, dans ce cas, rigoureusement stéréospécifique.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) O. RIOBE, *Ann. Chim.*, 1949, p. 593.

(2) R. PAUL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1937, p. 846.

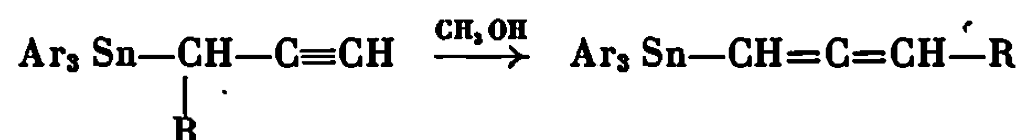
(3) L'étude R. M. N. est due à M. et Mme Martin (Faculté des Sciences de Nantes).

(Collège Scientifique Universitaire et Faculté libre des Sciences, Équipe de Recherche C. N. R. S., 49-Angers, Maine-et-Loire.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation propargyl-allénylique des triaryl-propargyl étain par les solvants donneurs d'électrons.* Note (*) de MM. **Minh Lequan** et **Georges Guillerm**, présentée par M. Henri Normant.

Les triaryl-propargyl étain se transposent aisément en leur isomère allénique par les solvants donneurs d'électrons avec retournement de structure du radical insaturé. L'étude cinétique, en R. M. N. a montré que cette transposition est du pseudo premier ordre. Elle a permis de mettre en évidence quatre facteurs gouvernant la transposition : le pouvoir solvatant du solvant, la constante diélectrique du milieu réactionnel, l'encombrement stérique au niveau de l'hétéroatome et la substitution sur la chaîne insaturée.

La synthèse des composés propargyliques de l'étain a été décrite antérieurement ([1]). La facilité d'isomérisation des composés du type propargylique en présence d'alcools légers avec retournement de structure a été observée. L'isomérisation est quantitative à ébullition du solvant pendant une dizaine de minutes. Ce phénomène est général pour les composés propargyliques de l'étain et permet de passer aux alléniques isomères.



$$Ar_3Sn{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{CH_3OH} Ar_3Sn{-}CH{=}C{=}CH{-}R$$

Une étude plus approfondie a permis de mettre en évidence les facteurs essentiels gouvernant cette réaction : le pouvoir solvatant du solvant, le pouvoir ionisant du milieu, l'encombrement stérique au niveau de l'étain et la substitution sur la chaîne insaturée.

L'isomérisation propargyl-allénylique du triphényl-propargyl étain, suivie en R. M. N., obéit à une cinétique du pseudo premier ordre en présence d'un excès de solvant donneur. Elle est totale et aucune réaction secondaire n'a pu être décelée. L'isomérisation effectuée dans quelques solvants donneurs d'électrons conduit au classement suivant :

DMSO ([a]) > CH_3OH > Pyridine > CH_3CN > $C_6H_5NO_2$, C_6H_5—CN, CH_3NO_2 ([b])

([a]) Isomérisation en quelques minutes.

([b]) De 2 à 7 jours à température ambiante.

Dans les mêmes conditions, ni l'éther, ni le tétrahydrofuranne, ni les amines aliphatiques tertiaires n'ont provoqué d'isomérisation. La présence d'eau dans la pyridine accroît la vitesse de façon importante.

Pyridine anhydre :	$K_{37°}$	$2,8.10^{-1}.s^{-1}$
Pyridine 0,6 % H_2O........	»	3,4 »
» 10 % »	»	10 »

Les résultats précédents recouvrent en réalité deux facteurs : le pouvoir donneur de solvant et la constante diélectrique du milieu. Pour un solvant

donné, le méthanol par exemple, l'addition d'un tiers solvant à faible constante diélectrique détériore la vitesse de transposition. Cette influence laisse penser à une réaction du type monomoléculaire faisant intervenir une séparation en deux entités ioniques, séparation favorisée par une augmentation de la constante diélectrique du milieu.

$CH_3OH/(C_6H_5)_3Sn—CH_2—C≡CH$ (en moles) (*).	CH_3OH (en cm³).	Tiers solvant q. s. p. 0,5 cm³.	$\varepsilon_{20°}$.	$K_{37°}.10^{-4}s^{-1}$.
10 : 1	0,2	CCl_4	2,2	10,4
5 : 1	0,1	CCl_4	2,2	Négligeable
5 : 1	0,1	$CHCl_3$	4,8	1,2
2 : 1	0,041 (**)	CH_3NO_2	37,5	2,4
1 : 1	0,082 (**)	CH_3NO_2	37,5	1,2

(*) 200 mg (5,1.10⁻⁴ moles).

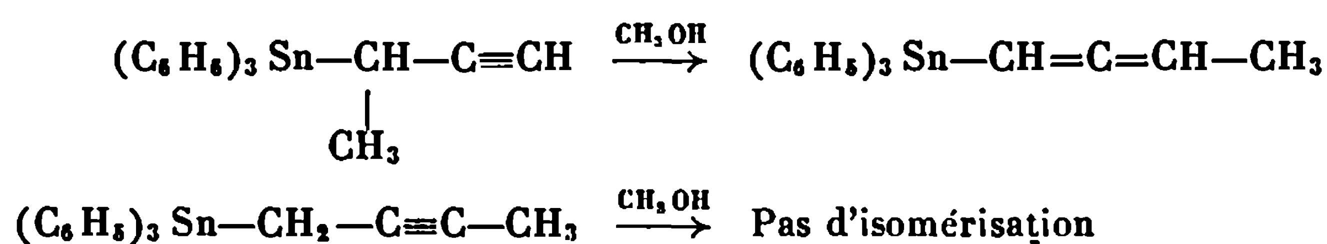
(**) 0,5 cm³ solution de 330 mg (et 660 mg) CH_3OH étendus à 10 cm³ de solvant.

Par l'emploi du nitrométhane, tiers solvant à constante diélectrique élevé et ne provoquant qu'une isomérisation négligeable dans les conditions ordinaires, la constante de vitesse augmente proportionnellement avec la quantité de méthanol, ceci permet d'admettre une assistance nucléophile de la part du solvant dans le rapport 1 : 1.

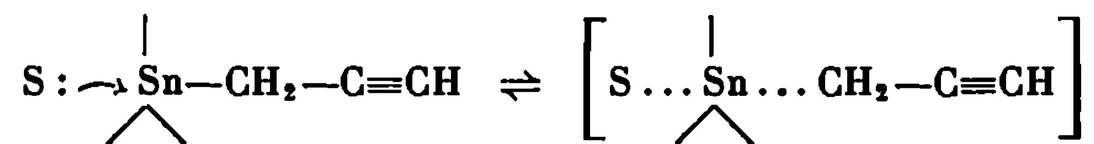
Cette isomérisation est particulièrement sensible à l'encombrement stérique au niveau du site donneur et au niveau de l'étain. Ainsi l'hexaméthyl-phosphotriamide, la quinoléine, la méthyl-2 pyridine ne provoquent qu'une transformation très partielle après plusieurs jours. Le ter-butanol et la diméthyl-2.2′ pyridine n'ont pratiquement aucune action sur le produit. De même, le tri-*o*-tolyl propargyl étain (F 101°) peut être recristallisé sans inconvénient dans le méthanol; au contraire, le tri-*p*-tolyl propargyl étain (F 70°) s'isomérise rapidement dans les mêmes conditions (F 56°). Le tableau suivant donne les constantes de vitesse obtenues par isomérisation dans la pyridine.

		$K_{37}\,10^{-4}s^{-1}$.
$(C_6H_5)_3SnCH_2—C≡CH$	/Pyridine	2,8
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SnCH_2—C≡CH/$	»	6,1
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SnCH_2—C≡CH/$	»	Pas d'isomérisation

Une ramification de la chaîne propargylique accélère la vitesse de transposition, alors qu'une substitution sur le proton acétylénique inhibe cette transformation.



Ces résultats impliquent très clairement une assistance nucléophile du solvant au niveau de l'étain vraisemblablement par l'intermédiaire d'un complexe pentavalent transitoire,



L'apport d'énergie permet ainsi la rupture de la liaison polarisable Sn—C. La recombinaison des deux entités ioniques formées conduit à l'allénique. Cette isomérisation constitue l'un des premiers exemples quantitatifs de substitution nucléophile au niveau de l'étain.

(*) Séance du 17 février 1969.

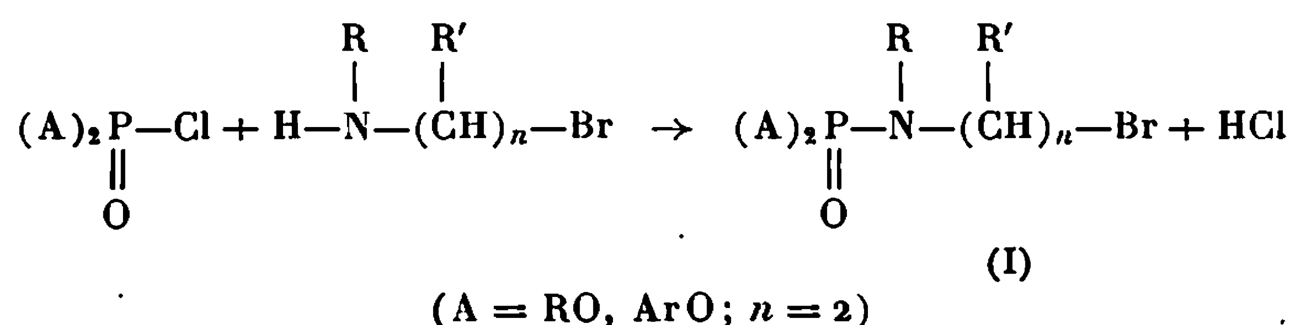
(1) M. LEQUAN et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 45.

(Laboratoire de Recherches
de Chimie organique, E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phosphoramides β-bromés. Préparation et propriétés.* Note (*) de MM. **Philippe Savignac** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie la préparation de phosphoramides β-bromés et leur comportement vis-à-vis d'agents nucléophiles.

Les amines β-bromées réagissent sur les dialkyl et diaryl chlorophosphates en donnant un phosphoramide β-bromé (I).



$(A = RO, ArO; n = 2)$

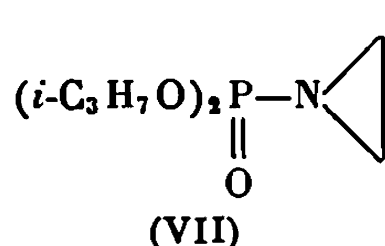
Dans nos conditions opératoires, l'amine réagit sans décomposition. Le tableau I rassemble les constantes de quelques composés ainsi préparés.

TABLEAU I.

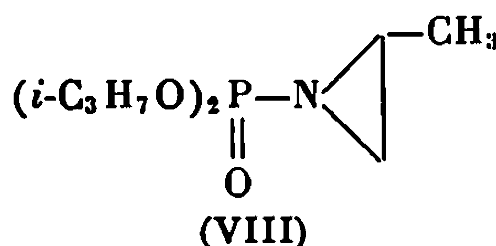
N°.	Formule.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).
II	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)NHCH_2CH_2Br$	101–103/0,05 (solide)	–	75
III	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)N(CH_3)CH_2CH_2Br$	89– 90/0,05	1,4520	75
IV	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)N(C_2H_5)CH_2CH_2Br$	98– 99/0,02	1,4500	60
V	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)NHCH_2CH(Br)CH_3$	114–115/0,01	1,4544	70
VI	$(C_6H_5O)_2P(O)NHCH_2CH_2Br$	F 45°	–	80

Ces phosphoramides possèdent un centre actif commun qui est le carbone porteur de l'halogène. Les composés II, V, VI en possèdent un second qui est l'hydrogène acide lié à l'azote.

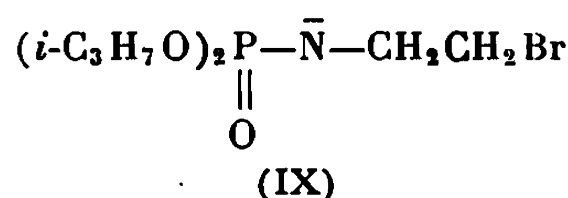
C'est ainsi que l'action, à température ambiante sur II et V, des alcoolates dilués dans les alcools correspondants et phénates conduit aux phosphoramides (VII) et (VIII) par l'intermédiaire de l'anion phosphoramide (IX).



(VII)



(VIII)



(IX)

On obtient également ces composés par condensation d'une éthylène-imine sur un dialkyl chlorophosphate [1].

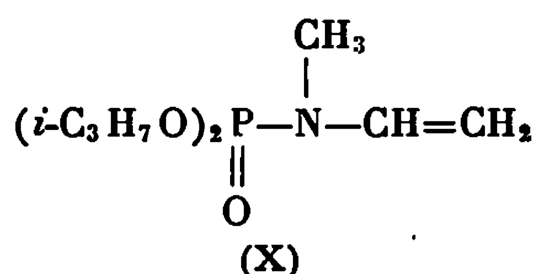
Les bases hydroxylées en milieu EtOH et le phosphite dialcoylique sodé en milieu T. H. F. donnent les mêmes résultats.

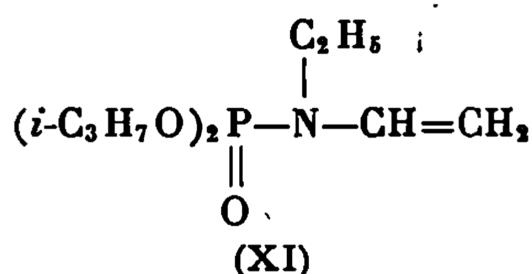
Les mesures des couplages PNH montrent un J plus faible [11,4 Hz (II); 13,2 Hz (VI)] que celui observé dans des groupements identiques [[2], [3]]. Ces résultats tendent à confirmer la possibilité qu'a la molécule d'exister sous une forme mésomère



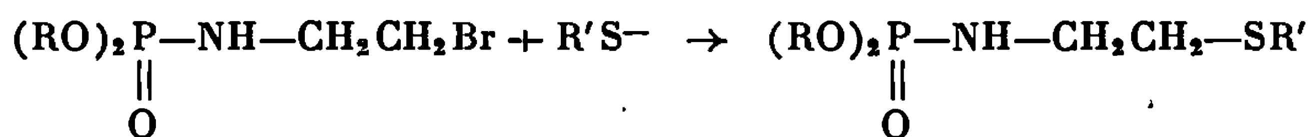
forme qui réduit le couplage et explique l'attaque aisée du proton lié à l'azote.

L'action des mêmes bases fortes sur III et IV conduit aux phosphoramides vinyliques (X) et (XI).





Dans l'éthanol, les thiolates et thiophénates donnent des phosphoramides à fonction thioéther en β.



Cette réaction semble plus avantageuse pour l'obtention de ces composés que celle déjà décrite [1]; on évite notamment les transestérifications.

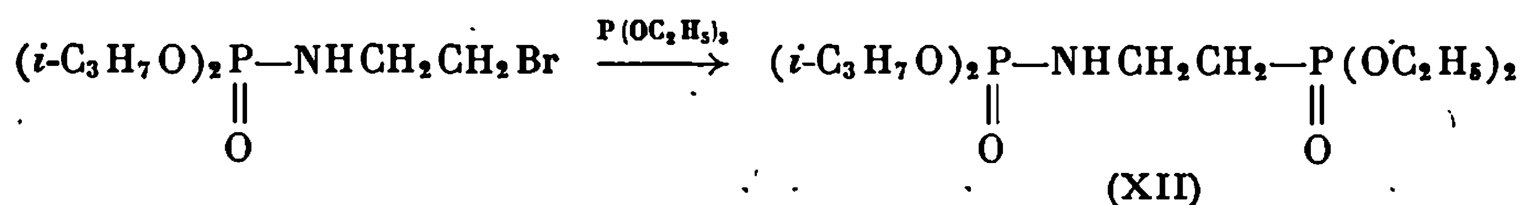
L'emploi d'amines secondaires conduit également aux produits de substitution.

Le tableau II présente les résultats et les rendements obtenus pour quelques réactions.

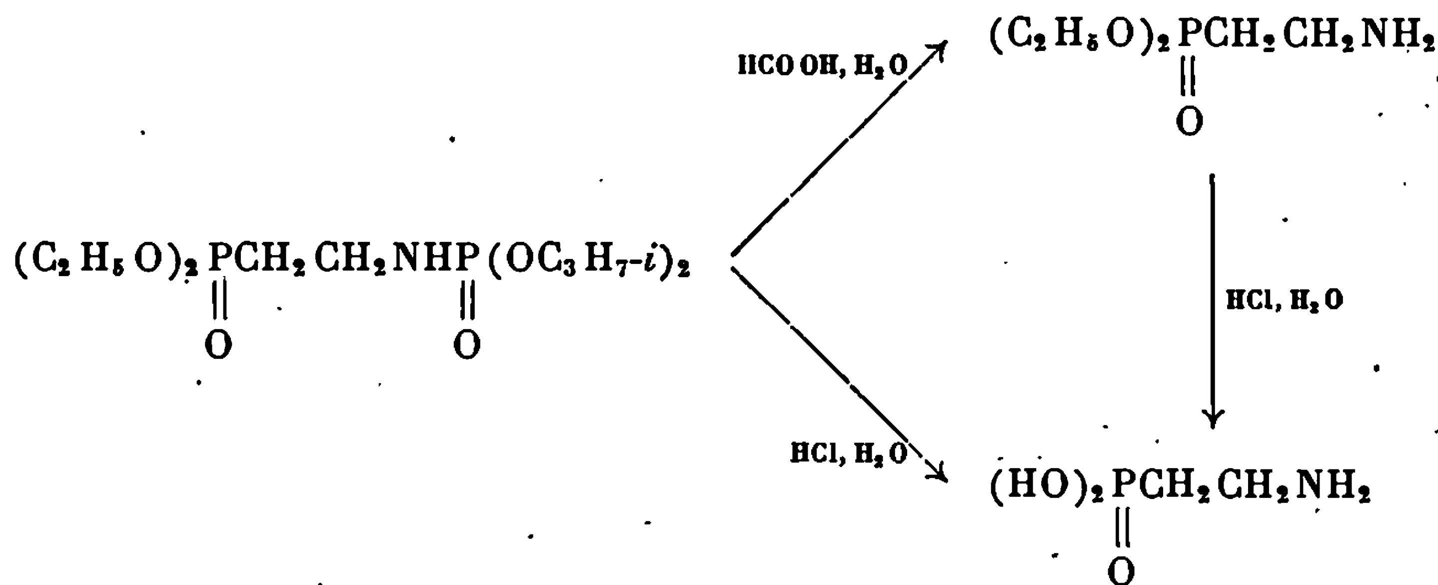
TABLEAU II.

Produit initial.	Réactif.	Produit obtenu.	Rdt (%).
III	$C_2H_5O^-$	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)N(CH_3)CH=CH_2$	73
IV	$C_2H_5O^-$	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)N(C_2H_5)CH=CH_2$	72
II	$C_2H_5S^-$	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)NHCH_2CH_2SC_2H_5$	70
IV	$C_2H_5S^-$	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)N(C_2H_5)CH_2CH_2SC_2H_5$	76
V	$C_2H_5S^-$	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)NHCH_2CH(SC_2H_5)-CH_3$	75
II	$C_6H_5S^-$	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)NHCH_2CH_2SC_6H_5$	76
II	H—N⟨cycle⟩	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)NHCH_2CH_2$—N⟨cycle⟩	76

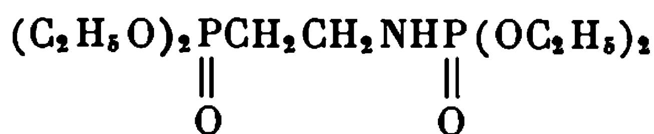
La réaction d'Arbuzov de (II) avec le phosphite triéthylique vers 130° permet d'obtenir le dérivé diphosphorylé (XII) :



qui est hydrolysé en milieu acide formique en β-amino-éthylphosphonate (chlorhydrate, F 132°); l'hydrolyse en milieu chlorhydrique conduit uniquement à l'acide β-amino-éthylphosphonique (F 294°).

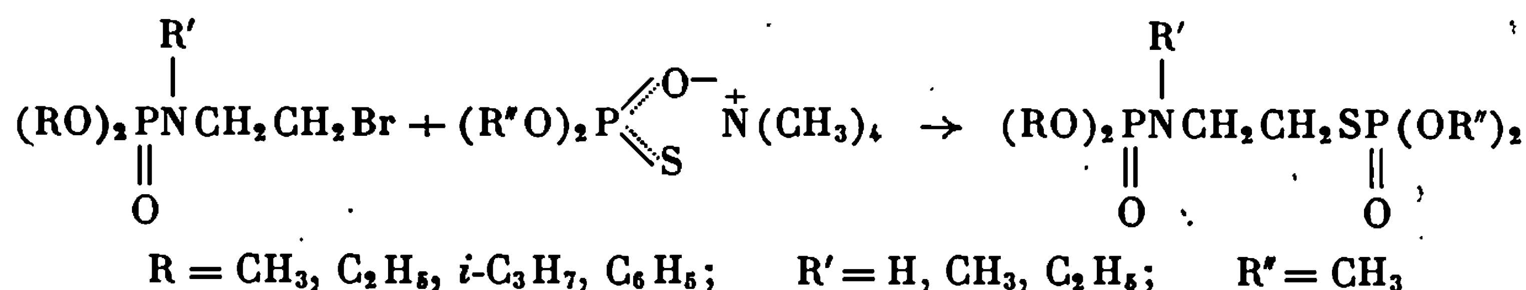


Grechkin et Shagidullin (4) ont pensé préparer



par action du diéthylphosphite sur le diéthyl N-éthylène phosphoramide. Cependant, son hydrolyse ne conduit pas à l'acide β-amino-éthylphosphonique.

L'action des dialkylthiophosphates de tétraméthylammonium sur les phosphoramides β-bromés donne le dérivé S-alkylé,



$R = CH_3, C_2H_5, i\text{-}C_3H_7, C_6H_5$; $R' = H, CH_3, C_2H_5$; $R'' = CH_3$

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) N. P. Grechkin, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1956, p. 538.

(2) M. L. Nielsen et J. V. Pustinger, *J. phys. chem.*, 68, 1964, p. 52; M. L. Nielsen, J. V. Pustinger et J. Strobel, *J. chem. Eng. Data*, 9, 1964, p. 167.

(3) R. P. Nielsen et H. H. Sisler, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 753.

(4) N. P. Grechkin et R. R. Shagidullin, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk.*, 1960, p. 2135.

(*C. N. R. S., Centre Marcel Delépine, Chimie organique du Phosphore, D. R. M. E., 45-Orléans-La-Source, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la condensation de cétones vinyliques avec des nitriles β-cétoniques cyclaniques.* Note (*) de MM. GEORGES LE GUILLANTON et MAURICE LAMANT, transmise par M. Henri Normant.

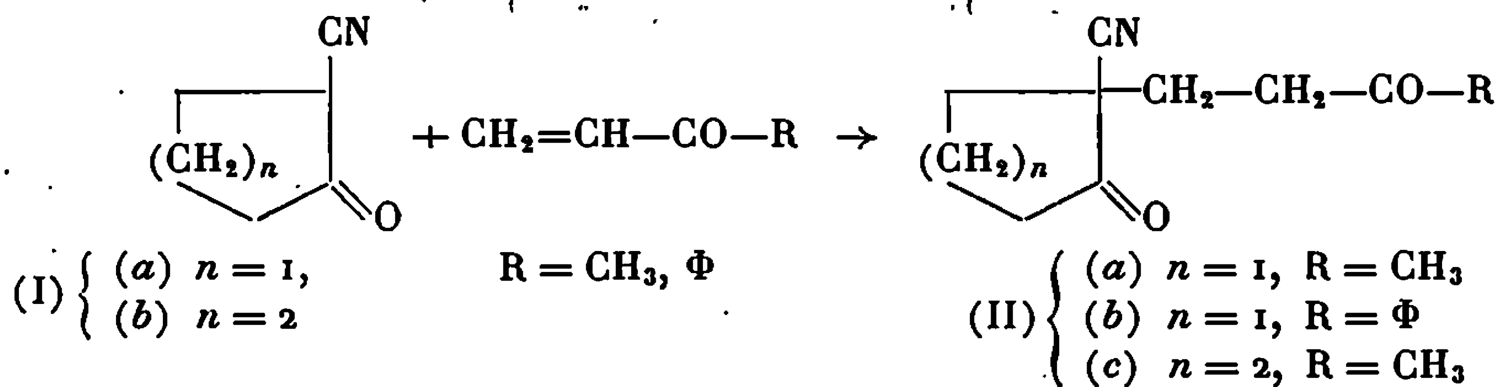
La méthyl-vinyl-cétone et la phényl-vinyl-cétone condensées avec la cyano-2 cyclopentanone et la cyano-2 cyclohexanone donnent des produits qui, traités par la soude, conduisent soit à des acides nitriles cétoniques, soit à des diacides cétoniques.

Le condensat cyano-2 cyclohexanone + méthyl-vinyl-cétone se cyclise en hydroxy-1 cyano-10 décalone-2 qui conduit ultérieurement à la cyano-10 octalone-2.

Le condensat cyano-2 cyclopentanone + méthyl-vinyl-cétone hydrogéné sous pression donne par cyclisation l'aza-7 hydroxy-1 méthyl-8 spiro-(4.5) décane.

Dans des publications antérieures, l'un de nous [(1), (2)] a décrit les résultats de la condensation de Michael entre la cyano-2 cyclopentanone (I *a*) et l'acrylate d'éthyle ou l'acrylonitrile. Les conditions opératoires sont celles de Iwanoff (3).

Reprenant cette réaction avec les cétones vinyliques nous constatons qu'elles se condensent, dans les conditions précédentes, avec la cyano-2 cyclopentanone (I *a*) et la cyano-2 cyclohexanone (I *b*) en donnant exclusivement le dérivé de C-addition (II) avec un rendement de 85 %.



A partir de la cyano-2 cyclopentanone (I *a*) les produits obtenus (II *a*) et (II *b*) sont stables et sont isolés par distillation sous pression réduite.

(BUTANONE-3 YL)-2 CYANO-2 CYCLOPENTANONE (II *a*) : $É_{18}$ 177-181°; n_D^{17} 1,4710; d_4^{17} 1,075. Analyse : $C_{10}H_{13}NO_2$, calculé %, C 67,04; H 7,26; N 7,82; trouvé %, C 67,00; H 7,15; N 8,3.

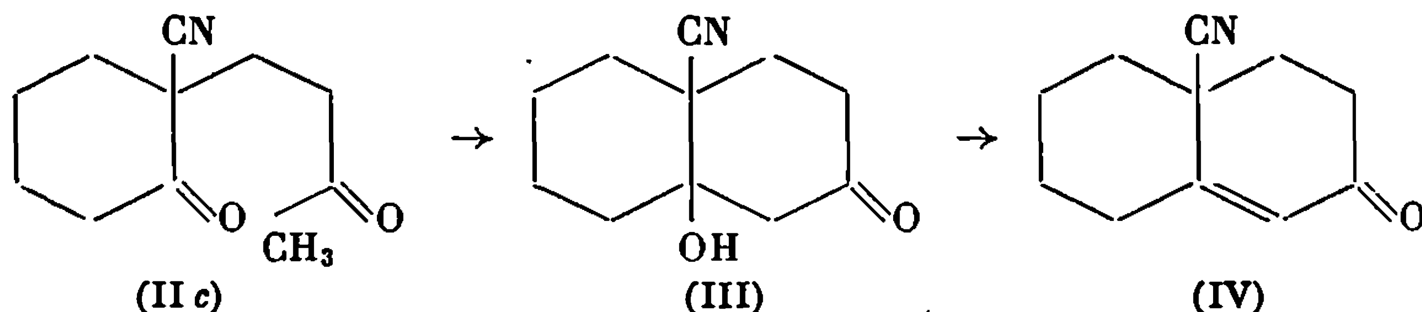
— *Monosemicarbazone.* F 192° (EtOH). Analyse : $C_{11}H_{16}N_4O_2$, calculé %, C 55,93; H 6,77; N 23,73; trouvé %, C 55,8; H 6,6; N 23,65.

— *Monodinitro-*2.4 *phénylhydrazone.* F 172° (EtOH). Analyse : $C_{16}H_{17}N_5O_5$, calculé %, C 53,48; H 4,73; N 19,49; trouvé %, C 53,1; H 4,5; N 19,2.

(PHÉNYL-3 PROPANONE-3 YL)-2 CYANO-2 CYCLOPENTANONE (II *b*) : $É_{12}$ 210-230°. F 85° (EtOH-éther de pétrole). Analyse : $C_{15}H_{15}NO_2$, calculé %, C 74,68; H 6,22; N 5,80; trouvé %, C 74,1; H 6,3; N 6,9.

— *Disemicarbazone.* F 290°. Analyse : $C_{17}H_{21}N_7O_2$, calculé %, C 57,47; H 5,91; N 27,60; trouvé %, C 56,5; H 5,8; N 28,2.

Dans le cas de la condensation entre la cyano-2 cyclohexanone (I *b*) et la méthyl-vinyl-cétone, la fraction liquide obtenue après une première distillation se solidifie au cours de la rectification. Ce solide est l'*hydroxy*-1 *cyano*-10 *décalone*-2 (III) formé par cyclisation de la dicétone (II *c*). F 193° (subl.). Analyse : $C_{11}H_{15}NO_2$, calculé %, C 68,39; H 7,77; N 7,25; trouvé %, C 68,4; H 7,6; N 7,6. Spectre infrarouge : ν_{OH} 3 350 cm^{-1}, ν_{CN} 2 220 cm^{-1}, ν_{CO} 1700 cm^{-1}.

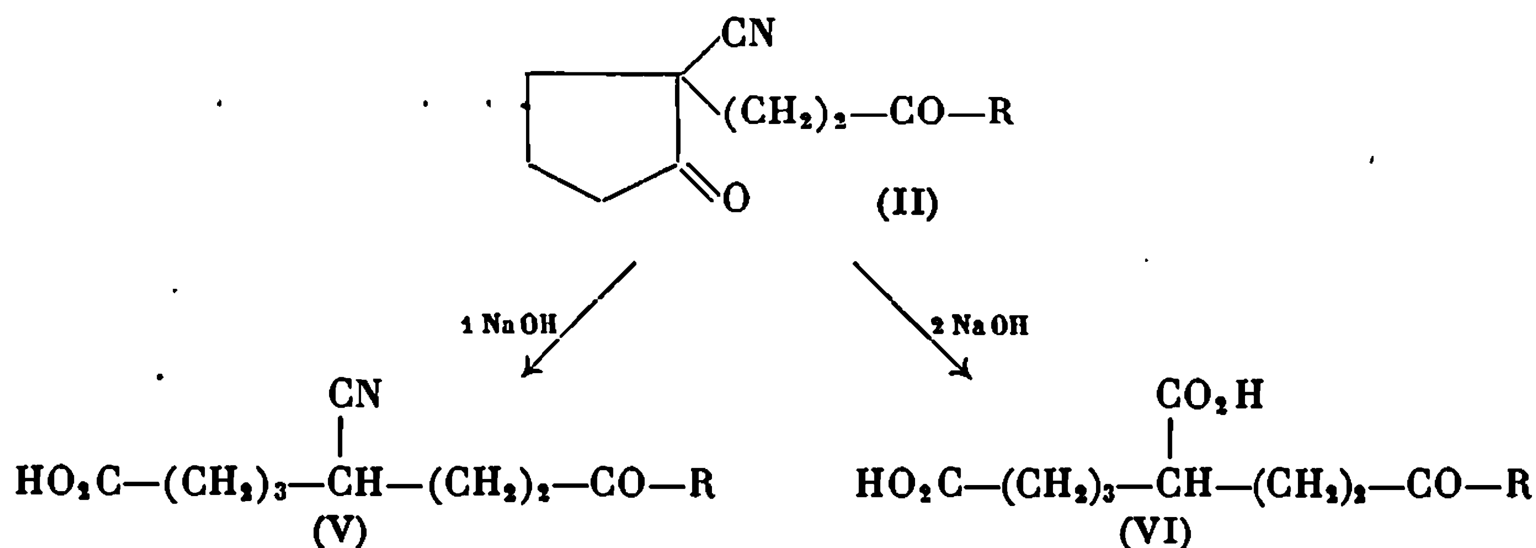


L'hydroxy-1 cyano-10 décalone-2 (III) se déshydrate très facilement en milieu acide et par action du chlorhydrate de semicarbazide ou du phosphate de dinitro-2.4 phénylhydrazine on obtient, non pas les dérivés caractéristiques de (III), mais ceux de la *cyano*-10 *octalone*-2 (IV). Celle-ci se prépare avec un rendement quantitatif en chauffant le cétol (III) en solution benzénique, en présence d'acide paratoluène sulfonique. $\acute{E}_{11}$ 174-175°; n_D^{18} 1,5255; d_4^{18} 0,977. Analyse : $C_{11}H_{13}NO$, calculé %, C 75,43; H 7,43; N 8,00; trouvé %, C 75,4; H 7,35; N 8,35. Spectre infrarouge : ν_{CN} 2 220 cm^{-1}, ν_{CO} 1670-1680 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1620 cm^{-1}. Spectre ultraviolet caractéristique d'une cétone α-éthylénique : $\lambda_{nm}^{EtOH} = 228$, $\varepsilon = 17\,500$ [4].

— *Semicarbazone de* (IV). F 250° (EtOH). Analyse : $C_{12}H_{16}N_4O$, calculé %, C 62,07; H 6,89; N 24,13; trouvé %, C 61,9; H 7,2; N 24,2. Spectre ultraviolet caractéristique [5] : $\lambda_{nm}^{EtOH} = 270$, $\varepsilon = 29\,400$.

— *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone de* (IV). F 196° (benzène-EtOH). Analyse : $C_{17}H_{17}N_5O_4$, calculé %, C 57,46; H 4,79; N 19,71; trouvé %, C 57,5; H 4,85; N 19,8. Spectre ultraviolet caractéristique [6] : $\lambda_{nm}^{EtOH} = 375$, $\varepsilon = 26\,500$.

L'action de la soude aqueuse sur (II *a*) et (II *b*) conduit, soit à l'acide nitrile (V), si l'on opère à froid en présence d'un équivalent molaire de base, soit au diacide (VI), si l'on opère à reflux en présence d'une quantité double de base et jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac.



OXO-8 CYANO-5 NONANOÏQUE (V, R = CH_3) : F 75° (il cristallise avec une molécule d'eau). Analyse : $C_{10}H_{17}NO_4$, calculé %, C 55,81; H 7,90; N 6,51; trouvé %, C 55,9; H 7,85; N 6,5. Le spectre infrarouge indique une bande nitrile à 2 220 cm^{-1}.

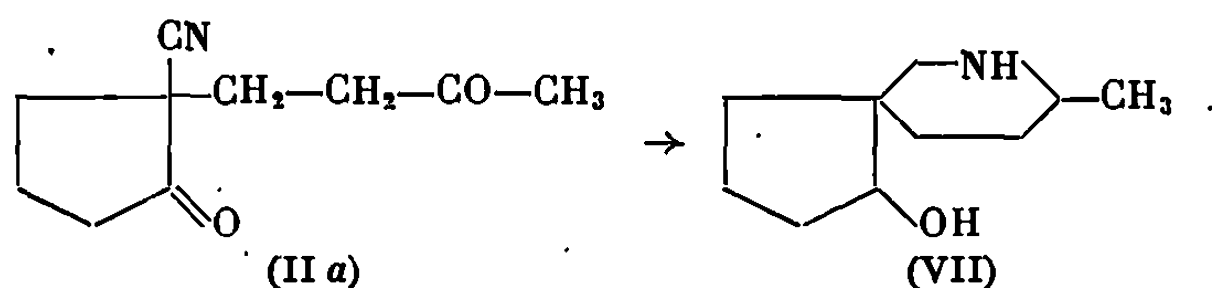
PHÉNYL-8 OXO-8 CYANO-5 OCTANOÏQUE (V, R = Φ) : F 112° (EtOH). Analyse : $C_{15}H_{17}NO_3$, calculé %, C 69,5; H 6,56; N 5,40; trouvé %, C 69,25; H 6,6; N 5,4.

— *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*. F 132-133° (EtOH). Analyse : $C_{21}H_{21}N_5O_6$, calculé %, C 57,40; H 4,78; N 15,94; trouvé %, C 56,9; H 5,0; N 14,55.

PHÉNYL-8 OXO-8 CARBOXY-5 OCTANOÏQUE (VI, R = Φ) : F 109° (eau). Analyse : $C_{15}H_{18}O_5$, calculé %, C 64,74; H 6,47; trouvé %, C 64,45; H 6,5.

— *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*. F 158° (EtOH-éther de pétrole). Analyse : $C_{21}H_{22}N_4O_8$, calculé %, C 55,02; H 4,80; N 12,22; trouvé %, C 53,0; H 4,7; N 11,6.

Afin de préparer un amino alcool du type spiropipéridinique, nous avons tenté l'hydrogénation catalytique sur nickel de Raney de la (butanone-3 yl)-2 cyano-2 cyclopentanone (II *a*) sous une pression de 150 kg. Nous isolons après cyclisation l'*aza*-7 *hydroxy*-1 *méthyl*-8 *spiro*-(4.5) *décane* (VII). $É_{10}$ 138-142°. F 82-84°. Analyse : $C_{10}H_{19}NO$, calculé %, C 71,00; H 11,24; N 8,28; trouvé %, C 70,5; H 11,2; N 8,25.



(*) Séance du 24 février 1969.

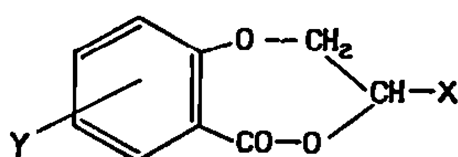
(¹) M. LAMANT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 380.
(²) M. LAMANT et L. MAGUET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2736.
(³) C. IWANOFF, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1600-1604.
(⁴) R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1123-1126.
(⁵) J. P. PHILIPS, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 982.
(⁶) J. P. PHILIPS, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1443-1444.

(*Université Catholique de l'Ouest,*
Équipe de Recherche C. N. R. S.
et Laboratoire de Synthèse Organique,
B. P. n° 858, 49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'olides-éthers aromatiques à cycle, heptatomique.* Note (*) de MM. **Jacques Gilbert** et **Henry Gault** †
présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs décrivent plusieurs voies d'accès à des dérivés d'un nouveau cycle heptatomique, condensé avec un noyau benzénique substitué ou non substitué.

Nous avons isolé, au cours de notre étude sur le comportement chimique d'éthers-oxydes d'hydroxyacides juxtanucléaires ([1]), des composés renfermant dans leur molécule un hétérocycle heptatomique et répondant à la formule générale suivante :



Nous avons effectué la synthèse de ces composés en prenant, comme matières premières, l'ester salicylique sodé ou certains de ses dérivés de substitution.

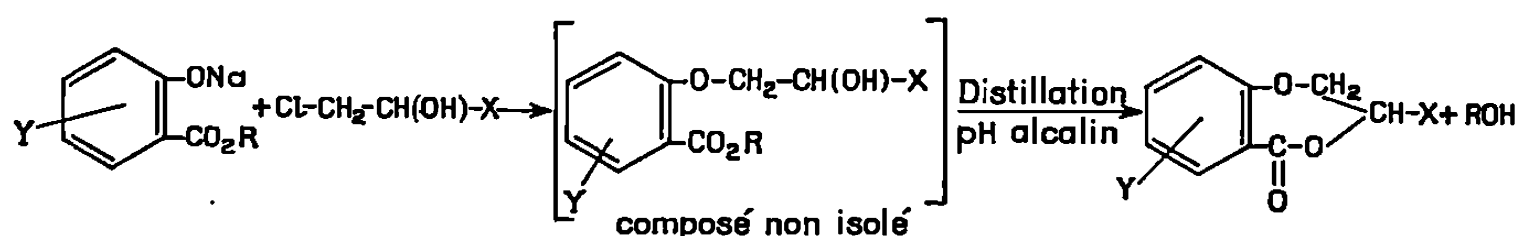
1. Condensation avec les halohydrines-1.2 (*voir* le tableau). — Nous avons mis en œuvre les chlorhydrines suivantes : $Cl—CH_2—CH(OH)—X$ avec $X = H$, $—CH_2—OH$ ou $—CH_2—NR_2$.

Substituants.			Analyses.					
			C %.		H %.		N % (Cl %).	
X.	Y.	É (F) degrés.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
H (*)	H	$É_{10}$ 122-124 (36)	65,85	65,98	4,87	5,16	–	–
H	Cl en 5′	(87)	54,40	54,48	3,52	3,43	(17,88)	(17,91)
H	CH_3 en 3′	(87)	67,41	67,56	5,61	5,60	–	–
CH_2OH	H	(58)	61,85	61,87	5,15	5,25	–	–
CH_2OH	Cl en 5′	(82)	52,51	52,69	3,93	3,90	(15,53)	(15,16)
CH_2OH	CH_3 en 3′	$É_{0,32}$ 170-178	63,46	63,29	5,76	6,04	–	–
$CH_2—N(C_2H_5)_2$	H	$É_{0,12}$ 133-134	67,46	67,25	7,63	7,79	5,62	5,73
$CH_2—N<(CH_2—CH_2)(CH_2—CH_2)>O$	H	$É_{0,12}$ 168-172	63,87	63,73	6,46	6,30	5,32	5,36
$CH_2—N[CH(CH_3)_2]_2$	H	$É_{0,00}$ 142-146	69,31	69,30	8,30	8,31	5,05	5,29

(*) Il convient de noter que C. H. Weizmann et ses coll. ([2]) avaient signalé la préparation de cette dihydro-2.3 dioxa-1.4 benzo[-6.7; 1′.2′] épinone-5 par une autre méthode. En fait, le composé qu'ils ont décrit (fondant à 82°) est, selon nous, le diester salicylique du glycol.

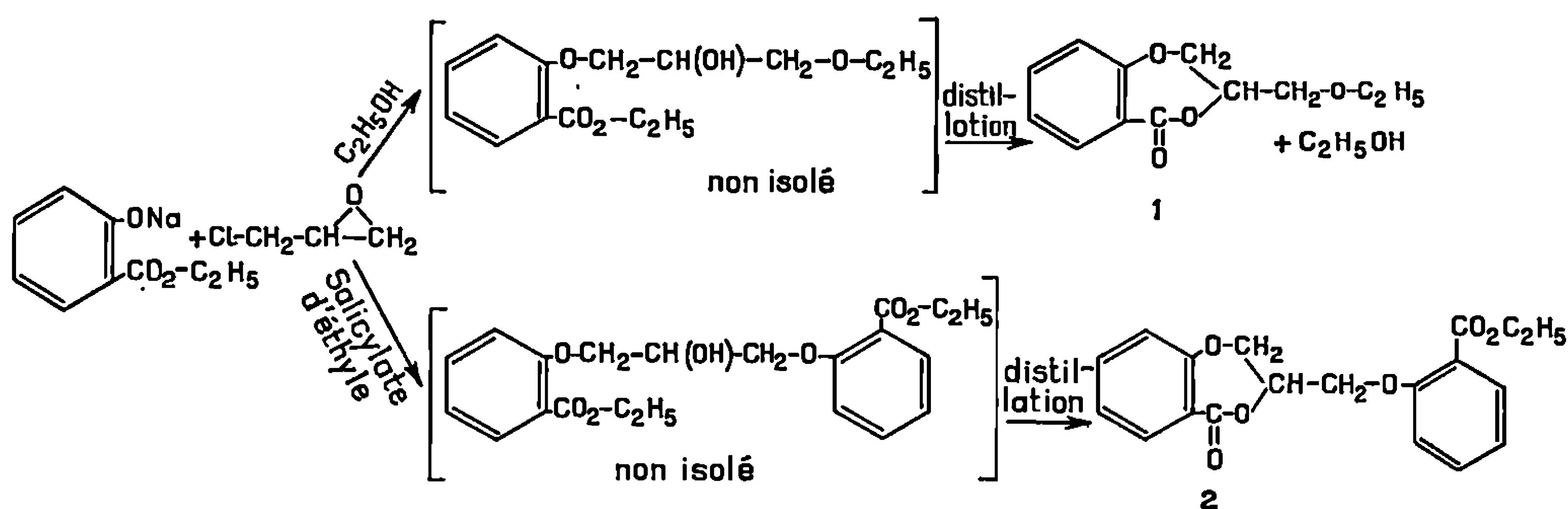
On fait réagir, en solution alcoolique avec la chlorhydrine choisie, l'ester salicylique préalablement sodé par une quantité légèrement excédentaire d'éthoxyde de sodium. Après filtration du chlorure de sodium formé et concentration de la solution alcoolique, l'huile résiduaire est distillée sous pression réduite.

On réalise, par cette distillation, la lactonisation par une réaction de transestérification interne avec perte d'une molécule d'éthanol. Le schéma réactionnel est le suivant :



Si l'on arrête la réaction à son premier stade, deux variantes de la méthode peuvent être mises en œuvre pour effectuer la lactonisation. *Variante* 1 : On isole le composé intermédiaire en prenant bien soin de mener la distillation à un pH neutre. Il suffit d'ajouter ensuite une quantité catalytique d'éthoxyde de sodium et de distiller lentement pour recueillir l'olide-éther cherché. *Variante* 2 : Le composé intermédiaire isolé est soumis à une hydrolyse et l'acide correspondant est distillé sous pression réduite. La lactonisation s'effectue par départ d'une molécule d'eau. On peut, ici encore, procéder à la distillation directe ou isoler le composé acide intermédiaire.

2. Condensation avec l'épichlorhydrine. — L'ester salicylique sodé est mis en réaction, en solution alcoolique, avec l'épichlorhydrine. La distillation du mélange des produits de la réaction conduit à l'isolement des deux composés suivants :

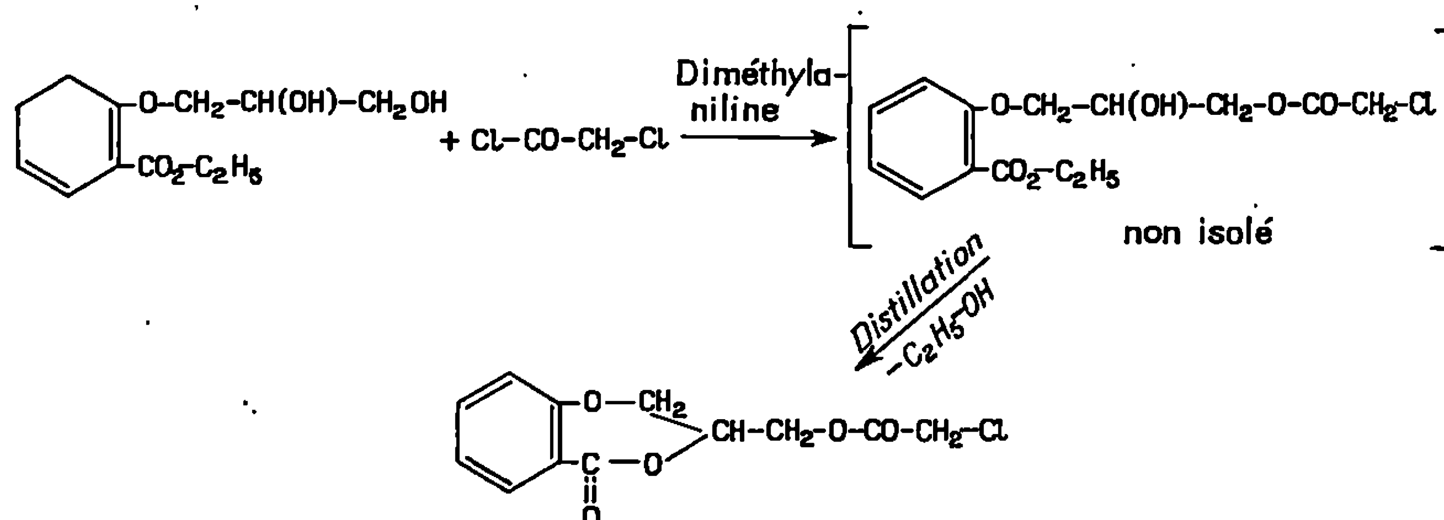


1° Éthoxyméthyl-3 dihydro-2.3 dioxa-1.4 benzo[-1'.2'; 6.7]épinone-5. — $É_{13}$ 190-196°; F 41°. Analyse : $C_{12}H_{14}O_4$, calculé %, C 64,86; H 6,30; O 28,82; trouvé %, C 65,17; H 6,40; O 28,72.

2° *o*-[Éthoxycarbonyl]-phénoxyméthyl-3 dihydro-2.3 dioxa-1.4 benzo [-1'.2'; 6.7] épinone-5. — $É_{0,8}$ 245-255°; F 77°. Analyse : $C_{19}H_{18}O_6$, calculé %, C 66,66; H 5,26; O 28,07; trouvé %, C 66,89; H 5,43; O 27,97.

3. Condensation avec un halogénure d'acyle. — Elle nécessite la mise en œuvre d'une monohalohydrine d'un triol et consiste à faire réagir au moins une molécule d'halogénure d'acyle avec une molécule d'ester-diol, par exemple avec l'*o*-[éthoxycarbonyl]-phénoxy-1 propanediol-2.3 en présence de diméthylaniline.

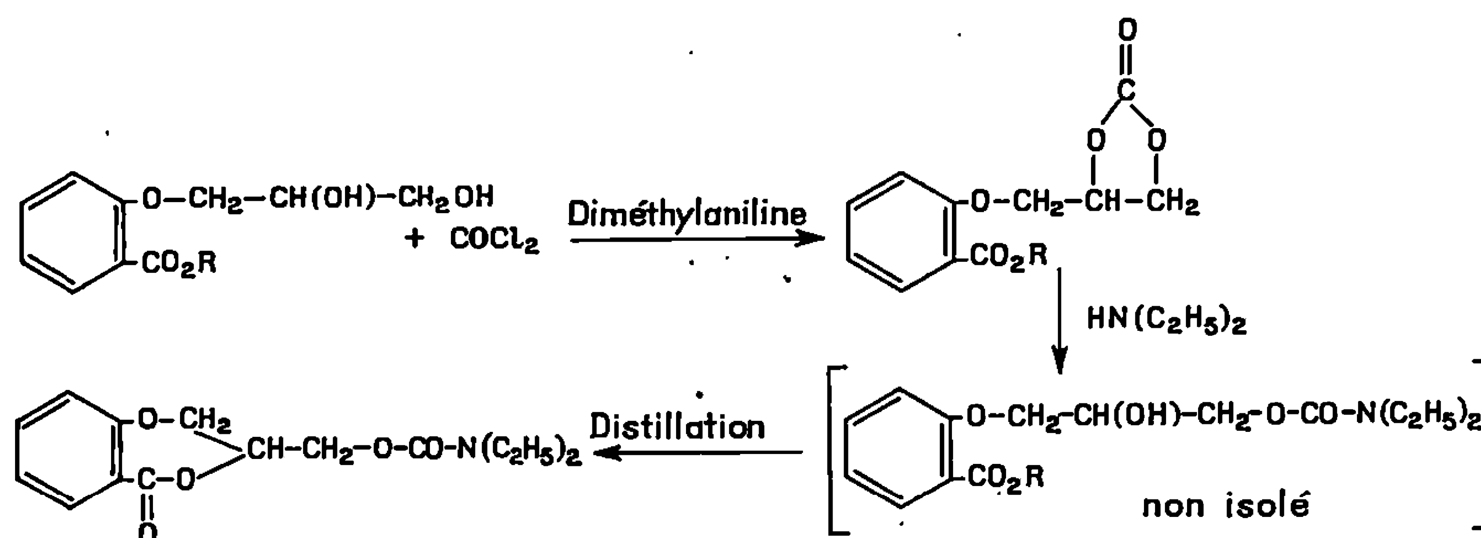
A. *Avec le chlorure d'un monoacide carboxylique :*



Analyse : $C_{12}H_{11}ClO_5$, calculé %, C 53,23; H 4,06; Cl 13,12; trouvé %, C 53,21; H 4,0; Cl 13,12.

Rdt : 10 %.

B. *Avec le phosgène :* Le schéma réactionnel est différent et comporte un stade supplémentaire : l'action d'une amine secondaire sur le produit de la réaction.



Analyse : $C_{15}H_{19}NO_5$, calculé %, C 61,43; H 6,48; N 4,77; trouvé %, C 61,15; H 6,66; N 4,86.

(*) Séance du 10 février 1969.

([1]) H. Gault et J. Gilbert, Brevet français n° 1.526.823 déposé par le C. N. R. S. le 19 avril 1966, et addition n° 92.526 déposée le 25 mai 1967.

([2]) C. H. Weizmann, E. D. Bergmann et M. Sulzbacher, *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 796-799.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Adduits de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur les Δ_2-thiazolines.* Note (*) de M. **Jean Roggero** et Mlle **Catherine Divorne**, transmise par M. Max Mousseron.

Les réactions de cycloaddition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et de divers hétérocycles ont été largement étudiées depuis quelques années (1), mais seul Reid (2) a utilisé des Δ_2-thiazolines, sans toutefois proposer de structure possible pour les adduits obtenus.

Nous avons fait agir quelques thiazolines sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle dans le diméthylformamide. Ces réactions ont été réalisées en mélangeant 0,01 mole de base et 0,02 mole d'ester dans 20 cm_3 de solvant. La réaction évolue d'abord rapidement, avec échauffement et apparition d'une coloration brune intense. Au bout de quelques jours le solvant est évaporé et le résidu repris par le minimum de méthanol, puis abandonné jusqu'à cristallisation. Les cristaux obtenus sont toujours purs bien que l'analyse chromatographique (couche mince) révèle la présence de plusieurs autres composés dans le filtrat.

Nous appellerons I, II, III, IV et V les produits isolés à partir de thiazoline, méthyl-2 thiazoline, éthyl-2 thiazoline, éthyl-4 thiazoline et diméthyl-4.4 thiazoline respectivement. Les microanalyses montrent qu'il s'agit d'adduits thiazoline-ester acétylénique dans le rapport 1 : 2.

Tableau I.

I.	$C_{15}H_{17}O_8NS$	calculé %......	C 48,50	H 4,57	N 3,78
		trouvé %......	48,60	4,70	3,26
II.	$C_{16}H_{19}O_8NS$	calculé %......	C 49,86	H 4,97	N 3,63
		trouvé %......	49,67	5,01	3,51
III.	$C_{17}H_{21}O_8NS$	calculé %......	C 51,10	H 5,26	N 3,51
		trouvé %......	50,90	5,25	3,48
IV.	$C_{17}H_{21}O_8NS$	calculé %......	C 51,10	H 5,26	N 3,51
		trouvé %......	50,92	5,20	3,59
V.	$C_{17}H_{21}O_8NS$	calculé %......	C 51,10	H 5,26	N 3,51
		trouvé %......	50,73	5,35	3,92

Les spectres d'absorption ultraviolette manifestent l'identité structurale des composés II à V, I présentant pour sa part une délocalisation électronique plus étendue.

Tableau II.

	λ_{nm}			Log ε.		
I..............	236	282	392	3,98	3,92	3,52
II..............	219	280	370	4,04	4,10	3,78
III.............	221	280	370	4,06	4,08	3,78
IV.............	225	276	375	4,09	4,14	3,77
V..............	225	275	376	4,09	4,14	3,75

$c = 5.10^{-5}$ mole.l^{-1} dans l'éthanol.

En résonance magnétique nucléaire on observe toujours les signaux de quatre groupes carbométhoxy entre 3,62 et 3,90 (δ).

On remarque que le groupement R_1 (méthyle) du composé II apparaît à un champ très faible; le méthylène de R_1 du produit III également, puisqu'il disparaît sous le massif formé par les groupes $-COOCH_3$ et le système ABCD du cycle thiazoline. L'irradiation du groupement méthyle voisin n'apporte aucune amélioration à ce spectre.

Les composés IV et V possèdent un proton R_1 beaucoup plus démasqué que le proton correspondant du composé I.

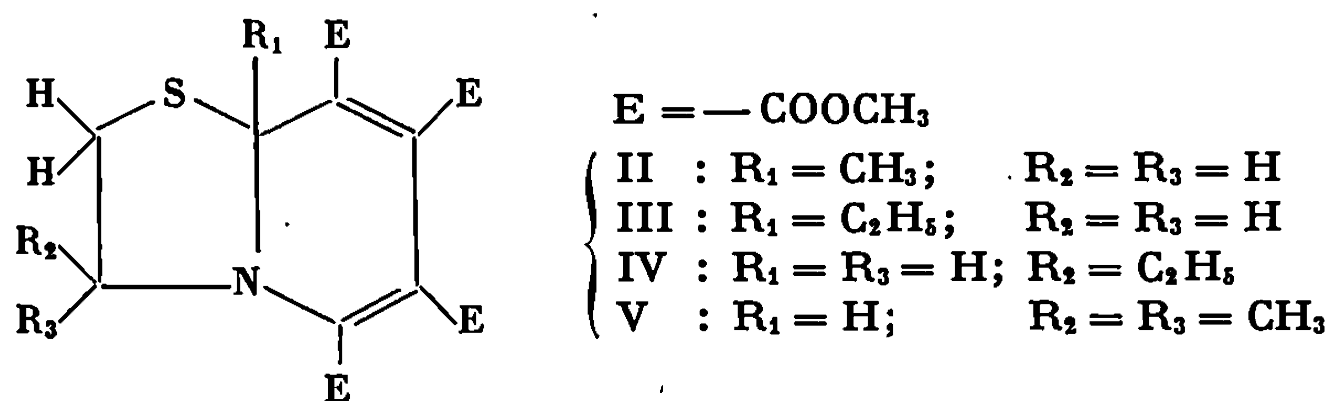
Les résultats sont groupés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Spectres de résonance magnétique nucléaire dans $CDCl_3$.
Valeurs en δ.

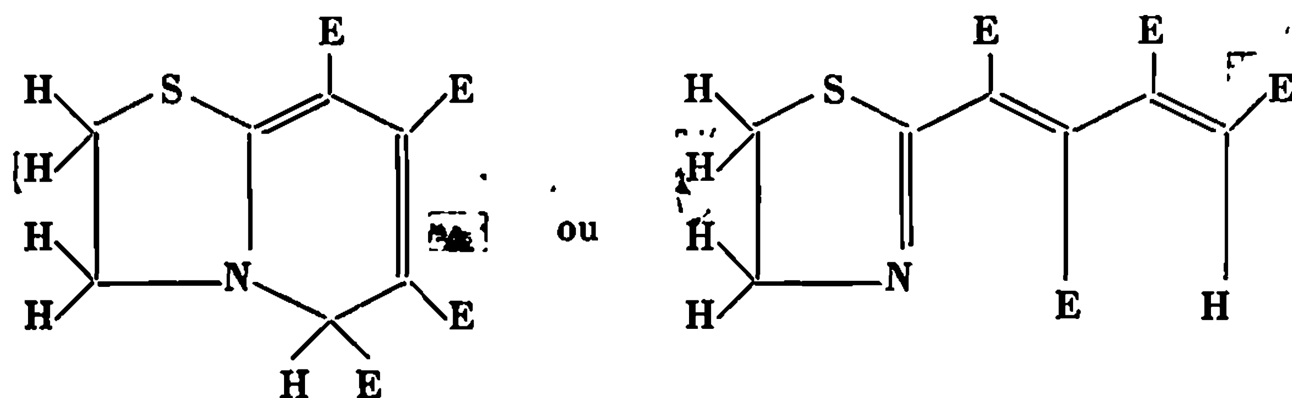
		Groupes esters méthyliques.			
I.	5,90 (1 proton)	3,64	3,68	3,72	3,84
II.	$R_1 = CH_3$: 2,58	3,66	3,73	3,75	3,83
III.	R_1 (CH_3 : 1,25; CH_2 : ?)	3,66	3,75	3,80	3,85
IV.	$R_1 = H$: 7,82; R_2(CH_2 : 1,76; CH_3 : 0,98)	3,62	3,64	3,70	3,81
V.	$R_1 = H$: 7,83; $R_2 = CH_3$: 1,46; $R_3 = CH_3$: 1,76	3,72	3,73	3,80	3,90

L'ensemble des propriétés des composés II et V conduisent à leur attribuer la structure



Cette structure est analogue à celle des 9 *a*-H quinolizines qui résultent parfois de l'action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur les pyridines.

Par contre, la structure de I est moins certaine, mais le glissement chimique du proton initialement porté en position 2 par la thiazoline, ainsi que le spectre ultraviolet, permettent d'envisager raisonnablement les structures :



D'autres composés ont été obtenus dans des conditions différentes et sont en cours d'étude.

Le Docteur Fritz E. Bader des laboratoires Bristol de Syracuse (N.-Y.) a enregistré les spectres ultraviolets.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) R. M. ACHESON, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, I, Academic Press, New-York, 1963, p. 125.

(2) D. H. REID, *Tetrahedron Letters*, n° 27, 1964, p. 1797.

(*Collège Scientifique Universitaire,*
33, *rue Louis-Pasteur,*
84-*Avignon, Vaucluse*
et *Laboratoire associé au C. N. R. S.*, n° 126,
Structure et Réactivité
en Chimie hétérocyclique.)



ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 30 septembre 1968.)

Note présentée le 16 septembre 1968, de MM. *Alain Dubertret* et *Pierre Lehr*, Description d'une surstructure Zr_3O_{1-x} :

Page 820, 33e ligne, *au lieu de*

$$a = \sqrt{3} \times 3{,}2503 = 5{,}56295 \text{ Å},$$

lire

$$a = \sqrt{3} \times 3{,}2503 = 5{,}6295 \text{ Å}.$$

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 10 février 1969.)

Note présentée le 27 janvier 1969, de MM. *Alain Dubertret* et *Lehr*, Description d'une surstructure Zr_3O_4 :

Page 501, 35[e] ligne, *au lieu de* Ses paramètres sont tels que

$$a = \sqrt{3}\, a_0 = \sqrt{3} \times 3,2503 \text{ Å} = 5,56295 \text{ Å},$$

lire Ses paramètres sont tels que

$$a = \sqrt{3}\, a_0 = \sqrt{3} \times 3,2503 \text{ Å} = 5,6295 \text{ Å}.$$

Page 503, 4[e] ligne, *au lieu de* Maille : $a = 5,56295$ Å, *lire* Maille : $a = 5,6295$ Å.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'enthalpie, de la chaleur de fusion et de la chaleur massique des bromures de lithium, potassium et d'argent.* Note (*) de MM. **Isaac Bibas** et **Jean Leonardi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les données thermodynamiques obtenues par voie calorimétrique mettent en évidence un comportement particulier du bromure de lithium avant fusion et permettent pour les autres sels, d'apprécier les contributions des défauts de réseaux, calculées par la théorie statistique de leurs densités.

Plusieurs déterminations de chaleurs massiques ont été données pour AgBr [(1), (2)] ainsi que pour KBr solide [(3), (4)], Na Br solide et liquide (5). Par ailleurs, les résultats obtenus par diverses techniques pour les enthalpies de fusion [(6), (7), (8)] sont peu concordants. Nous avons fait des déterminations pour LiBr, KBr et AgBr solide et liquide à partir des méthodes déjà décrites (9).

Avant expérimentation, les sels alcalins sont recristallisés et maintenus pendant 48 h sous vide primaire à une température proche de leur point de fusion. AgBr est traité par fusion de zone (10). Les résultats groupés dans les figures 1, 2 et 3 sont comparés à ceux de la littérature.

Avant fusion, l'enthalpie de LiBr croît considérablement avec T et l'enthalpie de fusion est de 3,27 kcal.mole^{-1}. (La cryométrie donne 3,09 kcal.mole^{-1}). La valeur de 4,22 kcal.mole^{-1} (6) fait abstraction de cette variation car seule l'extrapolation de nos résultats obtenus pour $T < 760°K$ permet de la retrouver (4 kcal.mole^{-1}).

Tableau I.

	h (eV).	
LiBr	0,67 p	–
KBr	2,73 p	2,48 σ (15) 2,53 σ (16)
CsBr	2,41 p	2,0 σ (17)
AgBr	0,91 p	0,90 v (18) 0,86 σ (19) 1,26 σ (20) 1,27 p (1) 1,49 p (2)

Pour un solide, si les défauts de Frenkel ou de Shottky sont supposés être à faible concentration, l'excès de chaleur massique (11) ΔCp est donnée par

(1) $$\Delta Cp = \frac{h^2}{2R}\frac{1}{T^2}e^{\frac{s}{2R}}e^{-\frac{h}{2RT}}.$$

ΔCp est alors l'écart entre la chaleur massique observée et celle du cristal parfait dont la contribution peut être déduite par extrapolation linéaire des résultats avancés par différents auteurs [(3), (12), (13), (14)] à 300°K et ceux obtenus par nous à la température expérimentale la plus basse (*fig.* 1, 2 et 3, équations extrapolées).

Les enthalpies et entropies molaires, *h* et *s* de formation des défauts de Shottky ou de Frenkel sont alors déduites de la relation linéaire

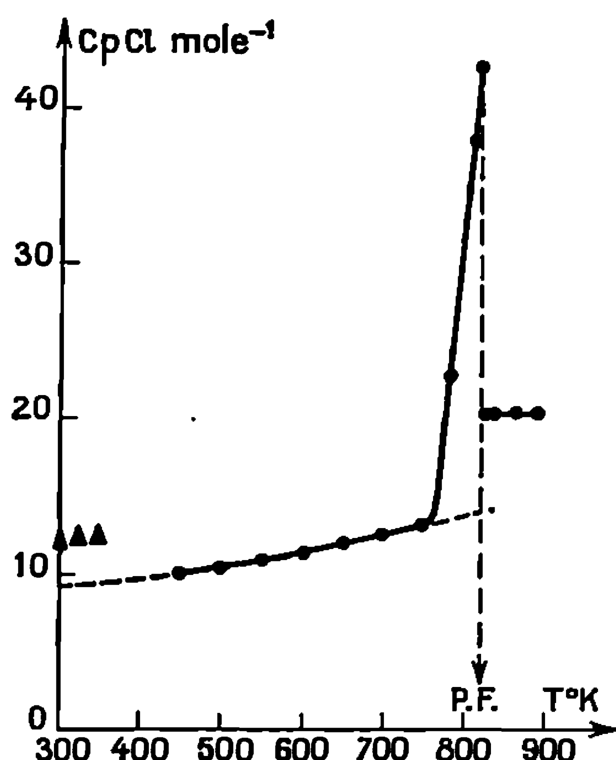


Fig. 1.

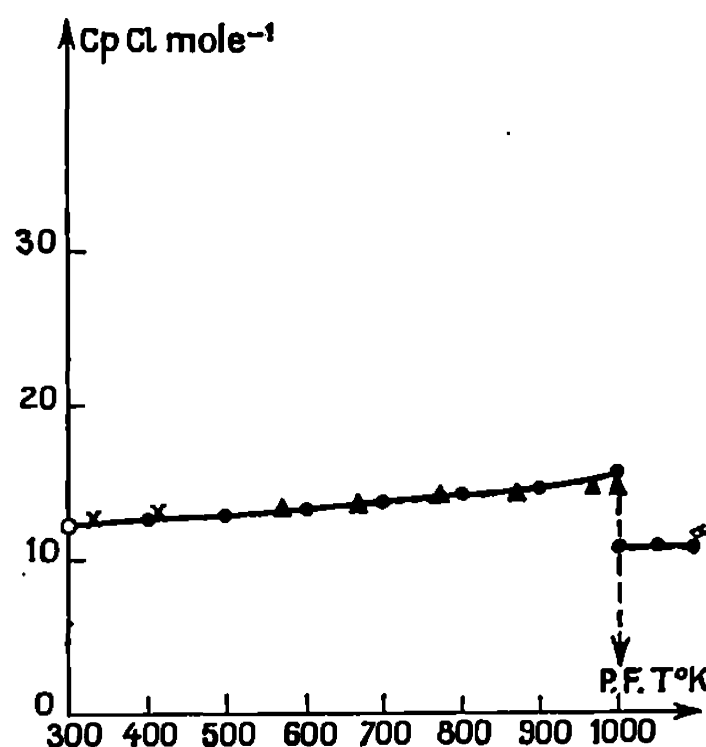


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la chaleur massique de LiBr.

300°K < T < 450°K, $Cp = 8,103 + 3,98.10^{-3}T$ (par extrapolation);
450°K < T < 761°K, $Cp = 0,435 + 0,016\,T + 458\,000\,T^{-2}$;
761°K < T < 820°K, $Cp = -371,69 + 0,50568\,T$;
820°K < T < 900°K, $Cp = 20,43$.

▲ Hüttig et Wehling (12);
● Nos mesures.

Fig. 2. — Variation de la chaleur massique de KBr.

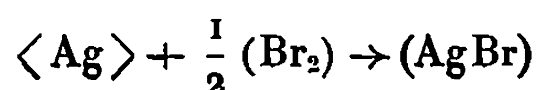
300°K < T < 850°K, $Cp = 11,06 + 4,03.10^{-3}T$ (par extrapolation);
850°K < T < 1001°K, $Cp = -2,87 + 15,37.10^{-3}T + 3\,110\,184\,T^{-2}$;
1001°K < T < 1070°K, $Cp = 10,948$.

× Magnus (3);
○ Brönsted (13);
▲ Cooper (4);
● Nos mesures.

liant Log ($T^2\,\Delta Cp$) et $1/T$. Le tableau I montre qu'il y a généralement bon accord entre les valeurs obtenues par des mesures de chaleur massique (indice *p*), d'expansion thermique (indice v) et de conductibilité (indice σ).

Pour AgBr, la disparité des résultats provient évidemment des valeurs estimées pour un cristal parfait, et des mesures expérimentales des chaleurs massiques. La valeur $h = 0,9$ eV se trouve être cependant déterminée par trois techniques n'ayant entre elles aucun lien commun.

D'autre part, le calcul de l'énergie libre de la réaction



$$\langle Ag \rangle + \frac{1}{2}(Br_2) \rightarrow (AgBr)$$

à l'aide de nos résultats conduit rigoureusement à ceux obtenus à partir de la pile de formation correspondante ([21]).

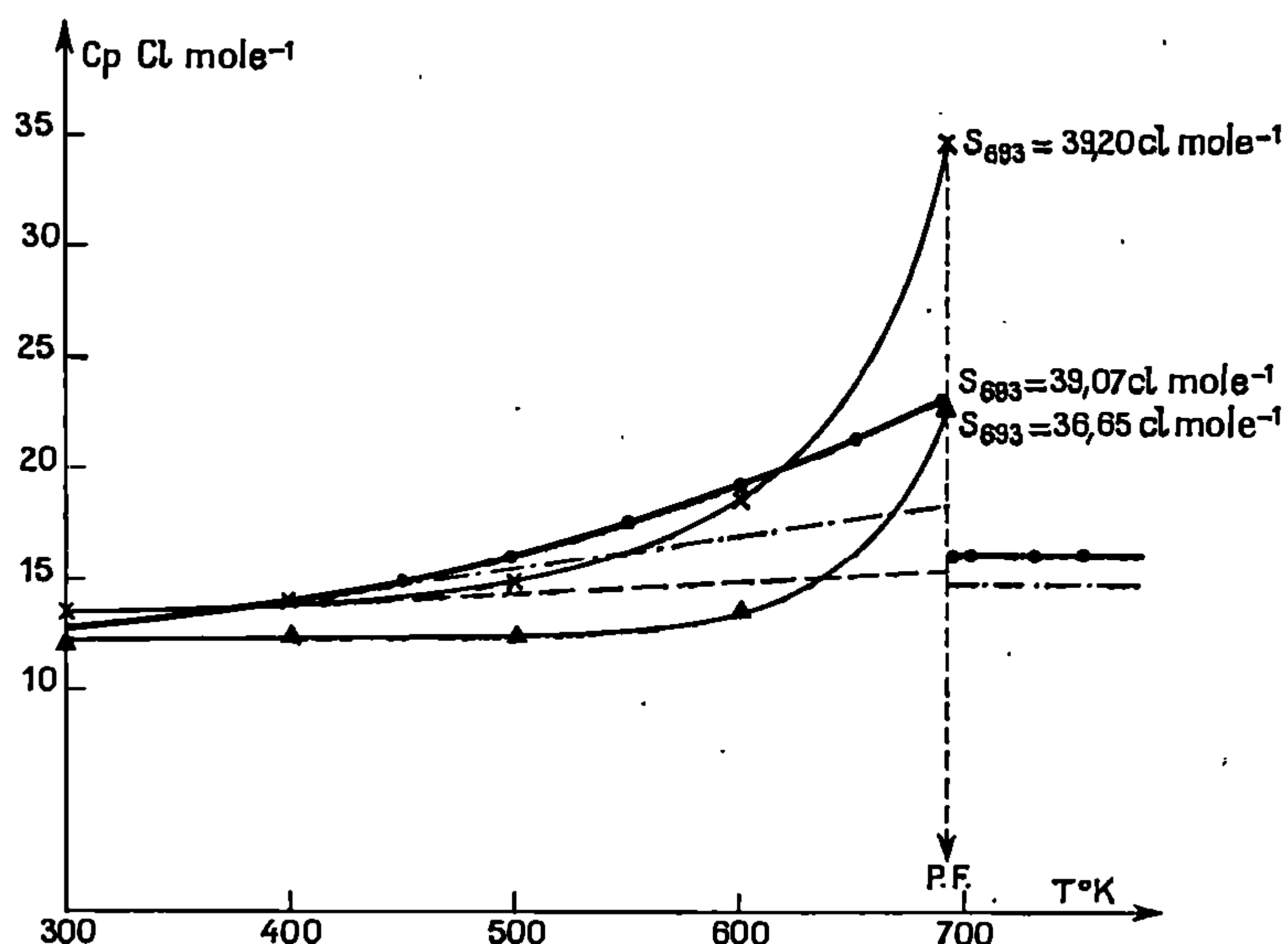


Fig. 3. — Variation de la chaleur massique de AgBr.

$298°K < T < 450°K$, $Cp = 7,93 + 15,4.10^{-3}T$ (par extrapolation);
$450°K < T < 693°K$, $Cp = -15,258 + 51,152.10^{-3}T + 1\,409\,360\,T^{-2}$;
$693°K < T < 790°K$, $Cp = 16,186$.

× Christy et Lawson ([1]);
▲ Kanzaki ([2]);
— — Christy (cristal parfait);
—·— Kelley ([14]);
● Nos mesures.

Le nombre de particules ν données par la molécule théorique initiale lors de la fusion ([22]) est déduit de :

$$\nu = \frac{2}{3}\frac{\Delta H_f}{RT_f} = \frac{2}{3R}S_f \sim \frac{1}{3}S_f. \qquad (2)$$

Le tableau II montre que pour les halogénures de sodium, de potassium et de césium, ν prend une valeur voisine de 2 correspondant à une disso-

TABLEAU II.

	Chaleur de fusion ΔH_f (k cal. mole⁻¹).			Entropie de fusion S_f (cl. mole⁻¹).			ν.		
	([6]).	([7]), ([8]).	Cette étude.	([6]).	([7]), ([8]).	Cette étude.	([6]).	([7]), ([8]).	Cette étude.
LiBr....	4,22	3,095	3,270	5,13	3,77	3,99	1,71	1,25	1,33
KBr....	6,10	5,930	6,010	6,06	5,90	5,99	2,02	1,96	1,99
CsBr....	5,64	–	5,200	6,20	–	5,72	2,07	–	1,90
AgBr...	–	2,320	2,101	–	3,33	3,03	–	1,11	1,01

ciation parfaite d'une molécule à liaison purement ionique dans le liquide.

Les faibles valeurs obtenues pour les bromures d'argent et de lithium sont révélatrices d'une nature plus covalentielle de la liaison chimique.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) R. W. CHRISTY et A. W. LAWSON, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 517.
(2) A. KANZAKI, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 884.
(3) A. MAGNUS, *Physik Z.*, 14, 1913, p. 5.
(4) C. B. COOPER, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 777.
(5) T. E. GARDNER et A. R. TAYLOR, Report 7040, Bureau of Mines, 1967.
(6) A. S. DWORKIN et M. A. BREDIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1960, p. 269.
(7) M. BLANC, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 570.
(8) M. BLANC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 273.
(9) I. BIBAS et J. LEONARDI, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1319.
(10) J. LEONARDI, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 13.
(11) A. B. LIDIARD, *Handbuck der Physik*, 20, 1957, p. 246.
(12) G. F. HÜTTIG et H. WEHLING, *Koll. Z.*, 23, 1956, p. 354.
(13) J. N. BRÖNSTED, *Zeitschr.*, 20, 1914, p. 554.
(14) K. K. KELLEY, *Bull.* 584, Bureau of Mines, 1960.
(15) J. N. MAYCOCK, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1512.
(16) J. ROLFE, *Can. J. Phys.*, 42, 1964, p. 2195.
(17) D. W. LYNCH, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 468.
(18) A. W. LAWSON, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 185.
(19) N. F. MOTT et R. W. GURNEY, *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Dover Pub., N. Y., 1964), p. 47.
(20) J. TELTOW, *Ann. Physik.*, 5, 1949, p. 63.
(21) J. LEONARDI et J. BRENET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2090.
(22) G. DARMOIS-SUTRA, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1027.

*(Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
Faculté des Sciences,
1, rue Biaise-Pascal, 67-Strasboury-Esplanade, Bas-Rhin.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une méthode de mesure directe de l'hétérodiffusion en surface.* Note (*) de MM. **Yves de Ribaupierre** et **Claude Roulet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode d'oxydation est appliquée à la mesure directe de l'hétérodiffusion de l'argent sur le cuivre. Elle permet de détecter la présence en surface d'une fraction de monocouche d'argent.

La diffusion superficielle est un phénomène relativement peu étudié qui permet d'obtenir des informations sur la structure d'un cristal dans la région proche de la surface. Dans certaines conditions de température, elle est particulièrement sensible à la dernière couche atomique ([1]).

Le coefficient de diffusion D dépend de la nature du diffusant et du substrat, de l'orientation cristalline et de l'état de la surface (en particulier de sa propreté), de la température et de l'atmosphère de recuit.

La méthode directe d'étude de la diffusion proposée ici est la détermination de la concentration superficielle du diffusant après chauffage à une certaine température. Les conditions aux limites et les conditions initiales sont choisies de manière à permettre une interprétation facile des résultats.

La formation d'une couche d'oxyde sur certains métaux (le cuivre par exemple) dépend de la température, de la pression d'oxygène, de l'orientation de la surface par rapport au réseau cristallin, et de l'état de pollution de cette surface ([2]).

L'orientation de la surface et les conditions d'oxydation étant données, il existe une relation injective entre la concentration superficielle de polluant et l'épaisseur d'oxyde. La variation d'épaisseur est directement visible par l'apparition de teintes d'interférences dans la couche d'oxyde. Ainsi, la présence locale d'impuretés sur la surface sera rendue visible après oxydation par des zones diversement colorées.

Application. — On dépose par évaporation sous un vide de 10^{-6} torr, pendant un temps t, un flux constant d'atomes d'argent sur une surface plane d'un monocristal de cuivre maintenu à une température constante T (250 à 500°C), au travers d'un cache comportant sept trous de 0,1 à 1,2 mm de diamètre.

On oxyde ensuite l'échantillon à l'air, à une température de 200°C environ. On observe alors les zones colorées concentriques autour de chaque centre de diffusion.

On peut interpréter quantitativement les résultats en utilisant le modèle suivant :

a. On suppose qu'il s'agit d'un phénomène purement superficiel (pas de diffusion en volume).

b. On néglige l'évaporation de l'argent adsorbé sur le cuivre.

c. On admet une équation phénoménologique du type « équation de Fick », avec un coefficient de diffusion superficiel D indépendant de la concentration C.

d. La concentration en tout point reste inférieure à la concentration superficielle correspondant à une monocouche.

En prenant pour les conditions aux limites : à $t = 0$, $C = 0$ quel que soit r; à $t > 0$, sources circulaires de rayon a et d'intensité $\varphi = n$ atomes par centimètre carré et par seconde, on est amené à l'équation suivante, pour la concentration, en coordonnées curvilignes :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r} + \varphi = \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t}, \tag{1}$$

avec

$$\varphi = 0 \quad \text{si } r > a, \qquad \varphi = n \quad \text{si } r \leqq a.$$

La solution peut être trouvée par la méthode de la transformée de Laplace ([3]) :

$$\frac{C(r, t)}{nt} = \frac{a}{Dt}\int_0^\infty (1 - e^{-u^2 Dt})\, J_0(ur)\, J_1(ua)\, \frac{du}{u^2}, \tag{2}$$

où J_1 et J_0 sont les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1 respectivement.

En ajustant les diamètres des anneaux d'une certaine teinte (donc d'une certaine concentration) pour les sept dépôts de rayons a différents sur les courbes théoriques $C(r, t)$, on trouve le coefficient de diffusion D et la concentration C correspondant à la teinte observée.

De cette manière, nous avons trouvé, pour la diffusion de l'argent sur le plan (111) du cuivre, à une température $T = 460^\circ C$, un coefficient de diffusion :

$$D = 8 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

L'anneau coloré le plus extérieur, donc de plus petite concentration décelable, correspond à $C/nt = 0{,}1$. L'intensité de la source vaut ici 10^{15} atomes par centimètre carré et par heure, et le temps de diffusion est de 1 h. La concentration détectable est donc

$$C_{min} = 10^{14}\ \text{atomes/cm}^2,$$

ce qui correspond environ à un atome d'argent pour six sites superficiels.

Cette méthode permet de mettre en évidence l'anisotropie du coefficient de diffusion. Nous avons observé sur un plan à hauts indices désorienté de 6° par rapport à (111) une variation du coefficient de diffusion d'un facteur 2,8 suivant la direction. La forte diffusion a lieu dans une direction perpendiculaire à la désorientation.

Cependant, des traces d'impuretés superficielles font disparaître cette anisotropie, et c'est pourquoi une étude en ultravide est en cours.

Travail effectué avec l'aide du subside FN 4820.2.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) ADDA et PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, Gauthier-Villars, Paris, 1962.
(2) J. BÉNARD, *Oxydation des métaux*, P. U. F., 1966.
(3) CARSLAW et JAEGER, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford, 1959.

(Laboratoire de Physique expérimentale de l'École Polytechnique Fédérale, avenue de Cour, 33, Lausanne, Suisse.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Surfusion des alliages étain-bismuth.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Delabrouille** et **Christian Lahanier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une vingtaine d'alliages Sn-Bi préparés à partir de métaux très purs ont été étudiés par analyse thermique. Leur surfusion est considérable dans tout le domaine de compositions et atteint des valeurs maximales supérieures à 80°. La présence d'oxyde favorise la germination. Les alliages un peu plus riches en étain que l'eutectique présentent une double surfusion qui correspond à la cristallisation successive de deux phases, chacune avec retard.

Nous avons décrit dans une Note précédente ([1]), la technique et les résultats de l'étude de la surfusion d'alliages Pb-Bi. La même technique a été appliquée dans le présent travail à la mesure des surfusions d'alliages Sn-Bi.

Les alliages sont fabriqués par fusion simultanée sous vide d'étain 6 N et de bismuth 5 N pesés au dixième de milligramme. Des échantillons de quelques grammes sont coulés, à travers un capillaire qui élimine les traces d'oxyde, dans une ampoule de « pyrex » que l'on scelle sous vide. L'alliage est alors placé dans un four électrique et soumis à une série de cycles de fusion-solidification. Sa température est constamment repérée par la soudure d'un thermocouple chromel-alumel placée en son voisinage immédiat mais sans contact direct avec lui, et enregistrée sur un millivoltmètre enregistreur. L'erreur absolue de lecture est $\pm$ 0,5°C. La programmation thermique et l'enregistrement sont automatiques, ce qui permet d'obtenir, pour chaque condition expérimentale, une série d'une centaine de cycles thermiques. Cette technique est commandée par le caractère largement aléatoire de la surfusion qui oblige à répéter chaque mesure de nombreuses fois. On relève, à chaque cycle, la température de début de cristallisation, lors du décrochement thermique dû au dégagement de la chaleur de cristallisation. Une série est caractérisée par sa surfusion moyenne et sa surfusion maximale.

Nous avons comparé, pour chaque alliage, la surfusion moyenne en présence de traces d'oxyde et après élimination complète de celui-ci par adsorption sur la paroi de verre.

Selon Hansen ([2]), on trouve des différences atteignant 40°C entre les déterminations du liquidus par divers auteurs, à droite de l'eutectique (branche bismuth). Ces différences sont dues à l'existence d'importantes surfusions. La composition eutectique varie, selon les auteurs, de 54 à 60 %. A. C. Davidson ([3]), qui a fait l'étude la plus complète du système, propose pour l'eutectique les coordonnées 57 % et 139°C. Les courbes de solidus (*fig.* 1) sont celles de W. Oelsen et K. F. Golucke ([4]). La solubilité solide de l'étain dans le bismuth est faible (0,1 à 2 % selon les

auteurs). Celle du bismuth dans l'étain atteint 21 % à 139°C et décroît rapidement avec la température pour pratiquement s'annuler à 15°C.

L'importance du phénomène de surfusion, qui explique les écarts entre les températures de liquidus des divers auteurs, nous a conduits à déterminer celles-ci par chauffage. On observe à la loupe la disparition du dernier cristal, la vitesse de chauffe étant d'une fraction de degré par minute. Ce chauffage très lent s'obtient en admettant dans le four une

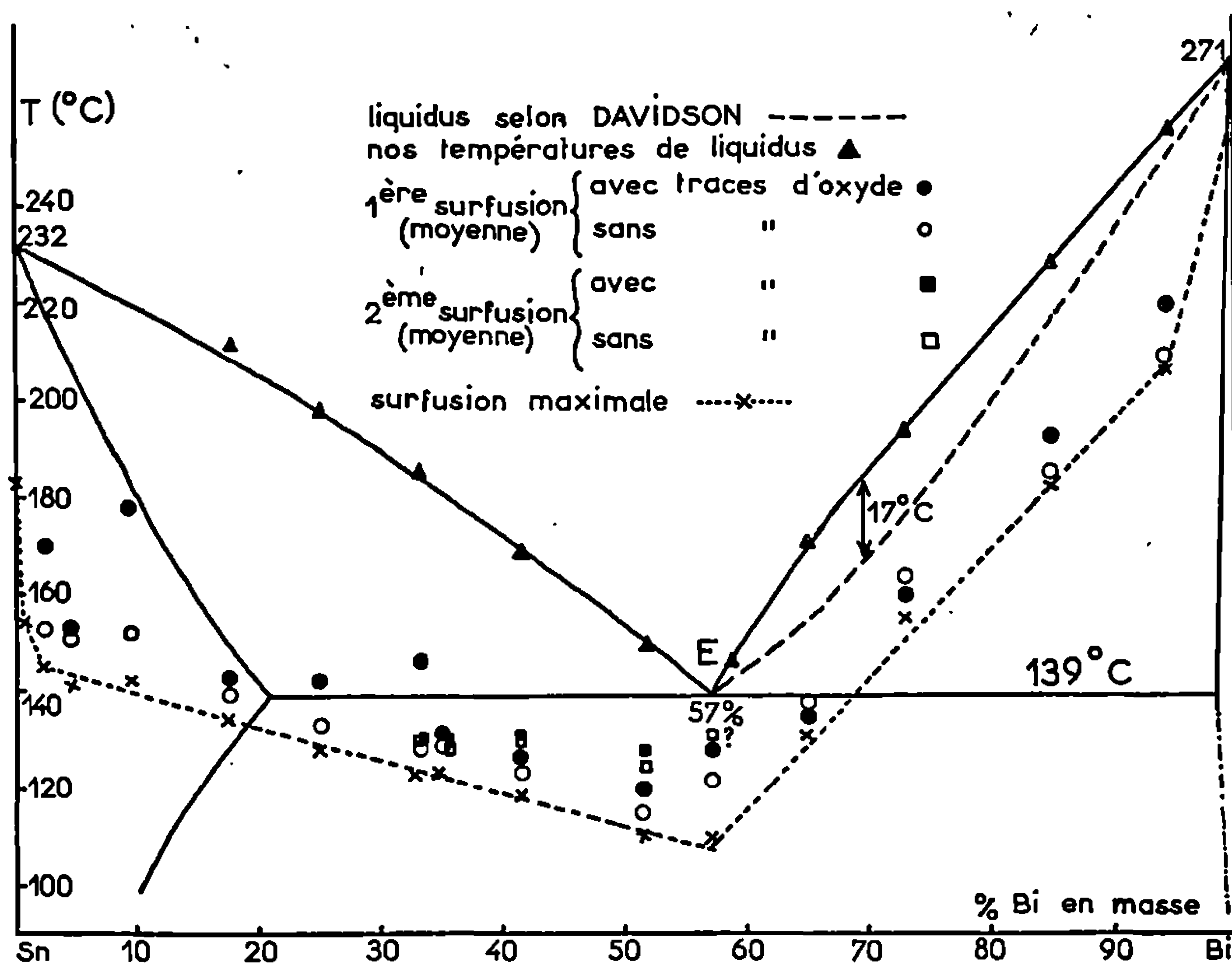


Fig. 1. — Surfusion des alliages Sn-Bi.

puissance électrique tout juste supérieure à celle qui assure l'équilibre thermique avec l'ambiante à la température que l'on mesure. Nous avons vérifié les températures mesurées en maintenant l'alliage en thermostat pendant plusieurs heures à 1°C au-dessous, puis 1°C au-dessus de celles-ci. Dans le premier cas, on voyait encore nettement des cristaux; dans le second, toute trace de solide avait disparu. Ces mesures sont reproductibles pour chaque alliage et cohérentes pour les divers alliages (*fig.* 1). Elles nous amènent à corriger sensiblement la courbe de liquidus admise jusqu'ici. La correction atteint 17°C pour une teneur de 70 % de bismuth.

Les températures de début de cristallisation sont reportées sur la figure 1 pour les divers alliages, incomplètement ou complètement désoxydés. Chaque point représente la moyenne d'au moins 100 valeurs. Les points reliés par une courbe pointillée correspondent à la surfusion maximale de chaque alliage. On voit que les surfusions maximales forment un réseau de points très cohérent : l'étendue du domaine de métastabilité

possible est considérable (40 à 80° à gauche et 30 à 50° à droite de l'eutectique). Entre 65 et 95 % de bismuth, la surfusion dépend peu de la composition puisque la courbe est sensiblement parallèle au liquidus.

Les surfusions moyennes des alliages complètement désoxydés sont, en général, supérieures à celles des alliages où subsistent des traces d'oxyde (deux exceptions peu significatives s'observent toutefois à 65 et 73 %).

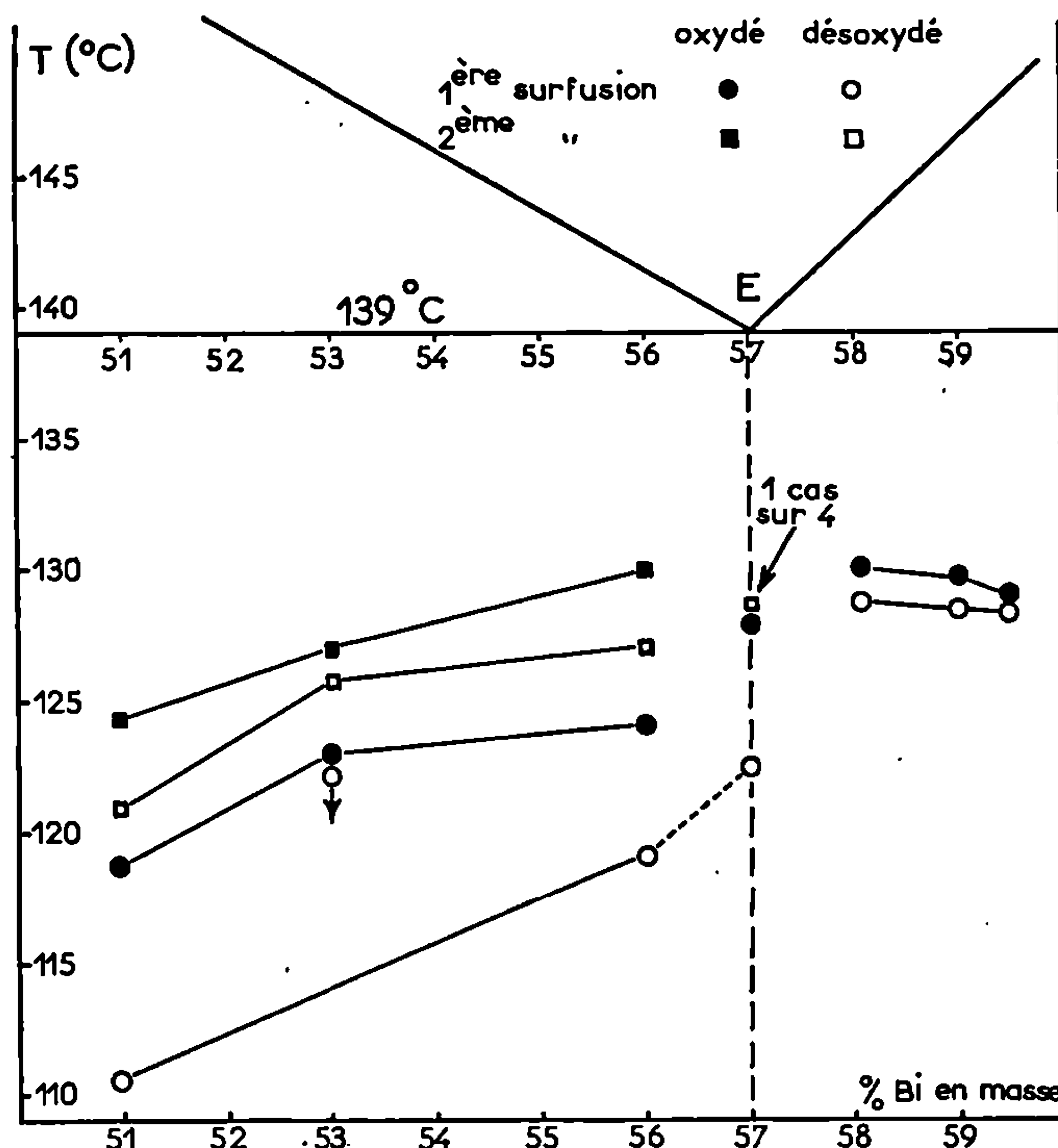


Fig. 2. — Surfusion des alliages Sn-Bi au voisinage de l'eutectique.

L'oxyde favorise donc la germination mais son efficacité reste médiocre puisqu'il ne réduit la surfusion que de quelques degrés.

Le phénomène de double surfusion apparaît chez les alliages contenant de 33 à 57 % de bismuth. Les courbes d'analyse thermique présentent alors deux décrochements très nets correspondant chacun au début de la cristallisation de l'une des phases.

Une étude plus détaillée de sept alliages au voisinage de l'eutectique (*fig.* 2) montre que la double surfusion existe encore nettement à 56 % mais disparaît à 58 %. Le point aberrant à 53 % provient certainement d'une désoxydation imparfaite de l'alliage. Avec l'alliage à 57 %, la seconde surfusion n'apparaît que dans un cycle thermique sur quatre, et seulement si l'alliage est désoxydé. Ce résultat rappelle le cas de l'eutectique Pb-Bi ([1]). On détient peut-être là une méthode sensible pour cerner la composition eutectique.

Il est certain que la première cristallisation est celle de la solution solide riche en étain pour des compositions de l'ordre de 40 % : le liquide ne peut alors être sursaturé en bismuth, comme le montre l'extrapolation, même incertaine, des courbes de liquidus. A partir de 53 % et à une quinzaine de degrés au-dessous de la température eutectique (*fig.* 2), le liquide devient sursaturé pour les deux constituants. Comme pour chacun d'eux les températures de début de cristallisation fluctuent de façon aléatoire, avec un écart-type de plusieurs degrés, on peut se demander si, dans certains cas, l'ordre de précipitation ne s'inverse pas. Ceci expliquerait les écarts de 6 % entre les déterminations de la composition eutectique par micrographie.

La nature du premier cristal qui précipite est d'ailleurs une question qui se pose dans toute l'étendue du diagramme. Lorsqu'un alliage à 10 % (*fig.* 1) dont le liquidus est à 220°C commence à cristalliser seulement à 150°C, le premier cristal a-t-il la composition d'équilibre avec le liquide à 220°C, soit 3 %, ou bien une autre composition et laquelle ? Quant aux alliages à 40 %, aucun cristal n'est plus en équilibre avec aucun liquide à 125°C, température à laquelle ils commencent à cristalliser. Le diagramme de phases n'est, en fait, d'aucun secours ici, puisque nous sommes en présence d'un système en équilibre métastable. Seule une étude micrographique permettra de répondre à cette question.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) E. Rinck, J.-C. Delabrouille et C. Lahanier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 417.
(2) M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958.
(3) A. C. Davidson, *Tech. Pub. Int. Tin Res. Develop. Council*, A, 77, 1938.
(4) W. Oelsen et K. F. Golucke, *Arch. Eisenhuettenw.*, 29, 1958, p. 689.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet Hall dans les électrolytes.* Note (*) de MM. **Paul Gérard**, **Christian Longevialle**, Mme **Geneviève Morand** et M. **Michel Pich**, présentée par M. Georges Champetier.

L'effet Hall est caractérisé par la valeur algébrique de l'angle θ dont tournent les lignes de courant lorsque la solution est soumise à un champ magnétique. En l'absence d'induction magnétique, la vitesse moyenne des ions i porteurs de charge sous l'action d'un champ électrique appliqué E dirigé selon OX est $\bar{v}_{x_i} = \mu_i E$ (μ_i est la mobilité électrique rapportée à l'unité de champ électrique). En présence d'une induction magnétique B dirigée selon OZ, l'ion i de vitesse $\bar{v}_{x_i}$ est soumis à une force de Lorentz, sous l'action de cette force il prend une vitesse moyenne $\bar{v}_{y_i}$. On peut définir, par analogie avec la mobilité électrique, une mobilité de Hall μ_{H_i} rapportée également à l'unité de champ électrique $\bar{v}_{y_i} = \mu_{H_i} E_{H_i}$ ($E_{H_i} = B\bar{v}_{x_i}$ est le champ électrique correspondant à la force de Lorentz pour la vitesse $\bar{v}_{y_i}$), de sorte que $\bar{v}_{y_i} = \mu_{H_i} \bar{v}_{x_i} B$. Les densités de courant correspondantes, lorsque l'ionisation des porteurs est totale, sont respectivement $J_{x_i} = n_i z_i e \bar{v}_{x_i}$ et $J_{y_i} = n_i z_i e \bar{v}_{y_i}$ (n_i est la densité volumique des porteurs de charges). L'angle de Hall est donc $\theta = J_{y_i}/J_{x_i} = \mu_{H_i} z_i e B \simeq \mu_i z_i e B$ (si l'on prend en première approximation μ_{H_i} et μ_i égaux).

Lorsque les porteurs de charges sont des ions positifs de mobilité μ_1 positive et négatifs de mobilité μ_2 négative :

$$\theta = B \frac{n_1 z_1 e \mu_1^2 + n_2 z_2 e \mu_2^2}{n_1 z_1 e \mu_1 + n_2 z_2 e \mu_2}.$$

La condition de neutralité électrique de la solution impose que $n_1 z_1 + n_2 z_2 = 0$, de sorte que

$$\theta = B(|\mu_1| - |\mu_2|). \quad (1)$$

La mesure de θ et de B permet de calculer la différence entre les mobilités des deux ions.

Afin de calculer l'ordre de grandeur de l'effet Hall, éliminons B de (1) en utilisant la relation $R_H = \theta / B\sigma$ qui définit le coefficient de Hall R_H et la conductivité σ. Dans le cas de deux porteurs de charges pour lesquels on a $n_1 z_1 + n_2 z_2 = 0$, on obtient

$$R_H = \frac{B(|\mu_1| - |\mu_2|)}{B(n_1 z_1 e \mu_1 + n_2 z_2 e \mu_2)} = \frac{1(|\mu_1| - |\mu_2|)}{n_1 z_1 e (|\mu_1| + |\mu_2|)}.$$

Prenons pour valeurs des mobilités des espèces ioniques de solutions à dilutions infinies celles déterminées par la relation de Nernst-Einstein ($\mu_i / z_i e = D_i / kT$, D_i est le coefficient de diffusion) ou celles déterminées

Tension de Hall...	V_H	$V_H = R_H \frac{I.B}{a}$ (*a*, épaisseur)	$V_H = V_{H_1} + V_{H_2}$; $V_{H_0} = R_H \frac{I_0 B_0}{2a}$ $V_{H_1} = V_{H_0}[\cos(\omega_1 + \omega_2)t]$ $V_{H_2} = V_{H_0}[\cos(\omega_1 - \omega_2)t]$ $B = B_0 \cos \omega_2 t$	Pour solution NaCl molarité 1/10 $I_0 = 10$ mA $B = 1$ T $V_H \simeq 2.10^{-7}$ V
Tension de non-alignement des sondes de Hall...	V_S	$V_S = \Delta Z . I$	$V_S = \Delta Z I_0 \cos(\omega_1 t + \varphi)$ $I = I_0 \cos \omega_1 t$ z = Impédance	$Z_T = 200$ kΩ Non-alignement 10 μ $I_0 = 10$ mA $V_S = 0{,}4$ V
Tension due aux mouvements turbulents.........	V_T	$V_T = \alpha . I$	$V_T = \alpha I_0 \cos(\omega_1 t + \theta)$	Fonction de la température, du courant et des dimensions de la cellule
Tension due au changement de concentration,...	V_C	$V_C = 2 \mu_H B.E.L$	$V_{C_0} = 2 \mu_H \frac{LZI_0B_0}{\omega_1}$ $V_C = \mu_H \frac{LZI_0B_0}{\omega_1} \times [\sin(\omega_1 + \omega_2)t + \sin(\omega_1 - \omega_2)t]$ $V_C = V_{C_0}[\sin(\omega_1 + \omega_2)t + \sin(\omega_1 - \omega_2)t]$ L = distance entre les deux sondes	$\mu = 7{,}7.10^{-8}$ m²/V.s $B = 2$ T; $I = 10^{-2}$ A; $Z = 2.10^5$ Ω $L = 7.10^{-3}$ m; $\omega_1 = 2\pi.10^3$ rd/s $V_C \leq 20.10^{-11}$ V
Tension due à la boucle dans $\vec{B}$...	V_B	$V_C = n \frac{d\Phi}{dt}$	$\Phi = BS \cos(\omega_2 t + \Psi)$ $\lvert V_B \rvert = nBS \omega_2 \sin(\omega_2 t + \Psi)$	$B = 2$ T $S = 1$ cm² $n = 1$ $\omega \leq 2\pi.2\,000$ rd/s $V_B < 2{,}5$ V

à l'aide des mesures de conductivités et de nombres de transport. La valeur de R_H ainsi calculée dans une solution de HCl est

$$R_H = 6{,}6.10^{-7}\ m^3\,A^{-1}\,s^{-1} \quad \text{pour } n_1 = 1/100\ \text{mol/l} \quad \text{ou } 6.10^{24} \text{ nombre d'ions/m}^3,$$
$$e = 1{,}6.10^{-19}\ A.\,s, \quad |\mu_1| = 337{,}8\ cm^2\,sec^{-1}, \quad |\mu_2| = 74{,}2\ cm^2\,sec^{-1}.$$

Elle est très faible et sa mesure doit susciter de nombreuses difficultés. Toutefois les mesures de ce type méritent d'être entreprises car elles doivent permettre entre autres applications d'associer à la conductibilité électrique donnant une relation en $(|\mu_1|+|\mu_2|)$ une relation en $(|\mu_1|-|\mu_2|)$, ce qui constitue un moyen de parvenir directement à la détermination des mobilités de chaque espèce ionique dans des solutions quelconques, d'une part, et à l'étude du nombre de transport, d'autre part.

A la difficulté relative à la petitesse de l'effet à mesurer, il s'ajoute une difficulté inhérente au milieu liquide. L'étude théorique des conditions expérimentales optimales fera l'objet d'une autre publication; c'est la raison pour laquelle nous nous contenterons ici de les énumérer brièvement.

Le champ et le courant sont alternatifs, la mesure pratiquement instantanée, le champ magnétique est uniforme et les dimensions de l'entrefer importantes devant celles de la cellule. Les vibrations sont amorties autant que faire se peut et les mesures effectuées dans une pièce climatisée. La cuve trois fois plus longue que large (afin d'éviter les effets de bouts) doit être mince (de l'ordre de 100 μ), les sondes de Hall doivent être aussi bien alignées que possible et l'effet de boucle compensé grâce à une boucle identique opposée. Ces précautions ont pour but d'éviter les phénomènes d'électrolyse, la génération de mouvements turbulents dans la ouve et le développement de f. é. m. dues aux variations de concentration dans la cellule, à la tension de non-alignement et à la tension de boucle.

Le tableau indique l'importance relative de ces effets parasites. Une prochaine Note décrira le dispositif mis en œuvre pour engendrer le signal, puis pour le détecter au milieu du bruit de fond et des signaux parasites.

(*) Séance du 10 février 1969.

(*Laboratoire de Physique générale,*
9, *quai Saint-Bernard, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle des électrons d dans la réfractairité des oxydes métalliques.* Note (*) de M. **Jacques-P. Suchet**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que la réfractairité des oxydes de métaux de transition et de terres rares est maximale pour certaines valeurs du nombre d'électrons *d* ou *f* par atome, correspondant au remplissage de certains sous-niveaux d'énergie.

Les conditions qui sont nécessaires pour qu'un corps solide soit réfractaire ont été souvent discutées. Citons notamment la mise au point faite en 1959 par Nowotny [1].

Il semble qu'une première catégorie de réfractaires comprenne certains métaux de transition, alliages ou composés interstitiels de ces métaux où les électrons *d* sont situés dans un domaine d'énergie particulier. Citons les températures de fusion 3 800 (HfC, NbC, Ta C), 3 500 (W), 3 300 (HfN), et 3 000°C (Ta, Re, TiN, ZrN, TaN, diborures). Une résistivité de 10^{-5} à $10^{-4}\,\Omega$.cm à l'ambiante et une supraconductivité à 1°K caractérisent un grand nombre de ces corps.

Une seconde catégorie de réfractaires comprend des oxydes dans lesquels le métal peut avoir les coordinations 8 (fluorine C 1) ou 6 (sel gemme B 1, corindon $D5_1$ et structures déformées $D5_2$ et $D5_3$). Il s'agit là de composés relativement ioniques dans lesquels la résistivité est beaucoup plus élevée, surtout pour les oxydes alcalino-terreux. C'est à cette seconde catégorie que nous nous intéressons dans la présente Note et, en particulier, aux oxydes de métaux de transition et de terres rares. Sauf indication contraire, les données expérimentales sont extraites de [2].

Il ne nous a pas été possible de déceler une variation systématique de la température de fusion en fonction de l'ionicité de la liaison métal-oxygène et, d'autre part, l'influence du poids atomique du métal est relativement faible, provoquant des écarts de l'ordre de 10 % seulement lorsque le poids triple (structure B 1 : 2 800°C pour MgO et 2 430 pour SrO; structure C 1 : 2 700°C pour ZrO_2 et 3 000 pour ThO_2). Nous avons observé, en revanche, que cette température variait beaucoup, dans des séries de composés de même structure cristallographique, en fonction du nombre d'électrons *d* ou *f* par atome de métal.

La figure 1 indique cette variation dans les monoxydes de métaux de transition de structure B 1 (*a*) et les sesquioxydes de structure $D5_1$ (*b*). La température de fusion de MnO est extraite de [3]. VO, CrO, CuO, Ti_2O_3, Mn_2O_3 et Co_2O_3 se décomposent avant fusion et il n'a été tenu compte de leur température de décomposition que d'une manière toute

qualitative. Les trois maximums relatifs correspondent à des formules électroniques $d^3(Cr_2O_3)$, $d^5(MnO, Fe_2O_3)$ et $d^8(NiO)$. Une explication peut en être suggérée en se référant, d'une part à la division du niveau *d* provoquée par le champ cristallin d'un octaèdre d'atomes d'oxygène et, d'autre part, aux règles de Hund de l'atome isolé, d'après lesquelles le spin d'un électron ne prend une orientation antiparallèle (β) à ceux du même niveau que lorsque les états correspondant à l'orientation parallèle (α) sont tous remplis. Les formules d^3, d^5 et d^8 correspondent alors

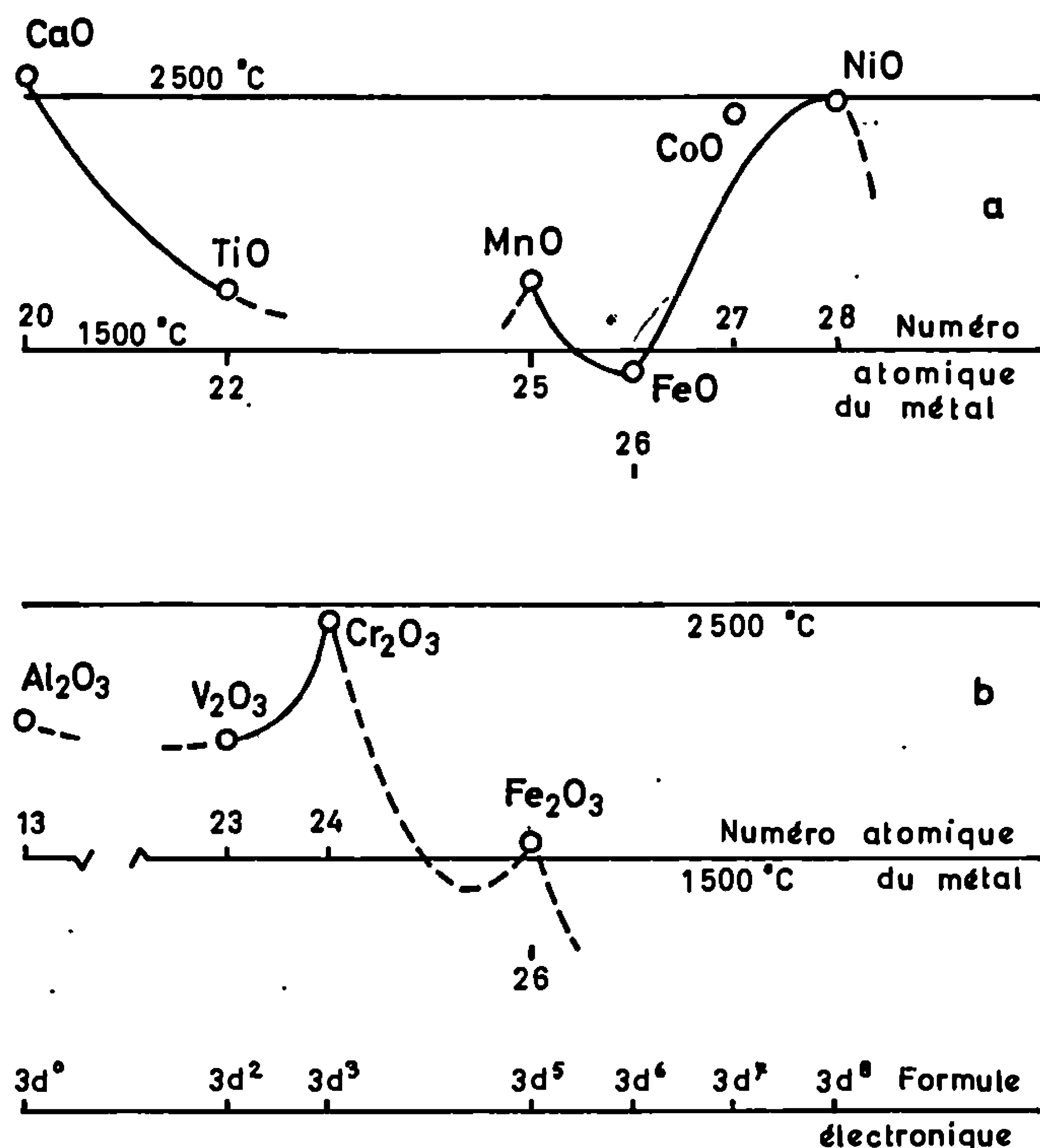


Fig. 1. — Température de fusion des oxydes de métaux de la première série de transition en fonction du numéro atomique du métal et du remplissage de son niveau *d*.

au remplissage successif des sous-niveaux $d\varepsilon\alpha$ (ou $t_{2g}\alpha$), $d\gamma\alpha$ (ou $e_g\alpha$) et $d\varepsilon\beta$ (ou $t_{2g}\beta$).

La figure 2, d'après Foëx [4], indique la même variation dans les sesquioxydes de terres rares de structure D 5_3. On ne trouve plus ici qu'un seul maximum relatif, correspondant à la formule électronique f^7 (Gd_2O_3). En nous reportant à l'explication suggérée dans le cas précédent, nous remarquons que le niveau *f* n'est pas divisé par le champ cristallin en raison du blindage assuré par les électrons extérieurs. Seul subsiste donc le remplissage successif du niveau par des électrons de spins α, puis β. La température de fusion de Lu_2O_3 n'est pas connue, mais la courbe permet de l'extrapoler raisonnablement à 2 418°C.

Parmi les dioxydes de structure C 4, le niveau *d* est vide pour TiO_2, ZrO_2 et HfO_2 et les autres termes sont peu stables ou mal connus. Parmi ceux de structure C 1, on peut remarquer que l'addition de 2 électrons au niveau 5 *f* abaisse la température de fusion de 3 050°C (ThO_2) à 2 500 (UO_2).

Dans la mesure où l'on peut tenter une interprétation générale des remarques précédentes, nous suggérons que l'existence d'un sous-niveau électronique sous-jacent incomplet affaiblit la liaison métal-oxygène en

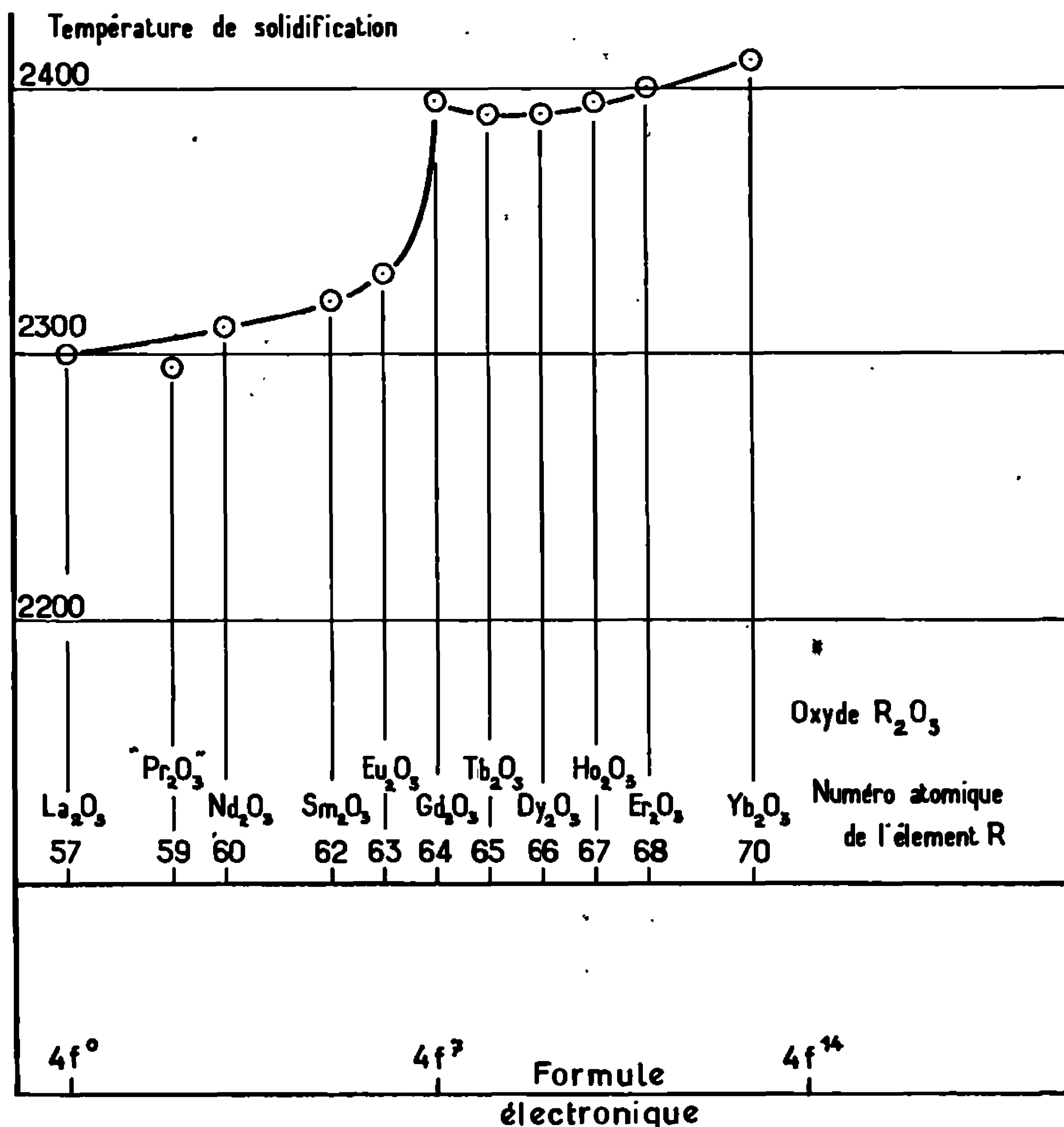


Fig. 2. — Température de fusion des oxydes de terres rares en fonction du numéro atomique du métal et du remplissage de son niveau *f* [d'après Foëx [1]].

permettant des transitions entre le niveau *d* (ou *f*) et le niveau des électrons de valence du cristal. Ces transitions étant moins probables à partir du niveau *f*, plus profond, l'effet du remplissage de ce niveau sur la valeur de la température de fusion est moins important que celui du remplissage du niveau *d*. Il semble, en outre, que la présence d'un sous-niveau *d* complet peut amener un gain de réfractairité. L'élévation de la température de fusion lorsqu'on passe de Al_2O_3 à Cr_2O_3 est, à cet égard, significative et ne peut guère être reliée à autre chose qu'à l'existence du sous-niveau 3 $d\varepsilon\alpha$ (ou $3t_{2g}\alpha$) occupé par ses 3 électrons. Le même gain est d'ailleurs observé

pour La_2O_3 ([5]), dans la structure $D5_2$, où les niveaux $3d$ et $4d$ sont entièrement remplis.

Cette Note a été rédigée à la suite de discussions avec M. Foëx, qui a bien voulu attirer notre attention sur le problème de la réfractairité des oxydes.

(*) Séance du 24 février 1969.

([1]) H. Nowotny, *Hochschmelzende Metalle*, 3, 23 (éd. F. Benesovsky), Metallwerk Plansee, Reutte, 1959.

([2]) R. C. Weast et S. M. Selby, *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co, Cleveland, 1967.

([3]) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, XVI, 1960.

([4]) M. Foëx, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6389.

([5]) M. Foëx, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 137.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue-Meudon, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la résonance magnétique nucléaire du deuton dans le dideutériure de lanthane au-dessus de la température ambiante.* Note (*) de Mme **Hélène Barrère**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des largeurs de raies de résonance du deuton dans la phase LaD_2 des échantillons $LaD_{1,40}$ et $LaD_{1,85}$, montre un rétrécissement des raies qui débute vers 80°C pour les deux échantillons et présente ensuite une allure différente pour les deux compositions étudiées. Les résultats aux températures supérieures à 80°C s'expliquent par un mécanisme de diffusion des atomes de deutérium, qui met en jeu une occupation temporaire des sites octaédriques par le deutérium, qui dépend de la proportion métal/métal deutérié. L'hypothèse de défauts de Frenkel du réseau des atomes de deutérium n'est pas compatible avec les expériences rapportées ici, tandis que l'hypothèse de défauts de Schottky du réseau du lanthane s'accorde avec les observations.

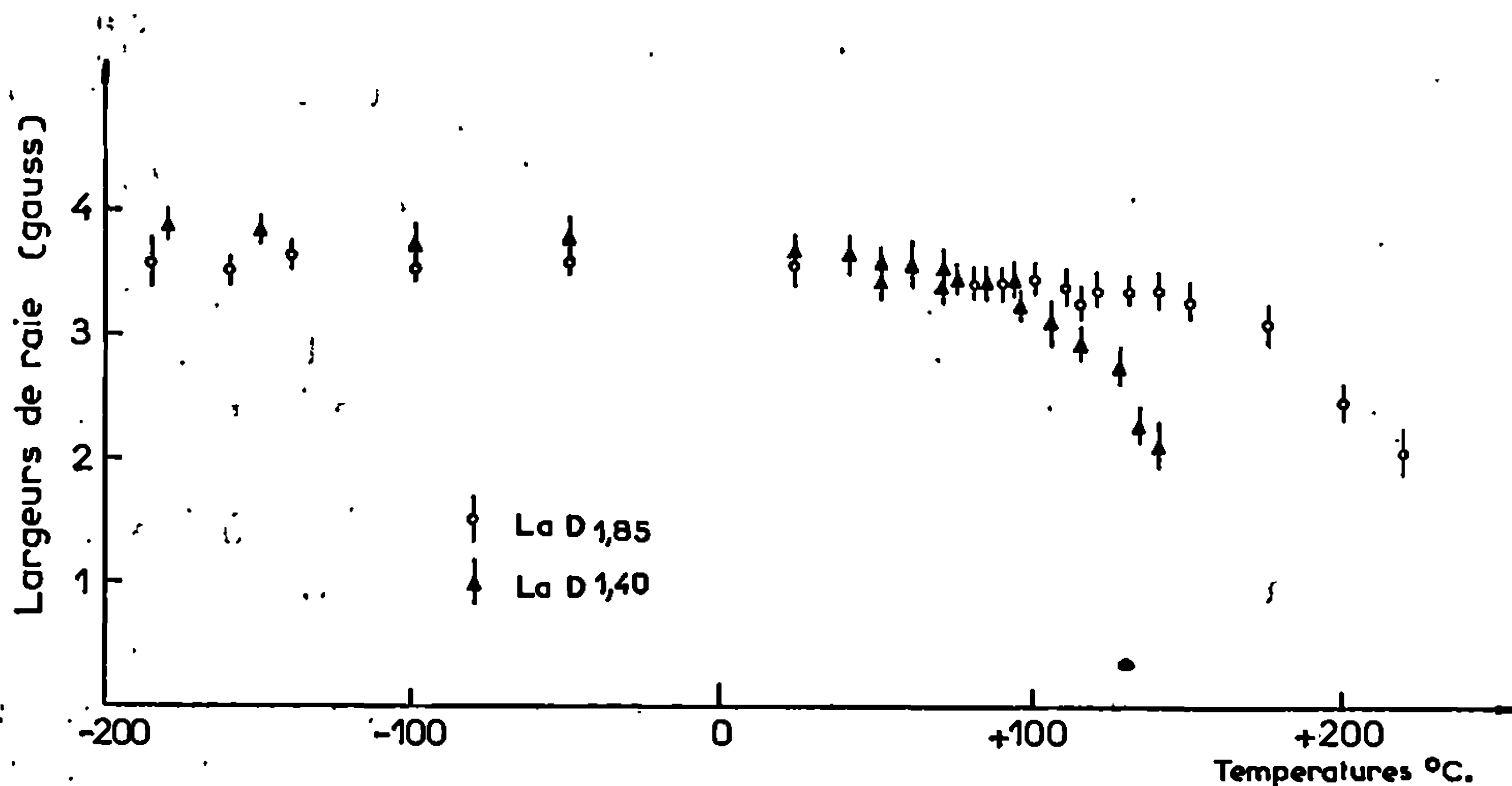
Des Notes antérieures [(1), (2)] traitent essentiellement de la résonance du deuton dans la phase dideutériure de deux échantillons de composition globale $LaD_{1,40}$ et $LaD_{1,85}$, dans le domaine où le réseau des atomes de deutérium est rigide. Cette Note concerne le domaine où il y a diffusion des atomes de deutérium sous l'effet de la température.

La figure montre les largeurs de raies de résonance du deuton dans tout le domaine de températures étudié, qui est limité par le faible rapport signal/bruit aux températures les plus élevées rapportées. Au-dessus de la température ambiante, les erreurs indiquées sont les erreurs quadratiques moyennes sur un nombre d'enregistrements variant de 20 à 25. Pour les deux échantillons la température de début de rétrécissement des raies est voisine de 80°C. Le rétrécissement est relativement rapide pour $LaD_{1,40}$ tandis qu'il présente dans le cas de $LaD_{1,85}$ un palier qui s'étend jusqu'à environ 150°C puis une variation plus lente que pour $LaD_{1,40}$. Le rétrécissement des raies est le résultat du processus de diffusion des atomes D sous l'effet de la température.

Dans le cas du dihydrure de lanthane, D. S. Schreiber et R. M. Cotts (3) supposent que les protons diffusent dans la phase dihydrure par production de défauts de Frenkel, en utilisant les sites octaédriques comme positions interstitielles temporaires. Les recherches poursuivies par J. N. Daou sur la variation thermique de la résistivité des dihydrures et dideutériures de lanthanides, l'ont conduit à postuler l'existence de lacunes (4) au-delà d'un seuil de température caractéristique du système considéré. Dans le cas du dideutériure de lanthane le seuil se situe au voisinage de 80°C (5). J. N. Daou considère que les lacunes d'origine thermique dans les réseaux dihydrure et dideutériure ont pour origine la formation de défauts de Schottky dans le réseau des atomes de lanthane; les sites tétraédriques voisins d'un défaut sont détruits, ce qui provoque le départ des atomes H ou des atomes D.

En présence d'interaction quadrupolaire le rétrécissement dû à la diffusion se trouve plus ou moins masqué, jusqu'à ce que les atomes D diffusent avec des fréquences de « saut » assez élevées pour annuler en moyenne l'interaction quadrupolaire statique. Aux températures étudiées la concentration en atomes de deutérium en migration reste suffisamment faible, pour qu'on puisse considérer que chaque atome en migration est à l'origine d'une dissymétrie et par conséquent d'une interaction quadrupolaire.

L'argon introduit au-dessus des échantillons dans le but d'assurer un bon contact thermique entre les grains favorise l'occupation des sites



Largeurs de raie de résonance du deuton en fonction de la température

octaédriques. Dans le cas de $LaD_{1,40}$ où la proportion de sites tétraédriques disponibles est grande, il peut y avoir migration du deutérium d'un site tétraédrique à un autre appartenant à la masse métallique non deutériée, sans séjour prolongé en positions octaédriques. Dans le cas de $LaD_{1,85}$ où la proportion de métal non deutérié est faible, c'est-à-dire où les sites tétraédriques non occupés sont peu nombreux, les atomes D circulent assez longtemps dans des sites octaédriques avant de rencontrer des sites tétraédriques disponibles. Donc dans le cas de $LaD_{1,85}$ la proportion de sites octaédriques occupés temporairement est plus grande que pour $LaD_{1,40}$ et l'interaction quadrupolaire qui en résulte plus forte, d'où l'élargissement de la raie, qui masque partiellement la diminution de la largeur de raie due à la diffusion des atomes de deutérium, est plus important.

Il faut remarquer que le mécanisme de diffusion par production de défauts de Frenkel dans le réseau d'atomes de deutérium de la phase dideutériure, admis par D. S. Schreiber et R. M. Cotts, impliquerait qu'à une température donnée la concentration en associations lacune tétraédrique et site octaédrique occupé soit constante et donc par unité de volume de la phase LaD_2, égale pour les deux échantillons : ainsi l'interaction

quadrupolaire qui résulterait de cette occupation des sites octaédriques et son effet sur la largeur de raie devraient être les mêmes pour les deux compositions $LaD_{1,40}$ et $LaD_{1,85}$ ce qui est infirmé par l'expérience.

L'hypothèse de J. N. Daou est au contraire compatible avec le mécanisme de diffusion avancé ici. Un argument supplémentaire est fourni par le fait que la température de début de rétrécissement des raies, indice d'un certain degré de mobilité des atomes D, est en bon accord avec le seuil d'apparition des défauts thermiques du réseau des atomes de lanthane mis en évidence par cet auteur.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) H. Barrère, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1731.
(2) H. Barrère, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 754.
(3) D. S. Schreiber et R. M. Cotts, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 1118.
(4) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3791 et *Thèse*, Paris, 1962.
(5) J. N. Daou, Communication privée.

(*C. N. R. S.*,
Équipe de Recherche de Physicochimie isotopique,
Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul théorique des indices pour les vibrations circulaires se propageant dans un cristal-liquide cholestérique et comparaison avec l'expérience.* Note (*) de MM. **Pierre Chatelain** et **Jean-Claude Martin**, présentée par M. Jean Wyart.

La théorie de Mauguin-de Vriès permet de calculer les indices du milieu cholestérique pour les deux vibrations circulaires qui s'y propagent. Ces deux indices ayant été mesurés, la comparaison des indices théoriques et expérimentaux conduit à une vérification quantitative satisfaisante de la théorie.

En supposant les cristaux-liquides cholestériques constitués par un empilement hélicoïdal de lamelles biréfringentes, de Vriès [1] a donné une théorie du pouvoir rotatoire présenté par ces milieux dans la direction de l'axe d'isotropie, en ne faisant intervenir que les indices principaux n_1 et n_2 du feuillet élémentaire et le pas P de l'empilement. Il est conduit à écrire les équations de propagation de la lumière par rapport à des axes solidaires des lamelles (axes tournants) et non par rapport à des axes fixes; et il conclut à l'existence de deux vibrations circulaires droite et gauche, se propageant avec des pseudo-indices m_1 et m_2 par rapport aux axes tournants, tels que

$$(1) \qquad m_1 = \sqrt{\varepsilon\left(1+\lambda'^2-\sqrt{4\lambda'^2+\alpha^2}\right)}, \qquad m_2 = \sqrt{\varepsilon\left(1+\lambda'^2+\sqrt{4\lambda'^2+\alpha^2}\right)},$$

où

$$\varepsilon = \frac{n_1^2+n_2^2}{2}, \qquad \alpha = \frac{n_2^2-n_1^2}{2\varepsilon}, \qquad \lambda' = \frac{\lambda}{P\sqrt{\varepsilon}}.$$

Il est possible de déduire à partir de ces pseudo-indices, les indices vrais n_d et n_g par rapport aux axes fixes. Pour cela, on écrit les équations de propagation d'une vibration circulaire par rapport aux axes fixes et l'on effectue le changement d'axe, ce qui conduit aux équations de cette vibration par rapport aux axes tournants, mais en fonction de n_d ou n_g. En identifiant ces équations à celles données par de Vriès, on obtient les expressions de n_d et n_g en fonction de m_1 et m_2. En particulier, pour un cristal-liquide cholestérique lévogyre dans le domaine de longueur d'onde où $\lambda' < 1$, on a

$$(2) \qquad n_g = m_1 + \frac{\lambda}{P}, \qquad n_d = m_2 - \frac{\lambda}{P}.$$

Vérification de la théorie. — Nous avons montré dans une précédente Note [2] qu'il était possible de repérer les deux vibrations circulaires au

moyen d'un prisme de cristal-liquide, et nous avons pu mesurer les deux indices n_d et n_g pour un mélange de benzoate de cholestérol et de *p*-azoxyanisole, titrant en poids 5/100 en benzoate de cholestérol. Notons que ce mélange est lévogyre pour $\lambda' < I$, domaine où nous avons effectué nos mesures.

Les indices n_d et n_g ont été calculés (tableau I) tels qu'ils sont donnés par les formules (2), pour diverses températures et longueurs d'onde, en admettant que les indices n_1 et n_2 sont égaux en première approximation aux indices principaux du *p*-azoxyanisole pur, et en prenant comme valeurs du pas, celles mesurées par P. Chatelain et M. Brunet [3]; m_1 et m_2 étant calculés à l'aide des relations exactes (1) et non par les développements limités utilisés par de Vriès, la biréfringence du feuillet élémentaire étant ici très forte [4].

TABLEAU.

Indices théoriques.

	λ (Å).....	6 438.	5 890.	5 461.	5 086.	4 916.	4 800.
130°	n_d........	1,699	1,717	1,746	1,782	1,806	1,825
	n_g........	1,645	1,655	1,669	1,685	1,695	1,703
125°	n_d........	1,712	1,732	1,763	1,801	1,826	1,847
	n_g........	1,645	1,654	1,667	1,683	1,692	1,700
120°	n_d........	1,721	1,744	1,775	1,815	1,842	1,864
	n_g........	1,645	1,654	1,667	1,681	1,691	1,698
115°	n_d........	1,730	1,754	1,786	1,827	1,855	1,877
	n_g........	1,646	1,655	1,667	1,681	1,690	1,697
110°	n_d........	1,738	1,763	1,798	1,839	1,867	1,889
	n_g........	1,648	1,656	1,668	1,681	1,689	1,696
105°	n_d........	1,746	1,771	1,806	1,849	1,877	1,900
	n_g........	1,649	1,657	1,669	1,681	1,689	1,696

L'accord entre les indices n_d et n_g calculés, et les indices mesurés [2] est en général très satisfaisant, les écarts relatifs variant de 1,7 à 0,5 % pour n_d et de 0,8 à 0,3 % pour n_g, les valeurs calculées étant systématiquement un peu trop fortes. Il faut souligner que la théorie, comme l'expérience [2], montre que n_g est pratiquement indépendant de la température et varie peu avec la longueur d'onde alors que n_d varie beaucoup en fonction de ces mêmes paramètres.

Étant donné que le pouvoir rotatoire spécifique ρ est proportionnel à la biréfringence circulaire $(n_d - n_g)$, les écarts relatifs entre les valeurs de ρ calculées et les valeurs mesurées seront nettement supérieurs aux écarts constatés sur les indices, le calcul montre qu'ils sont compris entre 25 et 10 % [3].

En conclusion, la théorie de de Vriès se vérifie bien pour le mélange étudié, les faibles écarts entre les indices n_d et n_g calculés et mesurés pouvant

être attribués, en partie, au fait que la valeur des indices (n_1 et n_2) du feuillet élémentaire est inférieure aux indices n_e et n_0 du *p*-azoxyanisole pur, le benzoate de cholestérol ayant très probablement des indices plus petits et surtout une biréfringence plus faible.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) H. L. DE VRIÈS, *Acta Crist.*, 4, 1951, p. 219.

(2) P. CHATELAIN et J.-C. MARTIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 758.

(3) P. CHATELAIN et M. BRUNET-GERMAIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 205.

(4) R. CANO et J.-C. MARTIN, A paraître dans *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.* en 1969.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie*
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier,*
Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nature des produits formés lors de l'hydrolyse du diborane au contact d'une alumine* γ. Note (*) de MM. **Jean Bandiera, Claude Naccache** et **Michel-Vital Mathieu**, transmise par M. Marcel Prettre.

Spectrométrie infrarouge et spectrométrie de masse ont permis d'identifier les produits de la réaction du diborane avec une alumine γ et par là de préciser le mécanisme de la réaction secondaire qui, dans certaines conditions, se manifeste en même temps que l'hydrolyse du diborane par les groupes hydroxyles superficiels du solide. Les résultats obtenus s'expliquent par la formation à partir d'ions O^{2-} superficiels faiblement coordinés de polyboranes linéaires.

Dans une Note précédente, B. Imelik, M. Prettre et deux d'entre-nous ([1]) ont montré que, dans certaines conditions expérimentales, à la réaction d'hydrolyse du diborane par l'eau superficielle de constitution d'une silice-alumine se superpose une réaction secondaire entraînant une libération supplémentaire d'hydrogène. L'importance de cette réaction secondaire dépend de la pression du diborane et de la température ainsi que de la composition chimique superficielle du solide, composition qui varie avec la température d'un traitement thermique préalable.

Les travaux résumés dans la présente Note ont eu pour but de préciser, à l'aide des spectrométries de masse et infrarouge, la structure des produits engendrés par la réaction secondaire et par l'hydrolyse du diborane sur une alumine γ. Ce composé présente sur les silices et silices-alumines un double avantage. Les pastilles faciles à obtenir, diffusent peu le rayonnement infrarouge, ce qui permet d'enregistrer les spectres *in situ*, en évitant tout contact avec l'air dont l'humidité perturbe inévitablement les évolutions étudiées. D'autre part, un traitement préalable pendant 24 h sous vide à 800°C (alumine 800) fournit un solide de surface totalement anhydre alors que le même traitement à 200°C (alumine 200) donne une surface riche en groupes OH [([2]), ([3])].

Au cours de l'action du diborane sur l'alumine 200, la vitesse de dégagement de l'hydrogène décroît d'abord pour devenir constante après 24 h, tandis que pour l'alumine 800, elle est pratiquement constante dès le début de la réaction. Par conséquent, comme pour les silices-alumines ([1]), l'hydrolyse est terminée en 24 h et la réaction secondaire seule présente avec l'alumine 800 se poursuit à vitesse constante. Simultanément, avec l'alumine 800, le rapport R du volume d'hydrogène dégagé au volume de diborane consommé, initialement inférieur à 1, croît rapidement jusqu'à 2, alors qu'il reste toujours voisin de 2 durant la réaction avec l'alumine 200 (*fig.* 1).

L'analyse par spectrométrie de masse des gaz produits par la décomposition thermique à 60°C du diborane ayant réagi 1 h avec une alumine 800 conduit à du tétra- et pentaborane; après 24 h de réaction, la même analyse met en évidence principalement de l'hydrogène. Par contre, avec l'alumine 200, quel que soit le temps de réaction, la phase gazeuse ne contient que des traces de penta- et tétraborane, de l'hydrogène, et son spectre de masse est voisin de celui du diborane.

Les spectres infrarouges des composés formés sur la surface sont naturellement différents suivant la température du traitement préalable. Pour l'alumine 200, le spectre présente une bande large vers 2 560 cm^{-1} avec

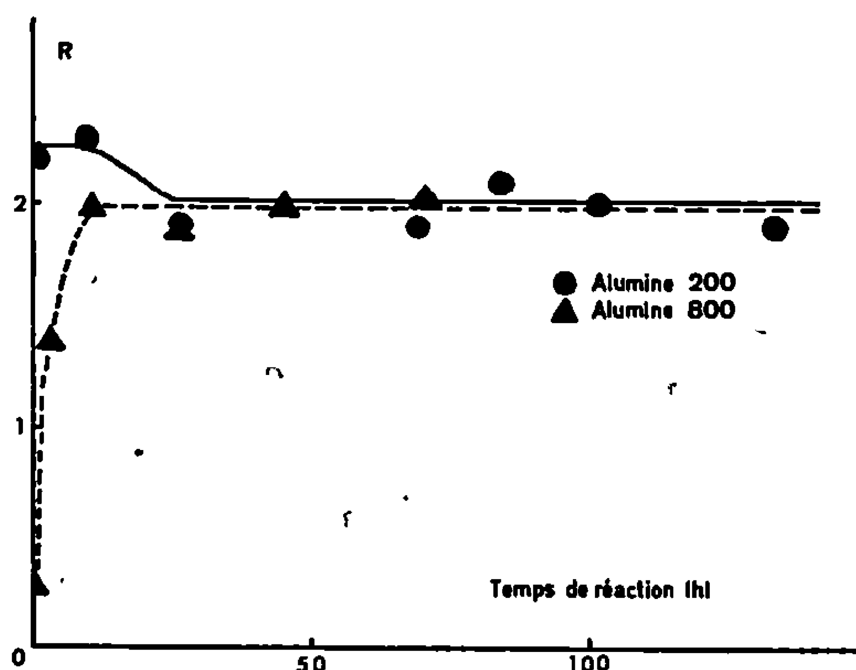


Fig. 1.

un épaulement à 2 530 cm^{-1} (*fig.* 2). Ces deux bandes seraient dues respectivement aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique de la liaison B—H de groupes BH_2, par analogie avec les vibrations correspondantes ν_8 (2 615 cm^{-1}) et ν_{16} (2 520 cm^{-1}) du diborane gazeux [4]. En accord avec le mécanisme proposé par Imelik et coll. pour l'hydrolyse du diborane par les gels de silice [5], au contact de l'alumine 200, la molécule de diborane serait scindée en deux groupes BH_3 qui, réagissant avec les hydroxyles superficiels, conduiraient à la formation de groupes OBH_2 et dégagement d'une molécule d'hydrogène par BH_3.

Le spectre de l'alumine 800 présente deux bandes d'absorption, l'une centrée vers 2 500 cm^{-1} et l'autre, large, vers 2 200 cm^{-1} (*fig.* 2). La première bande est plus étroite et déplacée d'environ 50 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à celle observée sur l'alumine 200. Elle peut être attribuée à la vibration de valence de liaison B—H en légère interaction. Les vibrations symétrique et antisymétrique n'étant plus discernables, on pourrait même admettre l'existence de groupes BH. La deuxième bande est due aux bandes de déformation du pont hydrogène B—H...B. Les bandes correspondantes du diborane gazeux sont situées à 2104 cm^{-1}

pour ν_2 et 1915 cm^{-1} pour ν_{13}; dans notre cas, les fréquences sont plus élevées par suite d'une moins grande liberté de vibration.

Compte tenu des spectres de masse et d'absorption infrarouge, il semblerait que la réaction secondaire conduise à la formation de polyborane linéaire. Pour l'alumine 800, au début de la réaction, le rapport R est inférieur à l'unité, car la molécule de diborane s'adsorberait en se dissociant en deux groupes BH_3 coordinées à deux ions O^{2-} superficiels voisins pour donner $O-BH_3$ (R = 0). Ces complexes induiraient la croissance de chaînes avec formation de liaisons B—B par élimination de deux molécules d'hydrogène entre deux groupes BH_3 ou BH_2 terminaux et une

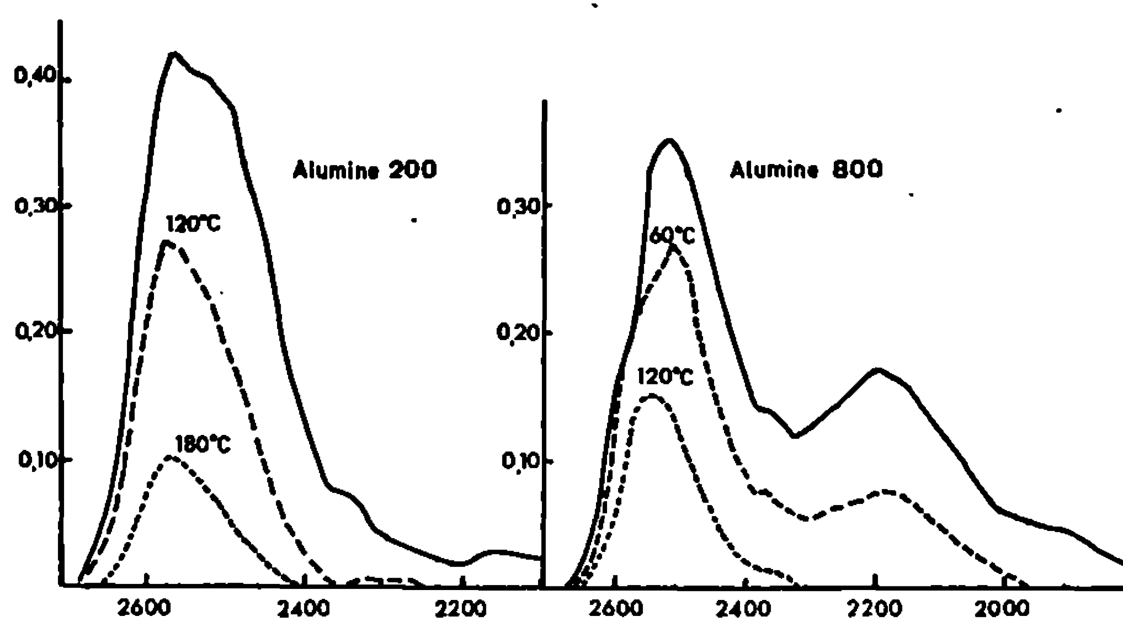
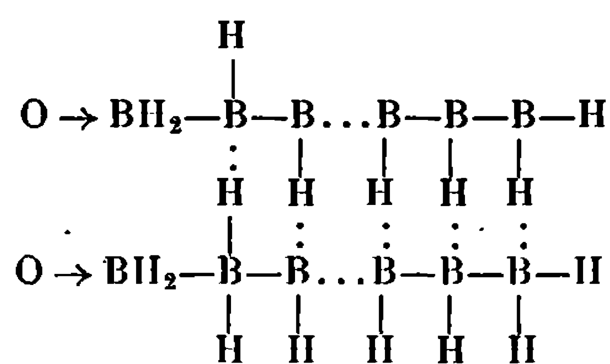


Fig. 2.

molécule de diborane (R = 2). On aboutirait ainsi à deux chaînes parallèles de —BH— reliées par quelques ponts hydrogène comme dans le schéma.



Au début de la polymérisation, un traitement thermique décompose les composés superficiels en tétra- et pentaborane alors qu'avec un degré de polymérisation élevé, il se produit essentiellement un dégagement d'hydrogène.

Le spectre d'absorption infrarouge de ces polyboranes linéaires présenterait alors une bande de liaison B—H et une bande de pontage hydrogène, la vibration ν_2 pouvant même devenir active en infrarouge par suite de l'existence d'un seul pont hydrogène entre deux atomes de bore. Naturellement du fait des chaînes de bore, la vibration est considérablement gênée par rapport au diborane gazeux ce qui entraîne l'augmentation de fréquence de 100 cm^{-1} pour la vibration ν_2. La distance entre deux atomes d'oxygène

voisins de l'alumine étant comprise entre 2,6 et 2,8 Å, la liaison B—H...B est linéaire et non plus gauche comme pour le diborane où la distance moyenne B—H est de 1,39 Å. Ce pont hydrogène moins stable est facilement décomposé par élévation de température; c'est effectivement la bande à 2 200 cm^{-1} qui disparaît le plus vite lors du chauffage sous vide à 60 puis 120°C (*fig.* 2).

La réaction secondaire de polymérisation est beaucoup plus importante avec les alumines qu'avec les catalyseurs silice-alumine, et très faible avec les gels de silice. Les sites initiaux seraient des atomes d'oxygène faiblement coordinés, caractéristiques du réseau cristallin des alumines. Or, les alumines de transition ont une structure spinelle et les sites de polymérisation pourraient être les ions oxygène superficiels appartenant aux sites octaédriques ne comportant pas d'atomes d'aluminium. Comme il est difficile d'envisager de tels sites pour les silices, ces dernières, avec une structure sans défaut, ne pourraient donner de réaction secondaire.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) J. Bandiera, C. Naccache, B. Imelik et M. Prettre, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 828.
(2) G. Wicker, *Thèse*, Lyon, 1966.
(3) J. Basset, M. V. Mathieu et M. Prettre, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 945.
(4) R. C. Lord et E. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 62, 1958, p. 1168.
(5) C. Naccache, J. François-Rossetti et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 404.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre*-1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des conditions de broyage sur la texture d'un mélange d'oxyde cobalteux et d'anhydride tungstique.* Note (*) de
MM. **Vincent Perrichon**, **Pierre Turlier**, Mmes **Christiane Leclercq** et **Gisèle Dalmai-Imelik**, transmise par M. Marcel Prettre.

La texture du mélange des oxydes CoO et WO_3 en cours de broyage est étudiée par microscopie et diffraction électroniques. Le contact entre les réactifs est amélioré en augmentant la durée de l'opération. Un « broyeur à boulets » conduit uniquement à une bonne répartition entre les constituants. Un broyeur rotatif type « pulvérisette » assure un contact intergranulaire étroit, l'oxyde WO_3 enrobant l'oxyde CoO.

La cinétique de synthèse en phase solide d'un mélange de deux oxydes dépend de la texture de ces solides ainsi que de leur surface de contact [(1), (2)]. L'importance de cette surface de contact peut être déduite de mesures cinétiques mais il nous a semblé intéressant d'observer directement par microscopie et diffraction électroniques l'évolution au cours du temps d'un mélange soumis à un broyage prolongé. Nous avons pu, par cette technique, comparer les effets de deux types de broyeur sur la surface de contact entre les deux oxydes et sur l'homogénéité des poudres obtenues.

Nous avons étudié le mélange de l'oxyde cobalteux CoO avec l'anhydride tungstique WO_3 qui ne se combinent qu'à des températures supérieures à 425°C, sous atmosphère inerte, en donnant directement naissance au tungstate de cobalt $CoWO_4$.

La préparation d'un oxyde de cobalt CoO pur et de grande surface spécifique est difficile car, en présence d'oxygène, il se transforme facilement en oxyde salin Co_3O_4. En décomposant sous argon le carbonate de cobalt $CoCO_3$ à 400 et 480°C, deux échantillons ont été préparés dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau I.

Tableau I.

N° oxyde.	Température de préparation. (°C).	% CoO.	% Co_3O_4.	% impuretés autres que Co_3O_4.	Surface spécifique. (m^2/g).
I........	480	97,2	1,4	1,4	1,7
II.......	400	96,6	1,7	1,7	7

Les surfaces spécifiques ont été déterminées gravimétriquement par adsorption de krypton à la température d'ébullition de l'azote liquide, selon la méthode B. E. T.

L'anhydride tungstique WO_3 est un produit commercial de pureté 99,4% et de surface spécifique 11 m^2/g.

Deux mélanges notés I et II, contenant des quantités stœchiométriques de cobalt et de tungstène ont été préparés à partir des échantillons I (cliché *a*) et II (cliché *e*) d'oxyde cobalteux et de l'anhydride WO_3 (cliché *c*).

Un broyeur rotatif en agate du type « pulvérisette » dont l'efficacité a été soulignée par Naeser et Scholz ([3]) a été employé pour le mélange I. L'opération s'effectue à sec avec plusieurs arrêts pour éviter un échauffement excessif du mortier qui risquerait de provoquer une oxydation de l'oxyde CoO. Les prises d'essais ont été faites au bout de 1, 3, 8 et 20 h de broyage.

Le mélange II a été préparé dans un broyeur à boulets par malaxage de la pâte obtenue par addition d'éther aux poudres. Cette addition a pour effet d'accroître l'efficacité du broyage sans qu'il y ait réaction entre les oxydes et le liquide. Ce dernier est ensuite facilement évaporé sous vide. La vitesse de rotation du broyeur est choisie de façon à ce que les billes ne soient pas collées aux parois par la force centrifuge mais retombent au contraire les unes sur les autres. La durée du broyage est de 20 h.

Les échantillons pour l'observation au microscope électronique ont été préparés par dispersion dans l'eau à l'aide d'ultrasons. Une goutte de la suspension obtenue est disposée sur un support collodion-carbone. Pour l'observation en diffraction électronique par réflexion, nous avons pastillé les mélanges d'oxydes sous une pression de 800 kg/cm^2.

1° *Influence du temps de broyage* (mélange I, broyeur « pulvérisette »). — L'oxyde CoO initial se présente sous la forme de gros grains assez homodispersés (cliché *a*). La taille moyenne des particules est compatible avec les mesures de surface spécifique. L'oxyde de tungstène est constitué de feuillets bien cristallisés (cliché *c*).

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Cliché *a* : Oxyde de cobalt CoO_I obtenu par décomposition du carbonate $CoCO_3$ à 480°C (G × 30 000).

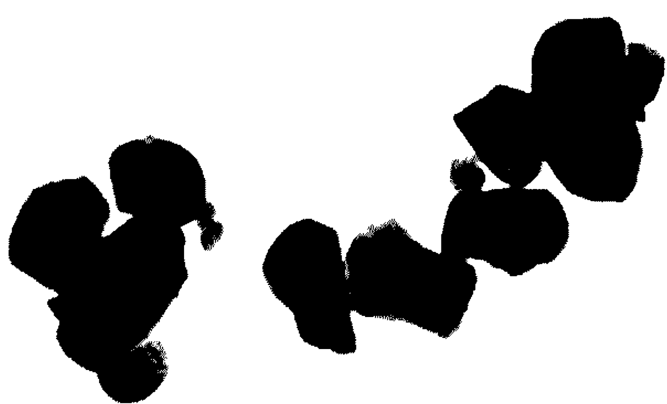
» *b* : Mélange I ($CoO_I + WO_3$) au bout de 3 h dans le broyeur « pulvérisette » (G × 30 000).

» *c* : Anhydride tungstique WO_3 (G × 30 000).

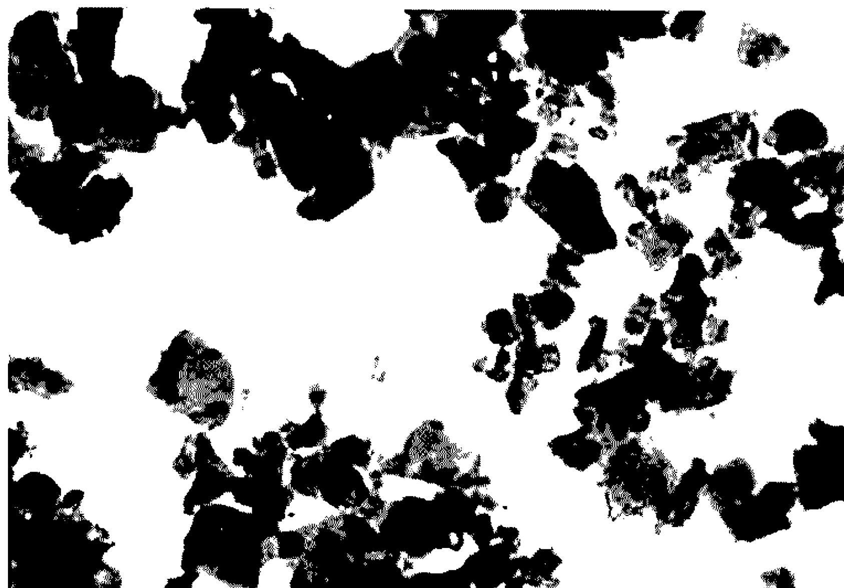
» *d* : Mélange I au bout de 20 h dans le broyeur « pulvérisette » (G × 30 000).

» *e* : Oxyde de cobalt CoO_{II} obtenu par décomposition du carbonate $CoCO_3$ à 400°C (G × 30 000).

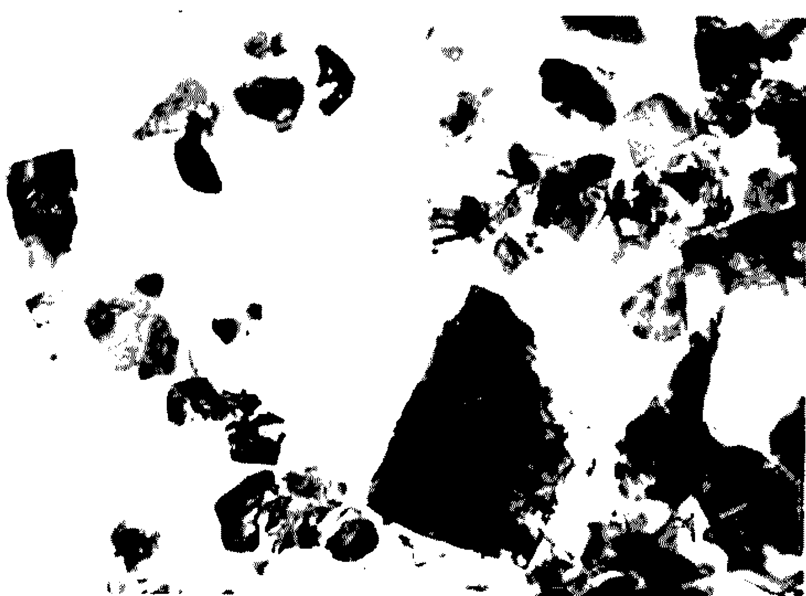
» *f* : Mélange II (CoO_{II} et WO_3) au bout de 20 h dans le broyeur à boulets (G × 30 000).



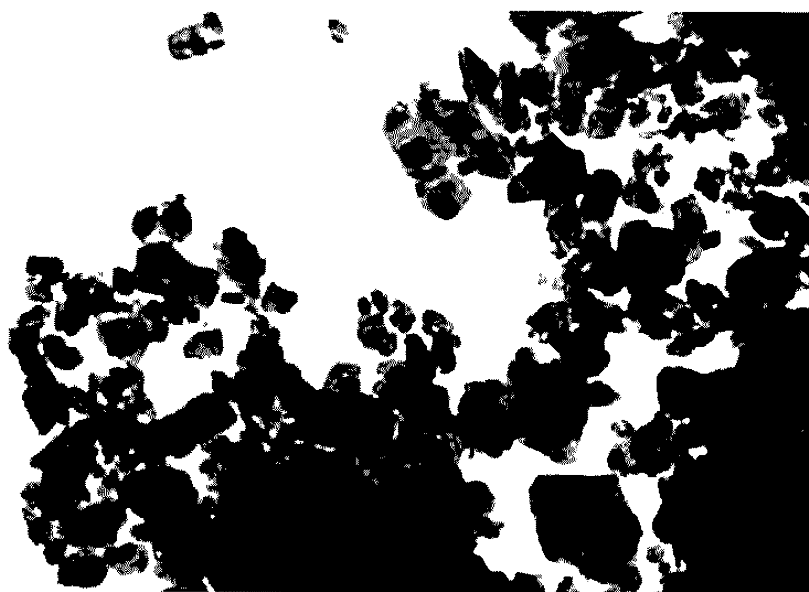
a.



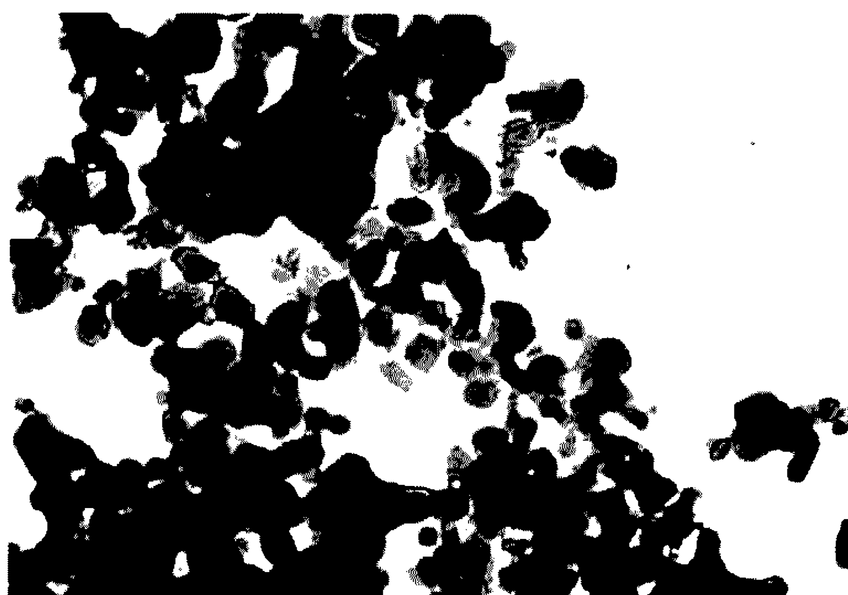
b.



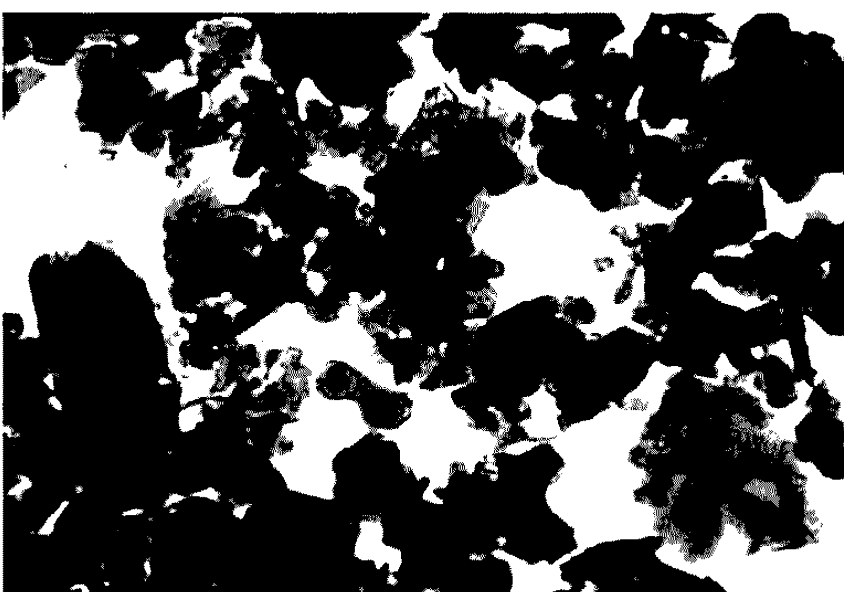
c.



d.



e.



f.

Au bout de 1 h de broyage la fragmentation des grains de CoO est très importante alors que les feuillets de WO_3 commencent seulement à se casser. Ceci apparaît plus nettement au bout de 3 h de broyage (cliché *b*). Il semble que certains grains de CoO ont tendance à s'incruster dans les feuillets de WO_3 et qu'un contact intergranulaire s'établit. Plus le broyage se prolonge plus l'homogénéité des particules s'améliore, bien que leur taille ne diminue que faiblement, et plus la surface de contact grandit (*voir* cliché *d*, la photographie obtenue après un broyage de 20 h).

Nous avons effectué une étude complémentaire par diffraction d'électrons par réflexion, ces électrons étant accélérés sous 50 et 100 kV. Nous avons constaté que le diagramme obtenu pour une tension d'accélération de 50 kV sur un mélange I broyé 1 h correspond à WO_3. Toutefois, lorsque la tension d'accélération est de 100 kV, apparaît faiblement une raie correspondant à CoO. Par contre, lorsque le mélange a été broyé 20 h, les diagrammes de diffraction électronique par réflexion, obtenus aussi bien avec une accélération de 50 kV que de 100 kV, correspondent uniquement à WO_3 (tableau II).

TABLEAU II.

Distances correspondant aux raies obtenues en diffraction par réflexion sur les différents produits et mélanges.

$CoO_{I\ et\ II}$ (50 et 100 kV).	WO_3 (50 et 100 kV).	Mélange I (1 h) (50 kV).	Mélange I (1 h) (100 kV).	Mélange I (20 h). (50 et 100 kV).	Mélange II (20 h) (50 et 100 kV)
–	3,7 (F.)	3,7 (F.)	3,7 (F.)	3,7 (F.)	3,7 (F.)
–	3,34 (f.)	3,34 (f.)	3,34 (f.)	3,34 (t. f.)	–
–	3,11 (m.)	3,11 (m.)	3,11 (m.)	3,11 (m.)	3,11 (f.)
–	2,62 (F.)	2,62 (F.)	2,62 (F.)	2,62 (F.)	2,62 (F.)
2,46 (F.) (*)	–	–	2,46 (t. f.)	–	2,46 (f.)
–	2,16 (m.)	2,16 (m. d. l.)	2,16 (m. d. l.)	2,16 (f.)	–
2,13 (F.)	–	–	2,13 (m. d. l.)	–	2,13 (m.)
–	2,02 (m.)	2,02 (m.)	2,02 (m.)	2,02 (f.)	2,02 (f.)

(*) F. : forte; m. : moyenne; f. : faible; t. f. : très faible; d. : diffuse; l. : large.

Les feuillets de WO_3 enroberaient donc les grains de CoO au cours du broyage et créeraient ainsi une grande surface de contact.

2° *Influence du mode de broyage.* — Les clichés *d* et *f* permettent la comparaison des mélanges I et II broyés pendant 20 h selon deux techniques différentes. La différence d'efficacité est nette. Dans le cas du broyeur à boulets, le contact entre les deux solides reste médiocre. On retrouve sur les clichés de microscopie électronique l'aspect des deux constituants initiaux, ce que confirment les diagrammes de diffraction électronique par réflexion de la surface d'une pastille du mélange II broyé 20 h (tableau II). On n'a donc pas comme dans le cas du mélange I enrobage des grains de CoO par WO_3.

En conclusion, le mélange effectué dans un broyeur à boulets conduit à une bonne répartition entre les constituants mais sans surface de contact importante, alors que le mélange effectué dans un broyeur rotatif type « pulvérisette » assure un contact intergranulaire étroit, l'oxyde de tungstène enrobant l'oxyde de cobalt.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) P. Turlier, L. Eyraud, C. Eyraud et M. Prettre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 422.

(2) V. Perrichon, H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 941.

(3) G. Naeser et W. Scholz, *Chem. Ber.*, 39, 1962, p. 280.

(*C. N. R. S., Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, boulevard du Onze-Novembre-1918, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉE. — *Variation de l'enthalpie partielle limite de l'or dans l'étain dans l'intervalle de température* 655-1008°K. Note (*) de Mme CATHERINE CHATILLON-COLINET, MM. JEAN-CLAUDE MATHIEU, PIERRE DESRÉ et ÉTIENNE BONNIER, présentée par M. Georges Chaudron.

La chaleur de dissolution de l'or dans l'étain a été déterminée à 655, 704, 756, 856, 957 et 1008°K. Contrairement à la plupart des alliages, le système Au-Sn présente une variation très sensible de cette grandeur avec la température (— 5130 cal à 655°K; — 4 270 cal à 1008°K).

Les résultats présentés sont obtenus selon la méthode et avec le calorimètre précédemment décrits ([1]). Le bain solvant est constitué de 2 at-g d'étain de pureté 99,97 % ([2]). Les dissolutions de l'or (99,99 %) sont effectuées sous une pression de 10^{-6} torr. Les étalonnages de l'appareil sont réalisés par additions successives au bain fondu de masses connues d'étain dont la variation d'enthalpie est déduite de la compilation de Hultgren et coll. ([3]).

TABLEAU I.

T = 655°K.

$x_{Au}\,10^3$	0,304	0,976	1,725	2,480	3,321	4,271	5,346	6,608	7,690
$-\Delta\overline{H}_{((Au))}$ kcal...	8,05	8,02	7,99	8,00	7,97	7,95	7,89	7,96	8,06

T = 704°K.

$x_{Au}\,10^3$	0,532	1,808	3,064	4,325	5,547	6,652	8,066	9,388
$-\Delta\overline{H}_{((Au))}$ kcal...	7,81	7,79	7,83	7,79	7,81	7,81	7,78	7,79

T = 756°K.

$x_{Au}\,10^3$	0,443	1,378	2,429	3,638	5,017	6,536	8,056	9,520
$-\Delta\overline{H}_{((Au))}$ kcal...	7,67	7,63	7,71	7,73	7,70	7,67	7,64	7,69

T = 856°K.

$x_{Au}\,10^3$	0,832	2,407	4,121	5,917	10,818	12,503	14,460
$-\Delta\overline{H}_{((Au))}$ kcal...	7,49	7,46	7,43	7,40	7,35	7,40	7,38

T = 957°K.

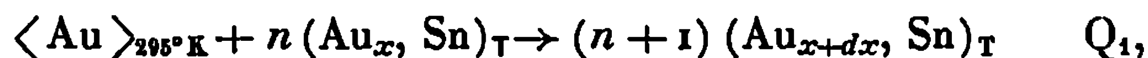
$x_{Au}\,10^3$	0,572	1,775	3,061	4,430	5,830	7,270	8,880	10,570	12,130
$-\Delta\overline{H}_{((Au))}$ kcal...	7,36	7,34	7,32	7,33	7,38	7,29	7,29	7,34	7,32

T = 1008°K.

$x_{Au}\,10^3$	0,415	1,382	2,442	3,409	4,321	5,318	6,286	7,285	8,256
$-\Delta\overline{H}_{((Au))}$ kcal...	7,26	7,32	7,27	7,24	7,30	7,28	7,30	7,28	7,31

L'étude de la dissolution de l'or a été effectuée successivement à 655, 704, 756, 856, 957 et 1008°K; à ces températures la dissolution de l'or est très rapide.

Les effets thermiques mesurés, rapportés à 1 at-g de soluté, correspondent aux réactions :



$$\langle \mathrm{Au} \rangle_{295^\circ\mathrm{K}} + n\,(\mathrm{Au}_x,\ \mathrm{Sn})_\mathrm{T} \to (n+1)\,(\mathrm{Au}_{x+dx},\ \mathrm{Sn})_\mathrm{T} \qquad Q_1,$$

où la fraction atomique x de l'or varie de 0 à 0,013. La variation dx étant

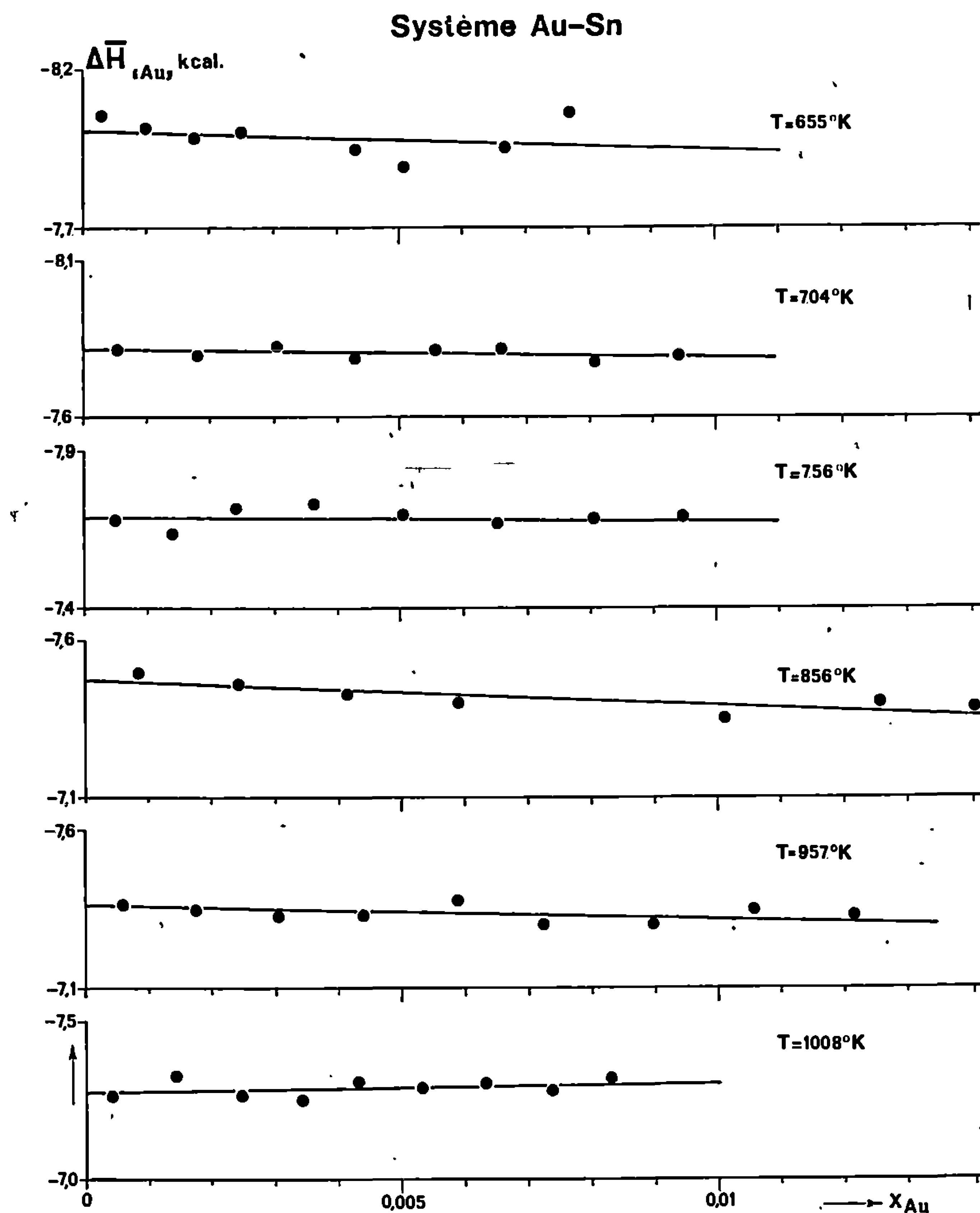


Fig. 1.

suffisamment faible, Q_1 est assimilée à l'enthalpie partielle de l'or référée à l'état solide (295°K) et pour la concentration $x + (dx/2)$. On peut déduire de cette grandeur, soit la chaleur de dissolution de l'or dans l'alliage (Au, Sn), notée $\Delta\overline{H}_{\langle Au \rangle} = \overline{H}_{((Au))} - H_{\langle Au \rangle}$, soit l'enthalpie partielle de l'or, $\Delta\overline{H}_{((Au))} = \overline{H}_{((Au))} - H_{(Au)}$, en prenant comme référence l'or liquide sous refroidi à la température T. Les valeurs de l'enthalpie de l'or solide et de

l'or liquide sous refroidi sont issues de la compilation de R. Hultgren et coll. ([3]). Les résultats obtenus sont portés dans le tableau I.

Comme le montre la figure 1, pour le domaine de concentration étudié, l'enthalpie partielle de l'or $\Delta\overline{H}_{((Au))}$ peut être représentée avec une dispersion maximale de 1,25 % par une droite et ce, quelle que soit la température.

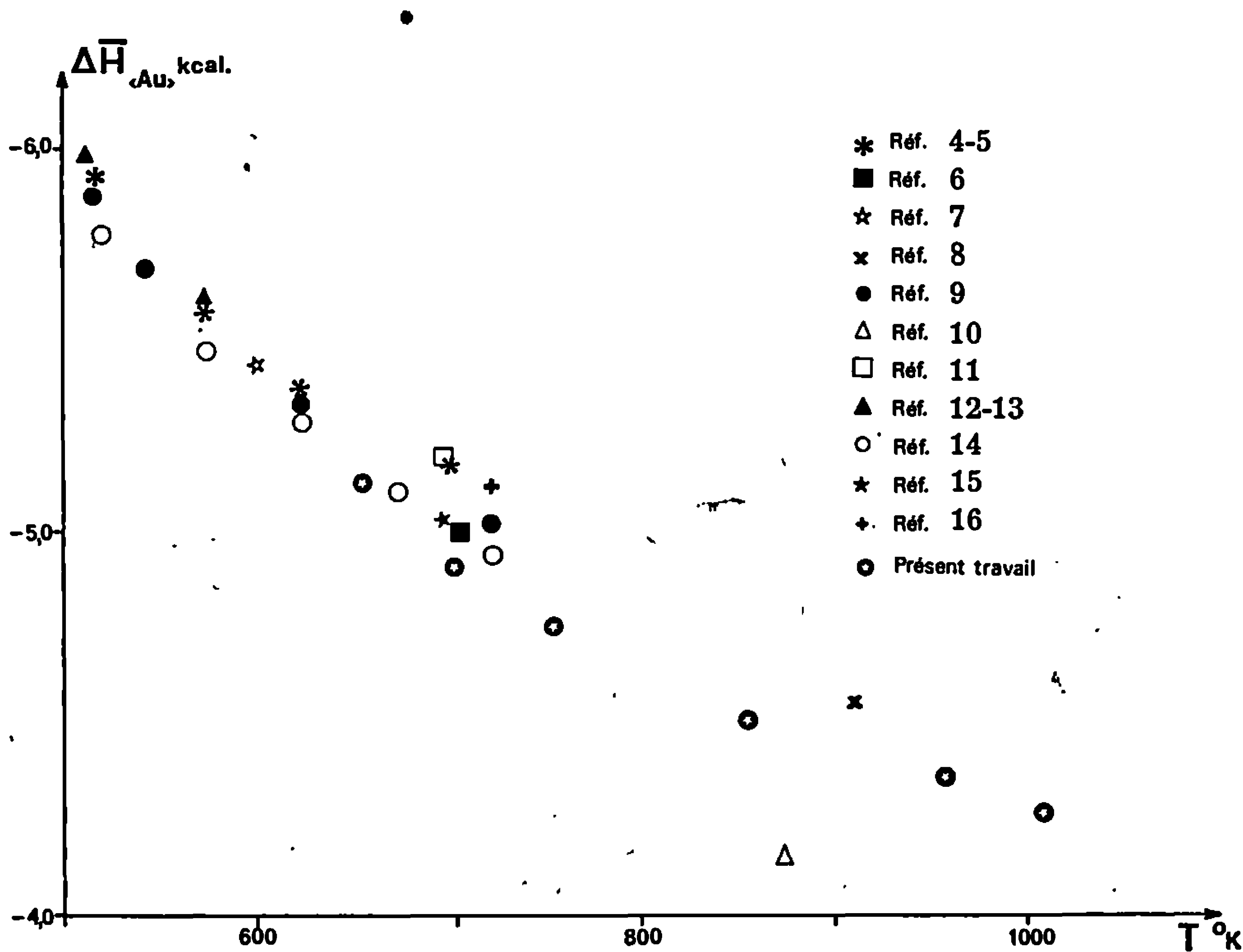


Fig. 2.

Aussi est-il possible d'effectuer un développement de l'enthalpie partielle limité au 1er ordre,

$$\Delta\overline{H}_{((Au))} = \Delta\overline{H}^{\infty}_{((An))} + \left(\frac{\partial\,\Delta\overline{H}_{((Au))}}{\partial x_{Au}}\right)_{x_{Au}=0} x_{Au} = \Delta\overline{H}^{\infty}_{((Au))} + \eta^{Au}_{Au} x_{Au}.$$

Ces coefficients, obtenus par régression linéaire, ainsi que la chaleur limite de dissolution de l'or, $\Delta\overline{H}^{\infty}_{\langle Au\rangle}$, sont rassemblés dans le tableau II.

Les valeurs expérimentales de la chaleur limite de dissolution sont rassemblées sur la figure 2. Si le domaine de température compris entre 510 et 723°K a fait l'objet de nombreuses études, celui des températures supérieures ne comporte que deux déterminations rela-

TABLEAU II.

T (°K)...	655.	704.	756.	856.	957.	1 008.
$-\Delta\overline{H}^{\infty}_{((Au))}$ kcal......	8,01	7,81	7,69	7,48	7,35	7,27
$-\Delta\overline{H}^{\infty}_{\langle Au\rangle}$ kcal.......	5,13	4,91	4,76	4,51	4,36	4,27
η^{Au}_{Au} kcal	5,57	2,65	0,85	7,91	2,81	—3,34

tivement dispersées [([10]), ([8])] qui rendent délicates une extrapolation à température élevée.

Compte tenu de la dispersion propre de nos résultats, les valeurs obtenues à 655 et à 704°K sont en accord satisfaisant avec celles proposées à des températures voisines par A. K. Jena et coll. ([14]), R. L. Orr ([6]) et J. B. Darby ([15]). Ces auteurs, comme nous, ont utilisé pour leurs étalonnages les données sélectionnées par R. Hultgren ([3]). L'enthalpie de l'étain prise d'après la compilation de K. K. Kelley ([17]) conduit à une valeur de $\Delta\overline{H}^{\infty}_{\langle Au \rangle}$ inférieure de 80 cal à 655°K, en bon accord avec le résultat proposé par O. J. Kleppa ([9]) après correction ([3]).

Comme le montre la figure 2 nos mesures permettent de préciser dans le domaine des hautes températures la variation de la chaleur de dissolution de l'or dans l'étain. En particulier, contrairement à ce qui a été proposé par d'autres auteurs ([14]), on observe que cette variation s'atténue au fur et à mesure que la température augmente.

(*) Séance du 17 février 1969.

([1]) J.-C. MATHIEU, F. DURAND et E. BONNIER, *Thermodynamics*, 1, Atomic Energy Agency, L A. E. A., Vienne, 1966, p. 75.

([2]) Les impuretés métalliques principales Pb (0,01 %), Cu (0,002 %), Fe (0,002 %), As (0,002 %) n'introduisent qu'une erreur négligeable sur les mesures présentées ici (inférieure à 1/1000).

([3]) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley, New York, 1963.

([4]) R. L. ORR, A. GOLDBERG et R. HULTGREN, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 325.

([5]) R. L. ORR, A. GOLDBERG et R. HULTGREN, *Rev. Scient. Instrum.*, 28, 1957, p. 767.

([6]) R. L. ORR, *Ph. D. Thesis*, University of California, Berkeley, septembre 1965.

([7]) R. W. CARPENTER, R. L. ORR et R. HULTGREN, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 107.

([8]) G. F. DAY et R. HULTGREN, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1532.

([9]) O. J. KLEPPA, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 342.

([10]) O. J. KLEPPA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3346.

([11]) R. A. ORIANI et W. K. MURPHY, *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic compounds*, N. P. L. Symposium n° 9, H. M. S. O., Londres, 1959.

([12]) L. B. TICKNOR et M. B. BEVER, *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs*, 194, 1952, p. 94.

([13]) S. MISRA, B. W. HOWLETT et M. B. BEVER, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 238, 1965, p. 749.

([14]) A. K. JENA et J. S. L. LEACH, *Acta Metallurgica*, 14, 1966, p. 1595.

([15]) J. B. DARBY, *Acta Metallurgica*, 14, 1966, p. 265.

([16]) P. J. SPENCER et M. J. POOL, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 291.

([17]) K. K. KELLEY, *Contribution to Data of Theoretical Metallurgy*, XIII, Bureau of Mines, Bulletin 584, U. S. Gov., Printing Office, Washington, 1960.

(Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques,
associé au C. N. R. S.,
E.N.S.E.E.G.,
18, *rue Hoche*, 38-*Grenoble, Isère.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Conductibilité électrique des mélanges d'électrolytes* (1-1) *en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Jacques Quint** et **André Viallard**, présentée par M. Maurice Letort.

Quelques réflexions sont présentées quant à la signification d'une relation linéaire entre la conductivité équivalente du mélange et la fraction molaire de l'un des constituants. Une hypothèse simple est faite quant à l'influence des différents ions sur leurs conductivités respectives. Cette hypothèse permet, avec une bonne approximation, de mettre en équation les courbes expérimentales.

Si l'on mesure avec une précision suffisante la conductivité d'un mélange de deux électrolytes (1-1) en solution aqueuse et si l'on construit la courbe représentant ses variations en fonction de la fraction molaire x de l'un d'entre eux, la courbe se situe généralement au-dessous de la droite (Δ) joignant les points extrêmes du graphique.

Il est à remarquer que, d'une part, il n'existe pas actuellement de théories permettant une prévision des courbes $\Lambda(x)$ dans les domaines de concentration dans lesquels nous avons travaillé et que, d'autre part, si même il en existait, l'utilisation de ces théories risquerait d'être difficile. Il suffit, pour s'en convaincre, de considérer les théories élaborées pour prévoir la conductivité des seules solutions d'électrolytes purs ([1]).

Aussi, avons-nous cherché une relation empirique simple qui permettrait de relier la conductivité inconnue $\chi_m(x)$ du mélange à celles χ^*_{jk} des solutions des constituants du mélange.

Linéarité des courbes de conductivité équivalente. — Soit Λ^m la conductivité équivalente du mélange; c_i la concentration de l'ion i (en équiv/l); c la concentration globale (en équiv/l).

On a

$$\alpha_i = \frac{c_i}{c} \qquad \text{et} \qquad \Lambda_m = \sum_i \Lambda_i^m \alpha_i.$$

Une hypothèse simple peut alors être faite. Elle consiste à admettre, qu'en première approximation, Λ_i^m dépend essentiellement de la force ionique du milieu. Une hypothèse semblable a été formulée par A. H. Roux ([2]), ce qui l'a conduit à des résultats intéressants dans le cas de mélanges beaucoup plus complexes.

Une telle hypothèse revient à poser $\Lambda_i^m \# \Lambda^*_{i/ij}$. En appelant $\Lambda^*_{i/ij}$ la conductivité de l'ion i dans une solution de l'électrolyte ij, et dans le cas de mélanges présentant un ion commun k, $\Lambda_k^m \# \Lambda^*_{ik} \# \Lambda^*_{jk}$.

On désignera par Λ^μ les valeurs des grandeurs Λ avec cette hypothèse. Soit

$$\Lambda_m^\mu = \sum_i \Lambda_i^\mu \alpha_i; \qquad \Lambda_{ki}^\mu = \Lambda_k^\mu + \Lambda_i^\mu.$$

D'où l'on tire pour un mélange : $\Lambda_m^\mu = \sum_i \alpha_i \Lambda_{ki}^\mu$.

Soit ici :

$$\Lambda_m^\mu = (1 - x)\,\Lambda_{1.2}^\mu + \Lambda_{1.3}^\mu x. \qquad (1)$$

Si x est la fraction molaire de l'électrolyte (1.3), c'est l'équation d'une droite (Δ^μ). *Cette droite représenterait donc un mélange*, tel que le remplacement d'un ion i par un ion j, ne changerait rien aux conductivités équivalentes, pourvu que la force ionique reste inchangée.

Mais il faut bien noter que les Λ_{kl}^μ de l'expression (1) ne sont pas égaux aux Λ_{kl}^*. La droite (Δ) a une signification différente de celle de (Δ^μ). En effet, rien *a priori* ne permet de dire (hormis l'hypothèse simplificatrice faite ci-dessus) que $\Lambda_{1/12}^* = \Lambda_{1/13}^*$. On sait, en fait, par les mesures des nombres de transport, qu'il n'en est rien [(3) à (6)].

On peut montrer que la droite Δ correspondrait à un mélange dans lequel on aurait :

d'une part :

$$\Lambda_2^m = \Lambda_{2/12}^* = \Lambda_2^\mu = \text{Cte}; \qquad \Lambda_3^m = \Lambda_{3/13}^* = \Lambda_3^\mu = \text{Cte};$$

d'autre part :

$$\Lambda_1^m = \Lambda_{1/12}^*(1 - x) + \Lambda_{1/13}^* x \neq \text{Cte}.$$

En effet, posons

$$\begin{aligned}\Lambda^m &= \Lambda_{1/12}^*(1 - x) + \Lambda_{1/13}^* x + \Lambda_{2/12}^*(1 - x) + \Lambda_{3/13}^* x \\ &= (\Lambda_{1/12}^* + \Lambda_{2/12}^*)(1 - x) + (\Lambda_{1/13}^* + \Lambda_{3/13}^*)\,x,\end{aligned}$$

soit

$$\Lambda^m = \Lambda_{12}^*(1 - x) + \Lambda_{13}^* x. \qquad (2)$$

C'est l'équation de la droite Δ qui peut constituer une première approximation.

Les hypothèses faites ici sur les Λ_1^m, Λ_2^m et Λ_3^m reviendraient à admettre que, la force ionique restant constante, les interactions sont essentiellement du type anion-cation, d'où il découle que la conductivité des anions (2 et 3) est insensible à la valeur de x et que celle du cation commun (1) en dépend.

Courbes réelles (écarts à la linéarité). — Dans une seconde approximation, on peut faire l'hypothèse simple suivante : la perturbation subie par la conductivité des ions i est proportionnelle aux fractions molaires des autres ions.

Soit

$$\Lambda_i^m \# \Lambda_i^d + \Lambda_i \prod^{j \neq i} x_j,$$

où Λ_i^d est la valeur de conductivité de l'ion i qui conduirait à la droite (Δ) (1re approximation); x_j est la fraction molaire de l'ion j; Λ_j est un coefficient spécifique de l'ion i dans le mélange considéré.

Soit ici pour les trois ions :

$$\Lambda_1^m \# \Lambda_1^d + \Lambda_1 x(1 - x); \qquad \Lambda_2^m \# \Lambda_2^d + \Lambda_2 x; \qquad \Lambda_3^m \# \Lambda_0^d + \Lambda_3(1 - x)$$

en remplaçant les Λ^d par leurs valeurs pour le mélange, on a

$$\Lambda_m \# (1-x)\,\Lambda^*_{12} + x\Lambda^*_{13} + Ax(1-x),$$

avec

$$A = (A_1 + A_2 + A_3) < 0,$$

soit pour l'écart à la linéarité une expression de la forme

$$\boxed{\Delta\Lambda \# Ax(1-x).}$$

Résultats expérimentaux. — Compte tenu des conditions expérimentales, la précision sur les conductivités équivalentes doit être de l'ordre de 0,5/1000. Dans le tableau ci-dessous, on trouvera pour différents mélanges la valeur de l'écart relatif maximal à la droite Δ (1re approximation), soit ξ_1; la valeur du paramètre A et la valeur moyenne de l'écart relatif ξ_2 entre les valeurs $\Lambda_{m\,(\text{expérience})}$ et $\Lambda_{m\,(\text{calculée})}$ (2e approximation).

Mélanges 25°C.	c (M).	ξ_1 (1re approximation).	A.	$\bar{\xi}_2$ (2e approximation).
NaCl-CH_3CO_2Na	0,1	$-4,7.10^{-3}$	−1,68	$5,25.10^{-4}$
$NaNO_3$-CH_3CO_2Na	0,1	−3,1 »	−1,05	5 »
NaCl-C_6H_5-CO_2Na	0,1	−6,1 »	−2,20	7,4 »
$NaNO_3$-C_6H_5-CO_2Na	0,1	−4,9 »	−1,54	5,6 »
NaF-CH_3CO_2Na	0,1	−2 »	−0,73	5 »
$\varphi\,CO_2Li$-$\varphi\,CO_2Na$	0,1	−1 »	−0,35	2,7 »

Conclusion. — Pour tous les mélanges étudiés, l'écart maximal à la linéarité ξ_1 n'excède pas − 0,6 % (1re approximation). En ce qui concerne l'expression de $\Delta\Lambda$, les courbes $\Delta\Lambda/(1-x)$ sont sensiblement des droites (à la précision des mesures près). Quant aux valeurs calculées de Λ^m avec les valeurs de A ainsi déterminées, on voit que l'écart $\bar{\xi}_2$ (2e approximation) est compris entre 2 et 7.10^{-4}, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Les résultats ainsi obtenus paraissent intéressants dans la mesure où ils permettent d'obtenir très simplement et avec une précision satisfaisante la conductibilité des mélanges considérés à partir des conductivités des solutions des constituants purs moyennant la connaissance d'un paramètre unique A.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic conductance*, Interscience Publishers, New York, 1959.
(2) A. H. Roux, *Thèse de Doctorat* 3e *cycle*, 1967, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.
(3) L. G. Longsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1191.
(4) D. S. Le Roy et A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 314.
(5) D. A. Mac Innes, I. A. Cowperthwaite et Sheldovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2671.
(6) F. T. Wall et S. I. Gill, *J. Phys. Chem.*, Baltimore, 59, 1955, p. 278.

(*Laboratoire de Chimie physique*, 2,
Faculté des Sciences,
17 ter, *rue Paul-Collomp*,
Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Conditions d'inversion du sens du courant galvanique dans les piles de corrosion fer-zinc.* Note (*) de MM. **Jean Lédion** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les travaux de Hoxeng et Prutton (1) ont montré que dans certaines eaux, le couple fer-zinc présente le phénomène d'inversion de polarité quand la température atteint 60°C. Le fer, devenu alors l'anode de la pile, est attaqué. Nous avons étudié dans quelles conditions ce phénomène peut se produire, et montré que l'intensité du courant de corrosion est alors très faible.

La pile fer-zinc est constituée par deux échantillons de fer et de zinc purs, de 1 cm^2 chacun, polis mécaniquement avec un papier abrasif 000, et reliés électriquement par l'intermédiaire d'un milliampèremètre enregistreur de faible impédance d'entrée.

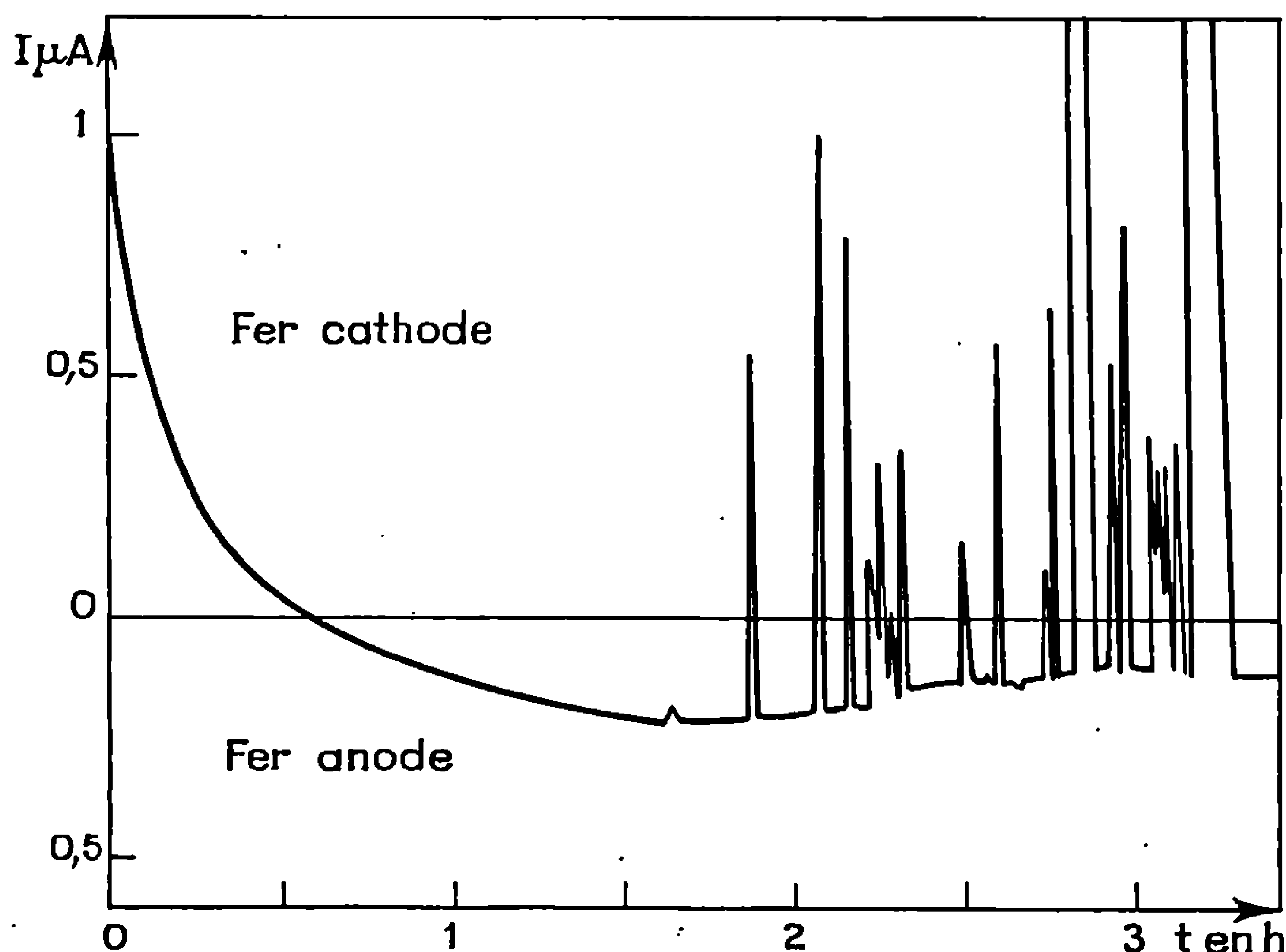
Nous avons tout d'abord vérifié que l'inversion de polarité ne peut se produire que si l'eau a un pH supérieur à 5 et contient des ions HCO_3^- ou NO_3^-. Dans nos essais, la meilleure reproductibilité est obtenue avec de l'eau distillée contenant 200.10^{-6} de $NaHCO_3$. La présence d'ions Cl^- et SO_4^{2-}, à une concentration de 10.10^{-6}, empêche l'inversion de polarité.

D'autre part, nous avons observé que la présence d'oxygène dissous dans l'eau est indispensable à l'obtention de l'inversion du sens du courant. Si la solution est désaérée, l'inversion, préalablement établie, ne peut être maintenue que quelques minutes. L'agitation de la solution est également nécessaire à l'établissement et au maintien du phénomène.

Dans tous les cas, l'inversion du sens du courant correspond à un état métastable. Lorsque le fer est devenu anode depuis 1 h environ (*fig.*), on observe de brusques changements de polarité de la pile. Le phénomène est comparable à la passivation-dépassivation observée sur le fer dans certains milieux.

La valeur de l'intensité maximale du courant débité par la pile est peu affectée par l'état de surface du fer : 0,1 à 0,8 $\mu A/cm^2$ après polissage mécanique aux papiers n°s 80, 320 ou 600 et 0,15 à 1,3 $\mu A/cm^2$ après oxydation à l'air humide. S'il se produit sur le fer une corrosion par piqûres, l'inversion de polarité devient impossible. Dans ce cas, en effet, l'intensité du courant débité par les piles locales est d'un ordre de grandeur nettement supérieur (10 à 20 fois environ) à celle du courant galvanique relatif à la pile fer-zinc.

L'état de surface du zinc, au contraire, joue un rôle très important dans l'établissement de l'inversion de la polarité. Le produit complexe de corrosion du zinc qui se forme au-dessus de 50°C, dans l'eau contenant de l'oxygène dissous et des composés comme $NaHCO_3$ et $NaNO_3$, est responsable de l'inversion de la polarité.



Courbe intensité-temps.

Pile fer pur-zinc pur dans de l'eau distillée contenant 100.10^{-6} de $NaHCO_3$.
Électrodes de 1 cm², polies au papier abrasif 000.
Solution agitée et saturée en oxygène à 60°C.

En effet :

— La polarité d'une pile zinc poli-fer poli s'inverse plus d'une heure après sa constitution. En revanche, si on utilise une électrode de zinc, oxydé au cours d'une expérience précédente, le sens du courant s'inverse en quelques minutes.

— Alors qu'il est impossible d'obtenir l'inversion à 25°C avec une électrode de zinc poli, on peut maintenir le fer anode à cette température pendant plusieurs minutes, en abaissant progressivement la température de la pile depuis 60°C.

Le problème qui se pose alors est de savoir si l'inversion de polarité du couple fer-zinc peut être responsable d'une corrosion rapide du fer. Nous avons indiqué précédemment que l'intensité galvanique débitée par la pile fer-zinc ne dépasse pas 1,5 μA/cm². On se trouve donc au voisinage du potentiel de corrosion du fer dans le milieu considéré. Comme le tracé

des courbes potentiocinétiques montre que l'intensité du courant varie très peu avec le potentiel, on peut en conclure que le phénomène d'inversion n'entraîne pas une attaque importante du fer. Nous avons d'ailleurs pu maintenir le fer pendant 2 h comme anode de la pile fer-zinc, à 60 et 70°C, sans observer l'apparition d'oxyde à sa surface.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) R. B. Hoxeng et C. F. Prutton, *Corrosion*, 5, 1949, p. 330-338; 6, 1950, p. 308-312.

(*Laboratoire de Génie chimique,*
École Nationale Supérieure de Chimie
de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75-*Paris*, 5e).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Deux aspects de la complexité des vibrations* ν(CH) *et* ν(CD) *de composés pentasubstitués.* Note (*) de Mme **Agnès Marcou** et M. **René Freymann**, présentée par M. Jean Lecomte.

Perturbations intra ou intermoléculaires des fréquences infrarouges caractéristiques de ν(CH) et ν(CD) pour HC_6F_5, DC_6F_5, HC_6Cl_5, $HC_6Cl_4NO_2$ ortho ou para.

Examinant plusieurs composés benzéniques mono- ou parasubstitués, nous avions souligné [1], qu'à un *vibrateur* CD *unique* (DC_6H_4X par exemple) peuvent correspondre *plusieurs composantes pour* ν(CD) : nous avions pensé qu'il en était de même pour les composés benzéniques renfermant un vibrateur CH *unique*. Dans cet esprit, nous avons été conduits à utiliser et à étendre les expériences de F. Pratesi [2]. Nous avons enregistré, entre 10 000 et 400 cm^{-1} (« Perkin-Elmer » 125), les spectres d'absorption infrarouge de divers benzéniques à l'état de vapeur, solution, liquide pur ou solide (300 ou 80°K) : HC_6F_5 débarrassé de traces d'acide puis rectifié; DC_6F_5 synthétisé (98 % en D) par hydrolyse acide (D_2O) du magnésien du pentafluorobromobenzène, HC_6Cl_5, $HC_6Cl_4NO_2$ ortho ou para, recristallisés. La pureté étant particulièrement importante ici, nous l'avons contrôlée par point de fusion, chromatographie en phase gazeuse et R. M. N.

1. Effet intramoléculaire : multiplicité des composantes de ν(CH) ou ν(CD). — 1° *Le pentafluorobenzène* HC_6F_5 vapeur, liquide ou solide présente des bandes vers 3180, 3130, 3100, 3 060 et 3 020 cm^{-1} environ (*fig.* 1 *a*, 1 *b* et 1 *c*). Nous croyons pouvoir retenir, *comme provenant de* ν(CH), *au moins deux composantes vers* 3100 (*intense*) *et* 3 060 (*faible*) (une structure fine supplémentaire apparaît pour le solide : combinaisons ou couplages intermoléculaires). En effet il n'y a pas d'absorption vers 3100 ou 3 060 pour DC_6F_5 (*fig.* 1 *a'*, 1 *b'* et 1 *c'*), ni pour BrC_6F_5 (*fig.* 1 *b''*); quant aux faibles composantes vers 3100 cm^{-1}, elles proviennent des 2 % résiduels de composé non deutérié dans DC_6F_5; enfin, nous ne pensons pas devoir invoquer le rôle d'un harmonique ($2\delta = 2.1533$), car il n'apparaît ni pour DC_6F_5 ni pour BrC_6F_5.

De même, nous retenons pour ν(CD) de DC_6F_5 [vapeur, liquide (*fig.* 1 *d*) ou solide (*fig.* 1 *d'*)], les deux composantes voisines de 2 322 et 2 271 cm^{-1} environ [une structure fine apparaît pour DC_6F_5 solide, structure comparable à celle que nous avions décelée pour DC_6H_4F [1]].

2° *Pentachlorobenzène* HC_6Cl_5, *nitrotétrachlorobenzène* $HC_6Cl_4(NO_2)$ ortho ou para ont été examinés à l'état de pastille dans KBr (*fig.* 2 *a*, 2 *b* et 2 *c*). A 300°K, une seule composante apparaît nettement (à 3 083 ou 3 075 ou 3 063 cm^{-1} selon les groupements voisins de la liaison CH); ici, les compo-

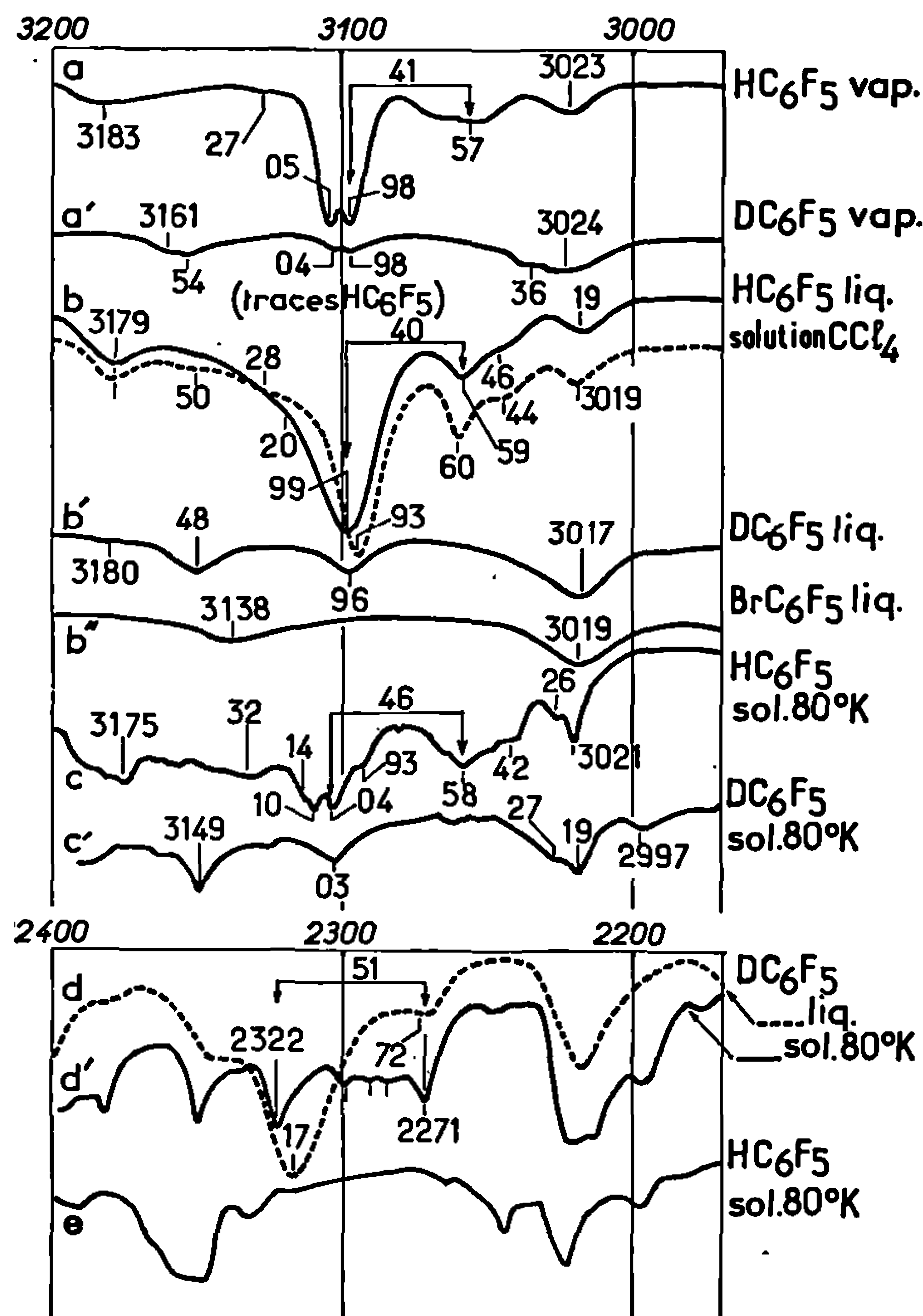


Fig. 1.

santes 3 050 et 3 030 cm^{-1} environ sont très faibles et leur interprétation est moins aisée que pour HC_6F_5.

3° *Nous rapprocherons des résultats précédents ceux relatifs à d'autres composés où les vibrateurs* CH *sont séparés les uns des autres.*

3017 (I)-3028 (I)	3046 (f)	3073 (m)	1.3.5-triméthylbenzène sym. (80°K)
3060-3064-3069-3075 (I)	3096 (f)	3110-3113 (I)	1.3.5-tribromobenzène sym. (80°K)
3060 (f)		3100 (I)	HC_6F_5

2. Perturbation intermoléculaire des diverses composantes. — Les données précédentes correspondent aux produits *purs*, mais pour les solutions dans CCl_4, les spectres sont très différents (*fig.* 2 *a'*, 2 *b'* et 2 *c''*).

Pour les nitro-1 tétrachloro-2.3.4.5, benzène et nitro-1 tétrachloro-2.3.5.6 benzène, seule une dissymétrie de la bande caractérise les solutions dans CCl_4. Mais le cas de HC_6Cl_5 est particulièrement typique : deux composantes apparaissent à 3117 et 3 071, de part et d'autre de la bande intense 3 090 cm^{-1} pour la solution $HC_6Cl_5 + CCl_4$ (*fig.* 2 *c″*). Par contre,

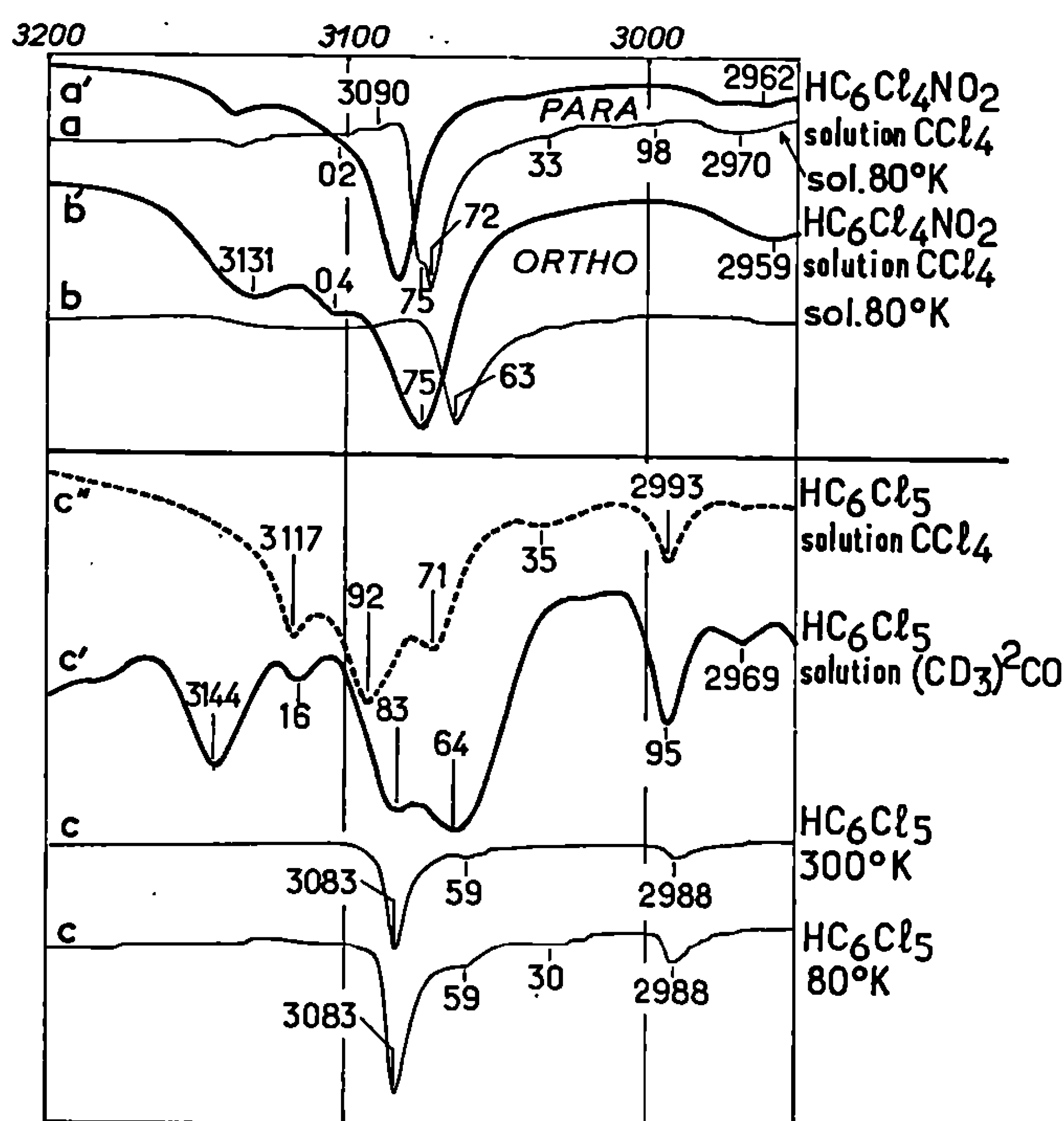


Fig. 2.

pour $HC_6Cl_5 + (CD_3)_2CO$ *la première composante* (3116) *est très affaiblie*, alors que 3 083 et 3 064 subsistent (*fig.* 2 *c′*).

Ainsi, nous pouvons distinguer deux aspects de la complexité des fréquences $\nu(CH)$:

1° la présence de *deux composantes au moins* pour un vibrateur CH (*ou* CD) *unique;*

2° *l'effet de divers solvants* sur l'intensité de ces composantes de $\nu(CH)$.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) R. Freymann, A. Marcou et M. H. Pinton, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 394 et 917.

(2) F. Pratesi, *Thèse*, Paris, 1968.

(*Physique Expérimentale Moléculaire,
Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Redistribution du carbone dans les alliages d'uranium traités à haute température.* Note (*) de M. **François Giraud-Héraud**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié la redistribution du carbone dans l'uranium et ses alliages traités sous vide à haute température. Les différents aspects du phénomène : croissance sélective des dendrites de carbure pendant les premières étapes du traitement d'une part, décarburation interne des échantillons et croissance d'une couche superficielle de carbure d'autre part, sont interprétés à l'aide d'un modèle simple de coalescence.

Les alliages d'uranium fondus en creuset de graphite contiennent, à l'état d'impureté, 100 à 1000.10^{-6} en poids de carbone.

La solubilité du carbone en phase solide étant très faible, 150.10^{-6} environ à 1100°C [(1), (2)] de nombreuses inclusions de carbure UC se forment pendant la solidification de ces alliages. Leurs dimensions, dans des conditions de coulée normales, sont comprises entre 1 et 10 μm.

L'étude de la stabilité de ces particules en phase γ nous a amené à préciser l'origine de deux phénomènes : décarburation des échantillons et agglomération des particules, mentionnés respectivement par Blumenthal (1) et Davies (3).

Blumenthal signalait, en effet, la décarburation d'échantillon d'uranium traités à haute température sous argon.

Nos expériences, effectuées sur de petits échantillons de dimensions $5 \times 10 \times 20$ mm, en uranium non allié ou alliages du type U-Mo 0,5 % et U-Mo 1,5 %, traités entre 900 et 1100°C sous vide ($P < 10^{-5}$ torr), ont confirmé ces observations.

La figure 1 montre, à titre d'exemple, l'évolution de la teneur en carbone au centre d'échantillons en U-Mo 1,5 % traités à 1000°C. La concentration décroît exponentiellement avec le temps jusqu'à une valeur C_0, voisine de la limite de solubilité du carbone à cette température.

Cependant, et ce fait n'avait pas été noté, la quantité globale de carbone contenue dans les échantillons, déterminée par analyse chimique, reste constante. La disparition progressive des carbures internes est compensée par la formation et la croissance, à la surface des échantillons, d'une couche continue de carbure UC (*fig.* 2), identifiée par diffraction des rayons X, pouvant contenir éventuellement, compte tenu de la précision des mesures de paramètre, de faibles quantités d'éléments solubles. L'équilibre final est généralement atteint après dissolution totale des carbures internes et la teneur en carbone, à cœur, devient égale (cas de la figure 1) à la limite de solubilité.

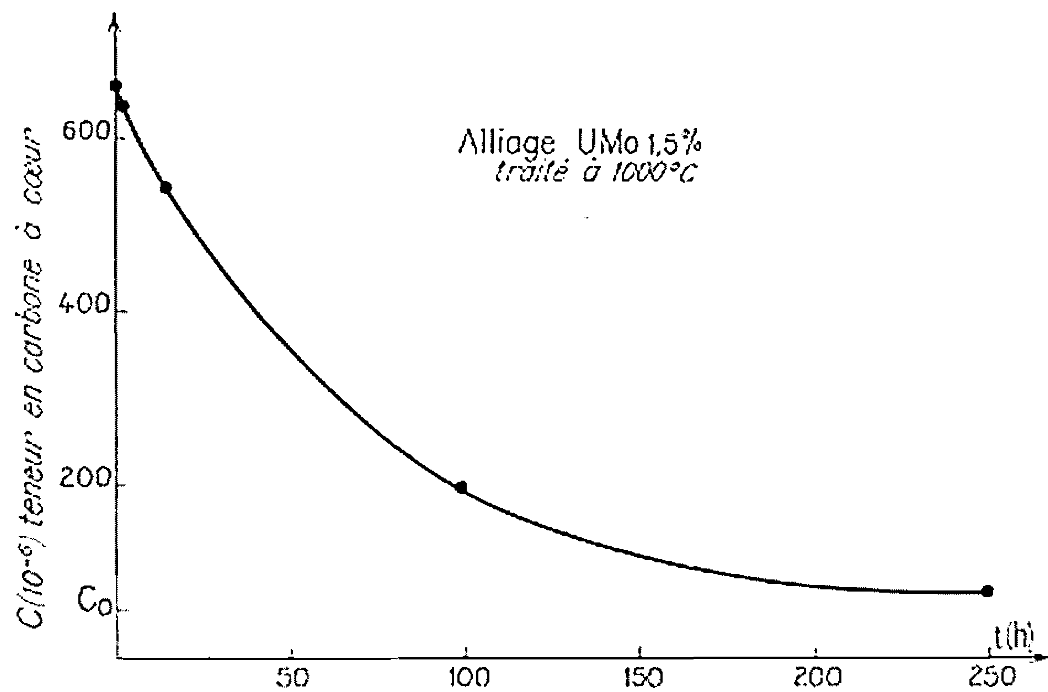


Fig. 1.

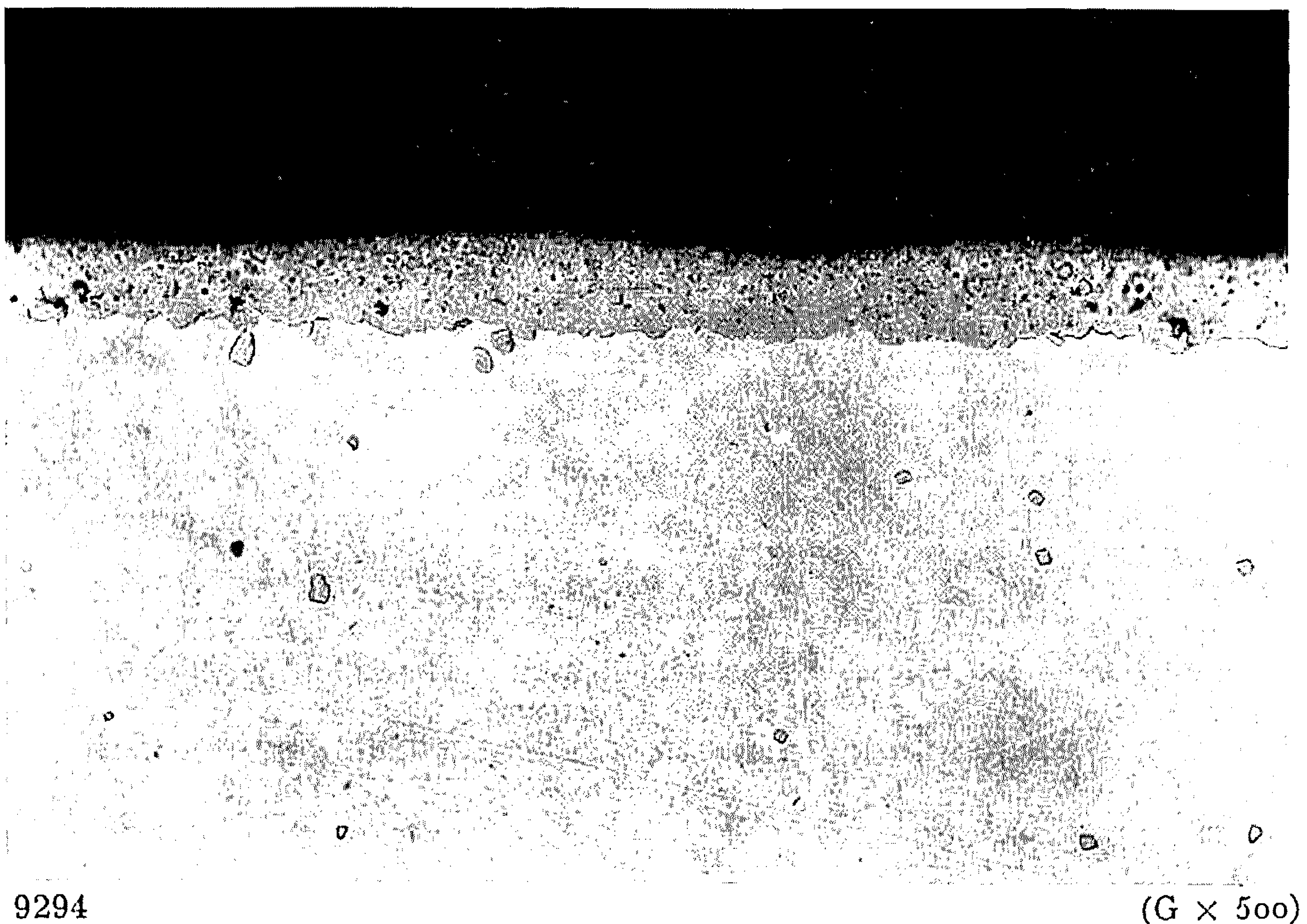


Fig. 2. — Couche de carbure formée à la surface d'un échantillon traité pendant 100 h à 1000°C.

Le deuxième phénomène mentionné, dont l'existence est révélée par l'agglomération apparente des particules, est observé, dans les mêmes conditions de traitement, tant que la décarburation interne de l'alliage reste faible.

En fait, l'examen de coupes micrographiques distantes de 1 à 2 μm, montre que les particules d'un agglomérat appartiennent le plus souvent aux ramifications d'une même inclusion. Ces agglomérats, ou inclusions, ont, de plus, sensiblement la même répartition que les dendrites de carbure observées dans les échantillons non traités (*fig.* 3). Ils semblent donc

simplement résulter de la croissance sélective des dendrites pendant le traitement thermique, mécanisme qui est confirmé par l'absence d'amas dans les échantillons traités dont la répartition initiale des carbures était homogène.

L'évolution générale des carbures résulte finalement de la compétition entre ces deux phénomènes, dont nous venons de préciser les différents aspects.

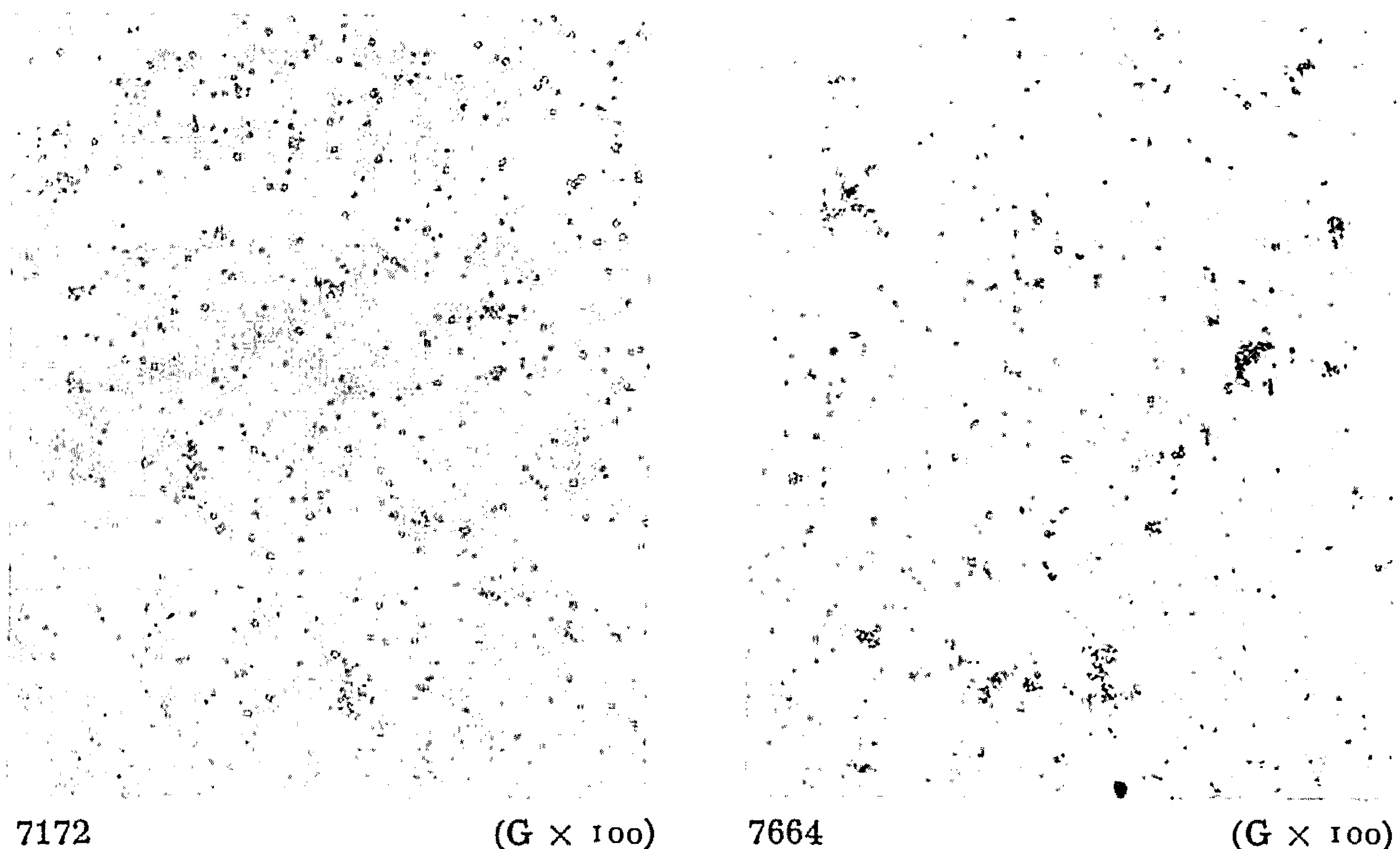


Fig. 3. — Répartition des carbures dans un échantillon à l'état brut de coulée (*à gauche*) et après un traitement de 50 h à 1000°C (*à droite*).

A condition d'admettre que la force motrice de croissance des carbures superficiels est notablement plus élevée que celle des carbures internes de même volume, elle peut être interprétée qualitativement à l'aide d'un modèle simple de coalescence : au début du traitement thermique, carbures superficiels et carbures internes de dimensions supérieures à la moyenne, parmi lesquels les carbures dendritiques, croissent aux dépens des carbures internes les plus petits; puis les dendrites se dissolvent à leur tour, à moins qu'elles n'aient atteint une taille trop importante, au bénéfice de la couche superficielle de carbure.

Un modèle simple permet en conclusion de décrire l'évolution morphologique des carbures et la redistribution du carbone dans les alliages d'uranium traités à haute température. Afin de vérifier la validité des

hypothèses sur lesquelles il repose, nous nous proposons maintenant de définir la cinétique du phénomène, d'évaluer les paramètres qui semblent la contrôler (coefficient de diffusion du carbone dans l'uranium, énergie superficielle des carbures), puis de préciser l'origine de la différence des excès de solubilité associés aux carbures internes et superficiels.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) B. Blumenthal, *J. Nucl. Mat.*, 2, 1960, p. 197-208.
(2) F. Giraud-Héraud, C. Collot et C. Guillaume, *J. Nucl. Mat.* (à paraître).
(3) D. M. Davies et J. W. Martin, *J. Nucl. Mat.*, 3, 1961, p. 156-161.

(*Société Industrielle de Combustible nucléaire,*
Laboratoires de Veurey,
38-Veurey-Voroize, Isère.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Solidification. Transition entre la solidification cellulaire-dendritique et la solidification dendritique d'alliages étain-bismuth.* Note (*) de MM. **Gilles Rigaut** et **Rémi Tougas**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant la méthode de solidification dirigée, nous avons montré expérimentalement què pour des alliages étain-bismuth contenant jusqu'à 6 % en atomes de bismuth, la transition entre la solidification cellulaire-dentritique et la solidification dendritique suivait une loi de la forme

$$\frac{G}{R^{\frac{1}{2}}} = \frac{AC_0}{k_0},$$

G, R, C_0 et k_0 étant respectivement le gradient de température dans le liquide à l'interface, la vitesse de déplacement de l'interface, la concen-

TABLEAU I.

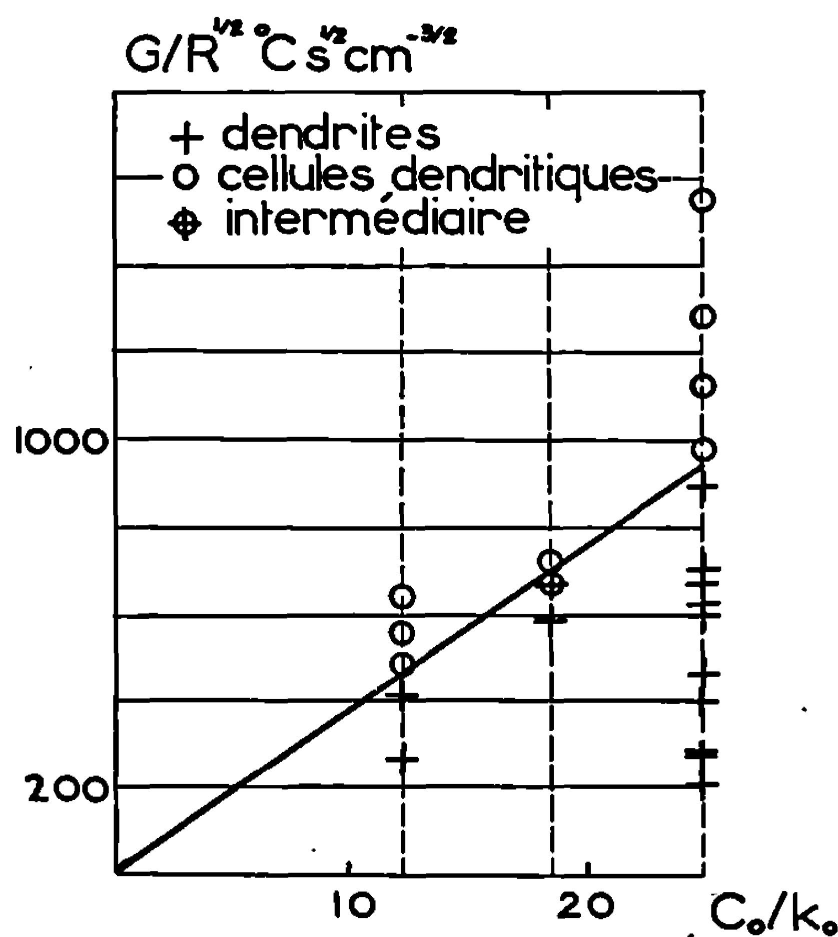
Interface de solidification d'alliages Sn-Bi.

Nature (*).	Atomes % Bi (Co).	Gradient (°C/cm) (G).	Vitesse (10^{-3} cm/s) (R).	$\frac{G}{R^{\frac{1}{2}}}$ (°C.$s^{1/2}$.$cm^{-3/2}$).
d...........	2,90	28,5	11,5	265
d...........	2,90	28,6	4,6	424
c + d.......	2,90	33	4,6	485
c + d.......	2,90	30,5	3,1	550
c + d.......	2,90	23	1,6	640
d...........	4,40	29	2,45	585
int.........	4,40	31	2,1	675
c + d.......	4,40	28	1,5	720
d...........	5,94	22	11	210
d...........	5,94	28	9,9	280
d...........	5,94	21,5	5	300
d...........	5,94	31,5	6,1	405
d...........	5,94	26	3,2	460
d...........	5,94	31	2,7	600
d...........	5,94	11,4	0,33	625
d...........	5,94	12	0,32	670
d...........	5,94	27,5	1,5	710
d...........	5,94	33	1,4	890
c + d.......	5,94	26	0,7	980
c + d.......	5,94	32	0,8	1130
c + d.......	5,94	23	0,32	1290
c + d.......	5,94	31,6	0,60	1290
c + d.......	5,94	31	0,40	1550
c + d.......	5,94	26,5	0,16	2100

(*) d : dendritique; c + d : cellulaire-dendritique; int. : intermédiaire.

tration initiale en bismuth et le coefficient de partage thermodynamique pour l'alliage [(1). (2)].

L'échantillon, un barreau d'alliage de 15 cm de longueur et 8 cm de diamètre, est disposé horizontalement. Un four mobile détermine les paramètres R et G qui sont maintenus constants pendant la solidification dirigée. Pour permettre de déterminer la nature de la solidification par observation directe de la forme de l'interface de solidification ainsi que de la ségrégation qui en est la conséquence, l'interface est « gelé » en cours d'expérience par une trempe à l'eau.



Transition, cellule dendritique-dendrite.

Pour différencier la solidification dendritique de la solidification cellulaire-dendritique, nous avons utilisé le critère suivant déterminé par expérience : lors d'une solidification dendritique, du liquide reste emprisonné dans le solide après le passage de l'interface de solidification.

Le tableau I présente la classification des échantillons d'après le critère établi.

TABLEAU II.

Coefficients de partage thermodynamiques (système Sn-Bi).

C_0 (at % Bi).	k_0.	T (°C)
2,90	0,23⁵	225,6
4,40	0,24	222,4
5,94	0,24	219,1

Les valeurs des coefficients de partage thermodynamiques, déterminées à partir du diagramme d'équilibre Sn-Bi (3), sont résumées dans le tableau II.

Sur la figure, nous constatons que la loi $G/R^{1/2} = AC_0/k_0$ est bien vérifiée avec

$$A = 37,6 \pm 4.5^{\circ}C.\, s^{1/2}.\, cm^{-3/2}/at\,\%.$$

Sur tous les échantillons il existe une ségrégation verticale. Nous avons attribué cette ségrégation verticale à une décantation à l'état liquide [4]. La partie inférieure de l'échantillon est plus riche en bismuth que la partie supérieure.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) W. A. TILLER, *The Art and Science of Growing Crystals*, New York, Wiley, 1963, p. 319.

(2) W. A. TILLER et J. W. RUTTER, *Can. J. Phys.*, 34, 1956, p. 97.

(3) M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys* (2nd ed.), New York, Toronto, London, Me Graw-Hill, 1958.

(4) A. N. KIRGINSTSEV, I. J. GORBACHEVA et L. V. ZELENTSOVA, *Tsretnoya Met.*, 3, 1967, p. 127.

(*École Polytechnique,*
Département de Génie métallurgique,
2500, *avenue Marie-Guyard,*
Montréal, 26, *Canada.*)

MÉTALLURGIE. — *Préparation de monocristaux d'alliages binaires par interaction surface métallique-phase gazeuse : alliage fer-aluminium* (Al 25 % at.) *alliage fer-silicium* (Si 25 % at.); *transformation ordre-désordre.* Note (*) de MM. GILBERT MONNIER, SYLVAIN AUDISIO et ÉTIENNE RAKOTOMARIA, transmise par M. Marcel Prettre.

Par action sur la surface polie d'un monocristal de fer à 850°C de la phase gazeuse convenable, il est possible d'obtenir un monocristal de l'alliage binaire fer-aluminium (Al 25 % at.) ou un monocristal de l'alliage binaire fer-silicium (Si 25 % at.). L'orientation du monocristal obtenu est identique à l'orientation du monocristal initial. La transformation ordre-désordre est constatée.

L'étude des couches de diffusion fer-aluminium et fer-silicium obtenues par interaction surface métallique-phase gazeuse nous a donné la possibilité d'obtenir, sous certaines conditions, à partir d'échantillons monocristallins de fer une seule couche monocristalline d'alliage binaire fer-aluminium ou fer-silicium. En prolongeant l'action de la phase gazeuse, nous avons obtenu des monocristaux. Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit la préparation de monocristaux d'alliage fer-chrome.

Les monocristaux de fer sont obtenus par la méthode de l'écrouissage critique décrite par J. Talbot ([2]). Les plaquettes de fer Armco (60×10×0,2 mm), après un recuit sous hydrogène (950°C, 24 h), sont écrôuies par allongement 3 %; un nouveau recuit (880°C, 48 h, montée en température à 880°C en 4 h) permet la recristallisation en gros grains. Les grains obtenus atteignent plusieurs centimètres et occupent toute l'épaisseur de la plaquette.

Pour le système fer-aluminium l'interaction surface métallique-phase gazeuse est conduite « en boîte » ([3]). La plaquette placée dans une boîte cylindrique semi-étanche en acier est entourée du mélange en poudre suivant : alliage fer-aluminium (Al 50 % at.) : 20 % poids; oxyde d'aluminium : 78 % poids; chlorure d'ammonium : 2 % poids. L'ensemble est porté sous atmosphère d'hydrogène à la température de 850°C pendant 3 fois 2 h. Un refroidissement rapide est assuré par trempe à l'eau de l'enceinte réactionnelle.

Pour le système fer-silicium l'interaction surface métallique-phase gazeuse est conduite dans un appareillage décrit antérieurement [([4]), ([5])]. La phase gazeuse : argon, 80 %; $SiCl_4$, 20 %; débit, 5 l/h pénètre dans le four maintenu à 850°C, passe sur du silicium en grains, se met en équilibre ([6]) et parvient ensuite sur la surface métallique du fer. Après un traitement de 8 h la plaquette est extraite rapidement de l'enceinte réactionnelle et placée sous argon purifié dans la partie froide du four.

L'orientation des monocristaux de fer initiaux et des monocristaux d'alliage fer-aluminium ou fer-silicium obtenus est déterminée par la méthode de Lauë en retour.

La composition des monocristaux est déterminée après broyage par analyse chimique et radiocristallographique.

RÉSULTATS. — Dans les deux cas les monocristaux d'alliages obtenus conservent la forme et l'orientation des monocristaux initiaux, leur composition est uniforme et voisine de 25 % at. L'aspect morcelé des taches de diffraction sur les diagrammes de Lauë indique que les monocristaux sont légèrement polygonisés. Ce phénomène de polygonisation n'apparaît pas sur les monocristaux du fer initiaux.

Les monocristaux d'alliage fer-aluminium (Al 25 % at.) présentent la structure alpha $2{,}89_5 < a < 2{,}90_0$ Å. Un recuit prolongé (72 h à 450°C) fait apparaître sur le diagramme de diffraction de rayons X des raies supplémentaires de surstructure.

Les monocristaux d'alliage fer-silicium (Si 25 % at.) présentent la structure alpha ordonnée $a = 2{,}82_7$ Å. Le diagramme de diffraction de rayons X montre des raies supplémentaires de surstructure dues au réarrangement des atomes de silicium dans le réseau alpha. La raie de surstructure (111) présente un maximum d'intensité pour la valeur Si 25 % at., la composition correspond alors à celle du siliciure Fe_3Si (réseau cubique groupe d'espace $Fm3m$ structure type DO_3, $a = 5{,}65_8$ Å).

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Les solutions solides fer-aluminium et fer-silicium sont très semblables pour les compositions étudiées et leurs structures se déduisent de manière simple de celle du fer. Les conditions d'une croissance épitaxique sont alors remplies (concordance paramétrique, concordance des plans de grande densité atomique, concordance des directions de grande densité atomique) ([7]). La phase alpha se conserve. L'ordre apparaît (fer-silicium) ou n'apparaît pas (fer-aluminium). Pour la composition observée 25 % at. à 850°C, nos résultats sont en accord avec les diagrammes d'équilibre donnés dans la littérature [([8]), ([9])].

(*) Séance du 24 février 1969.

([1]) M. LASSUS, M. PAPAPIETRO et G. MONNIER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1256.
([2]) J. TALBOT, *Thèse*, Paris, 1956.
([3]) P. GALMICHE, *Revue de Métallurgie*, n° 3, 1950, p. 192-200.
([4]) G. MONNIER, R. RIVIÈRE, R. BORRELLY et S. AUDISIO, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 356.
([5]) S. AUDISIO, R. RIVIÈRE et G. MONNIER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 211.
([6]) H. SCHAFFER et J. NICKL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 274, 1953, p. 250-264.
([7]) J. BÉNARD, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, I, 1964, p. 128-151.
([8]) L. RIMLINGER, *Thèse*, Nancy, 1965.
([9]) W. KÖSTER, *Z. Metallkunde*, 8, 1968, p. 602-605.

(*Laboratoire de Chimie*
et Sciences des Matériaux,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein*,
69-*Villeurbanne*, *Rhône*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure des variétés cristallines du furanne.* Note (*) de M. **Roger Fourme**, présentée par M. Jean Wyart.

Les structures cristallines des deux variétés polymorphiques du furanne ont été résolues par diffraction X sur monocristal. De — 86 à — 123°C, la maille est orthorhombique et le groupe spatial *Cmca*; chaque molécule occupe au hasard quatre positions en se réorientant autour d'un axe normal au plan du cycle. Au-dessous de — 123°C, la maille est quadratique et le groupe spatial $P 4_1 2_1 2$ ou $P 4_3 2_1 2$.

Le furanne est un composé hétérocyclique simple, de formule C_4H_4O, dont les propriétés ont fait l'objet de nombreux travaux. Le point de fusion du furanne se situe à — 86°C; l'étude de la chaleur spécifique permet de mettre en évidence une transition isotherme à —123°C avec une entropie de transition de 3,26 u. e. (1); ces résultats et la forme géométrique de la molécule laissaient prévoir l'existence, dans la phase cristalline I (de — 86 à —123°C), d'une réorientation moléculaire autour d'un axe normal au plan de la molécule. Des mesures de relaxation diélectrique (2) et de R. M. N. (3) ont confirmé l'existence de cette réorientation qui s'effectue avec une fréquence très élevée (2 400 MHz à —120°C). La phase cristalline II (au-dessous de —123°C) est ordonnée. La présente étude cristallographique a été entreprise afin de préciser la nature du désordre dans la phase I et la structure cristalline et moléculaire du furanne dans la phase II.

Phase I. — La technique expérimentale utilisée a été décrite par ailleurs (4), ainsi que le procédé de croissance des monocristaux sur la tête goniométrique d'une chambre de diffraction (5). La croissance de cristaux I à partir du liquide contenu dans un tube capillaire scellé est aisée et différentes orientations ont été obtenues. L'enregistrement des réflexions a été effectué à l'aide d'une chambre à précession intégrante (rayonnement Mo K_α, angle de précession 28°); la température était stabilisée 2° au-dessus du point de transition.

La maille cristalline est orthorhombique, pseudo-quadratique, de paramètres, à — 121°C :

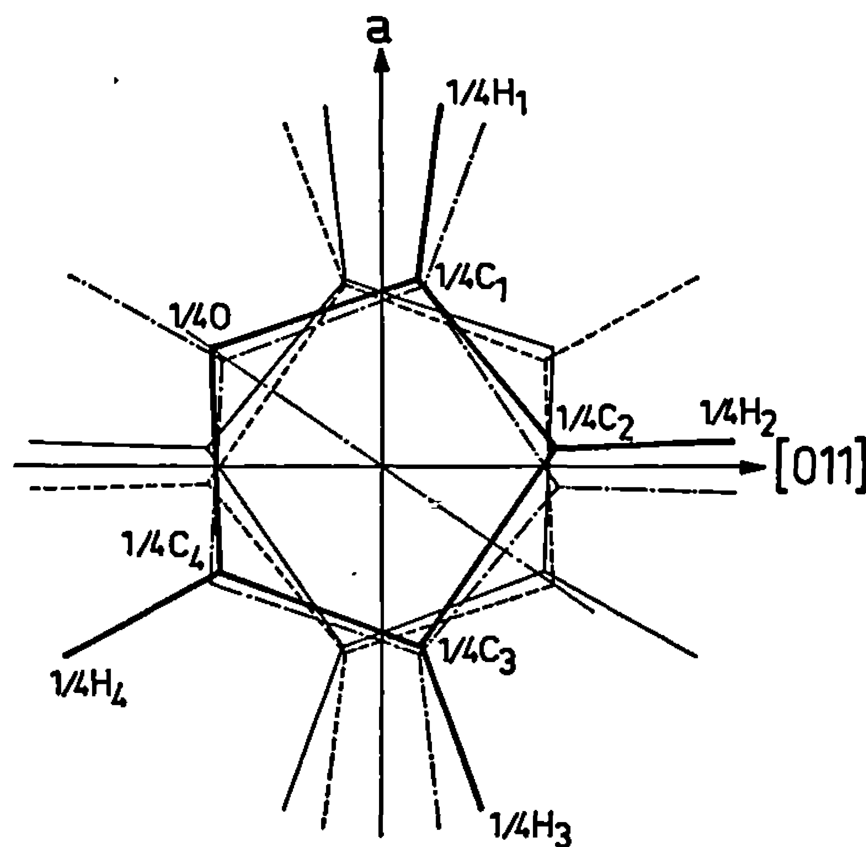
$$a = 8,65 \pm 0,02 \text{ Å}; \quad b = 6,70 \pm 0,02 \text{ Å}; \quad c = 6,75 \pm 0,02 \text{ Å};$$
$$V = 391 \text{ Å}^3; \quad Z = 4 \text{ molécules par maille.}$$

Le groupe spatial est D_{2h}^{18} ou C_{2v}^{17}.

L'analogie des projections (001) et (010) de la fonction de Patterson, la quasi-égalité des longueurs des axes *b* et *c* et la répartition des taches intenses ont conduit à proposer un type de désordre comparable à celui du thiophène (6). Dans le cas du groupe D_{2h}^{18}, chaque molécule pourrait occuper quatre positions équi-probables dans un plan parallèle à *a* et faisant avec *b* un angle voisin de 45°; ces positions seraient reliées entre elles par

deux plans de symétrie perpendiculaires entre eux et au plan de la molécule. Pour le groupe C_{2v}^{17}, le nombre des positions serait réduit à 2 et un des plans de symétrie disparaîtrait.

La forme de la molécule de furanne est connue : dans la recherche d'une structure de départ, la géométrie proposée par Bak et coll. [7] a été ici retenue. Un programme de calcul pour ordinateur, minimisant le facteur résiduel R par variation de quatre paramètres définissant la position du cycle, a été écrit. Seul le groupe centrosymétrique D_{2h}^{18}-*Cmca* permet d'obtenir un bon accord entre les intensités observées et calculées; la valeur minimale de R est 0,085 (réflexions *h0l*, *hk0*, *0kl*, *hkk*).



Les quatre positions d'une molécule de furanne dans la phase I (l'angle entre l'axe [011] et le plan du cycle est de 1°30').

TABLEAU.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B(Å²).
1/4 O	0,0829	—0,1134	—0,1068	4,8
1/4 C_1	0,1335	0,0271	0,0255	
1/4 C_2	0,0131	0,1209	0,1139	
1/4 C_3	—0,1251	0,0323	0,0304	
1/4 C_4	—0,0754	—0,1067	—0,1005	
1/4 H_1	0,2569	0,0413	0,0389	6,8
1/4 H_2	0,0190	0,2365	0,2228	
1/4 H_3	—0,2423	0,0690	0,0650	
1/4 H_4	—0,1342	—0,2093	—0,1971	

Une molécule occupe statistiquement quatre positions équivalentes du groupe spatial; les probabilités d'occupation de tous les sites étant équivalentes, tout se passe comme si chacune des positions atomiques n'était, en moyenne, occupée que par une fraction égale au quart de l'atome considéré (figure et tableau ci-dessus).

Phase II. — Un monocristal I doit être refroidi 7 à 8° au-dessous du point de transition pour que la transformation de phase s'amorce; dès lors qu'elle est amorcée, elle s'étend très rapidement à tout l'échantillon. La transformation inverse ne présente aucun retard et, la température de l'échantillon n'étant pas exactement la même aux deux extrémités, il est possible de faire coexister les deux phases. De très faibles variations de température provoquent la migration de l'interface vers l'une ou l'autre des faces terminales du cristal. Après quelques cycles de température autour du point de transition, le degré d'organisation de la phase II paraît augmenter (extinctions nettes en lumière polarisée) : une véritable transition monocristal I $\rightleftharpoons$ monocristal II est finalement obtenue. Plusieurs monocristaux II ont été ainsi fabriqués. La maille cristalline est quadratique, de paramètres :

$$\text{à } -126^\circ\text{C} \begin{cases} a = 5{,}72 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \\ c = 11{,}89 \pm 0{,}02 \text{ Å}, \\ V = 389 \text{ Å}^3; \end{cases} \qquad \text{à } -150^\circ\text{C} \begin{cases} a = 5{,}69 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \\ c = 11{,}92 \pm 0{,}02 \text{ Å}, \\ V = 386 \text{ Å}^3; \end{cases}$$

$Z = 4$ molécules par maille.

La variation relative du volume de la maille lors de la transition est donc de l'ordre de 0,5 %.

Le groupe spatial est $P\,4_1 2_1 2$ ou $P\,4_3 2_1 2$. Les enregistrements destinés aux mesures d'intensités ont été effectués à — 150°C avec le rayonnement $Mo\,K_\alpha$ et un angle de précession de 30°. Comme pour la phase I, la position de la molécule a été localisée grâce à un programme de minimisation du facteur R. Quelques réflexions intenses furent d'abord utilisées, puis toutes les réflexions $0kl$; $R = 0{,}145$ pour 97 réflexions avec les paramètres suivants :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B (Å²).
O...........	—0,080	—0,080	0	3
C_1...........	—0,072	0,117	0,065	3
C_2...........	0,121	0,247	0,043	3
H_1...........	—0,217	0,138	0,123	3,7
H_2...........	0,172	0,410	0,082	3,7

Conclusion. — Le modèle retenu pour la phase I est en accord avec les travaux cités en début de Note. Toutefois, chaque molécule ne peut occuper que quatre positions distinctes et non cinq [1]; l'entropie associée à la transition ordre-désordre est donc $R \log 4 = 2{,}76$ u. e. L'entropie des modes de vibration de réseau est probablement plus élevée en phase I, car la valeur expérimentale de l'entropie de transition est 3,26 u. e.

L'affinement des deux structures cristallines est en cours, ainsi que l'étude des relations entre les deux réseaux. Enfin, l'étude par diffrac-

tion X, sur monocristal, du furanne sous pression à la température ambiante est commencée.

(*) Séance du 24 février 1969.
(1) G. Waddington et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4662.
(2) F. Fried et B. Lassier, *J. Chim. Phys.*, 1, 1966, p. 75.
(3) F. Fried, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1497.
(4) M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 695.
(5) M. Renaud et R. Fourme, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 89 (2), 1966, p. 243.
(6) S. C. Abrahams et W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 93.
(7) B. Bak, L. Hansen et J. Rastrup-Andersen, *Dis. Faraday Soc.*, 19, 1955, p. 30.

*(Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Paris,
91-Orsay, Essonne.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation et caractérisation d'un ultraphosphate de lanthane.* Note (*) de M[lle] **Sylvie Jaulmes**, présentée par M. Jean Wyart.

Obtention, par chauffage dans un creuset d'or d'une solution de phosphate de lanthane, de cristaux LaP_5O_{14} orthorhombiques : $a = 8{,}84$ Å, $b = 9{,}14$ Å, $c = 13{,}24$ Å, Z = 4; groupe de symétrie : P*nc* 2 ou P*ncm*.

De nombreuses études ont été faites sur les pyrophosphates de cations monovalents, bivalents et tétravalents; il a paru intéressant de connaître ceux des cations trivalents et, en particulier, ceux des lanthanides.

La méthode de Hautefeuille et Margottet (1) permet de préparer certains pyrophosphates cristallisés : l'oxyde est dissous dans de l'acide phosphorique et la solution limpide est chauffée jusqu'à l'obtention de microcristaux.

Cette méthode a été employée pour la préparation du pyrophosphate de lanthane. Suivant les conditions opératoires, plusieurs composés ont été obtenus. Si la cristallisation est faite dans un ballon de verre, on obtient le pyrophosphate $La_4(P_2O_7)_3$. Par contre, la cristallisation à des températures voisines, dans un creuset d'or, donne un composé qui, par son diagramme Debye-Scherrer, est différent du précédent.

Pour doser le phosphore et le lanthane dans ce nouveau phosphate, il a été nécessaire de le mettre en solution. Il n'est attaqué que par une solution assez concentrée de carbonate de sodium à l'ébullition pendant quelques heures; la suspension de carbonate de lanthane disparaît par acidification à l'acide nitrique concentré et chaud.

Le phosphore a été dosé par la méthode de Frey (2) : précipitation du phosphomolybdate d'ammonium, celui-ci étant dosé par acidimétrie. Le lanthane a été précipité sous forme d'oxalate à pH bien déterminé. Cet oxalate est calciné pour peser l'oxyde de lanthane. Les résultats ont été confirmés par des mesures de fluorescence X : le lanthane a été dosé dans des solutions aqueuses acides avec l'oxyde de lanthane comme étalon; le phosphore a été dosé dans des perles au borax avec le phosphate diammonique comme étalon. Le tableau I rassemble les résultats.

Tableau I.

	Moyenne des résultats.	Pourcentages calculés pour LaP_5O_{14}.
Pourcentages de P, 29,4; 29,6; 30,1.....	29,7	29,9
Pourcentages de La, 28,0; 27,0.........	27,5	26,8

On peut donner à ce phosphate inconnu la formule LaP_5O_{14}. Cette formule, selon la classification de Corbridge (3), correspondrait à un ultraphosphate dont l'anion est du type $(P_nO_{3n-1})^{(n-2)-}$ avec, ici, $n = 5$.

TABLEAU II.

	I.	d_{hkl} obs.	d_{hkl} calc.	h k l.
4,99......	mF	8,86	8,84	1 0 0
5,85......	mF	7,56	7,52	0 1 1
6,70......	mF	6,602	6,62	0 0 2
6,975.....	mF	6,343	6,354	1 1 0
8,375.....	m	5,288	5,299	1 0 2
9,713.....	F	4,566	4,570	0 2 0
10,063.....	F	4,408	4,420	2 0 0
11,5.......	F	3,863	3,881	1 2 1
11,863.....	FF	3,747	3,761	0 2 2
12,188.....	F	3,647	{ 3,6759	2 0 2
			3,6248	1 1 3
12,888.....	f	3,454	3,461	1 2 2
13,538.....	mf	3,291	3,310	0 0 4
14,063.....	m	3,170	3,177	2 2 0
14,463.....	mf	3,084	3,089	2 2 1
15,2.......	FF	2,938	{ 3,9467	3 0 0
			2,9356	1 1 4
15,675.....	mf	2,851	2,864	2 2 2
16,013.....	ff	2,792	2,805	3 1 0
16,45......	mf	2,720	2,744	3 1 1
16,775.....	mF	2,669	2,681	0 2 4
17,425.....	f	2,572	{ 2,5785	2 2 3
			2,5659	1 2 4
17,775.....	ff	2,523	2,507	0 3 3
18,038.....	ff	2,4875	2,4765	3 2 0
18,263.....	mF	2,4579	2,4646	2 3 1
19,725.....	mF	2,2822	2,2850	0 4 0
20,5.......	mF	2,1994	{ 2,2045	2 1 5
			2,2009	3 0 4
20,8.......	mF	2,1690	2,1729	3 2 3
21,163.....	mF	2,1336	2,1397	3 1 4
21,75......	m	2,0786	2,0845	1 1 6
22,363.....	ff	2,0245	2,0298	2 4 0
23,075.....	F	1,8552	1,9675	4 2 1
23,563.....	f	1,9268	{ 1,9254	3 1 5
			1,9298	2 1 6
23,95......	mf	1,8974	1,9054	4 2 2
25,213.....	mF	1,8081	{ 1,8057	3 4 0
			1,8087	3 2 5
25,65......	mf	1,7794	1,7740	1 5 1
26,975.....	mf	1,6980	1,6978	1 4 5
27,5.......	mf	1,6681	{ 1,6682	4 1 5
			1,6712	3 4 3
27,938.....	f	1,6442	{ 1,6475	3 2 6
			1,6489	5 2 0
28,213.....	ff	1,6293	{ 1,6267	1 0 8
			1,6252	2 2 7
28,863.....	mf	1,5957	{ 1,5906	4 2 5
			1,6000	5 2 2
29,35......	f	1,5714	{ 1,5737	4 3 4
			1,5746	1 5 4

Radiation K_{α} Cu, filtre Ni, 40 kV, 20 mA, pose 4 h.

La densité mesurée est de 3,37.

A partir d'un cristal unique on a pu déterminer le système cristallin et mesurer les paramètres à l'aide de la méthode de Weissenberg (strates *hk*0 et *hkl*). LaP_5O_{14} cristallise dans le système orthorhombique avec $a = 8{,}8_4$ Å, $b = 9{,}1_4$ Å, $c = 13{,}2_4$ Å, ce qui, compte tenu de la densité, indique qu'il y a quatre groupements LaP_5O_{14} par maille. Le groupe d'espace est P*nc*2 ou P*ncm*.

La connaissance de la valeur des paramètres permet de donner les indices des raies du diagramme Debye-Scherrer et de calculer les distances interréticulaires pour chaque valeur de θ. Le tableau II donne également pour chaque raie son intensité, la valeur de l'angle θ et la distance interréticulaire observée.

D'autres études sont en cours sur les autres phases observées avec le lanthane et sur les composés préparés de façon analogue avec d'autres cations trivalents, en particulier avec quelques autres lanthanides.

(*) Séance du 24 février 1969.

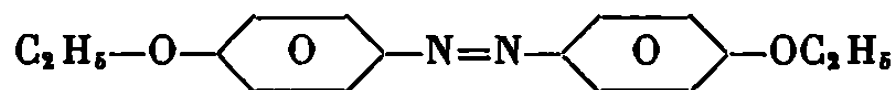
(1) HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *Comptes rendus*, 96, 1883, p. 1052.
(2) FREY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 685.
(3) CORBRIDGE, *Topics in phosphorus chemistry*, Interscience Publishers, New-York, 1966, p. 268.

(*Laboratoire de Chimie,
École Polytechnique,
17, rue Descartes, 75-Paris, 5e*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du 4.4'-azodiphénétole.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Galigné** et **Jean Falgueirettes**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure du 4.4'-azodiphénétole a été déterminée à partir des données tridimensionnelles de diffraction des rayons X et affinée par la méthode des moindres carrés. Les mesures d'intensités ont été effectuées au moyen d'un diffractomètre à compteur et le facteur d'accord est de 0,11 pour 840 réflexions en fin d'affinement avec agitation thermique isotrope.

Le 4.4'-azodiphénétole



donne assez difficilement de bons cristaux. Par refroidissement lent d'une solution de ce produit dans le toluène, nous avons obtenu des plaquettes que nous avons pu tailler avec une lame de rasoir afin d'obtenir des cristaux prismatiques. Le cristal utilisé avait pour dimensions 0,3 × 0,4 × 1 mm.

Données cristallographiques :

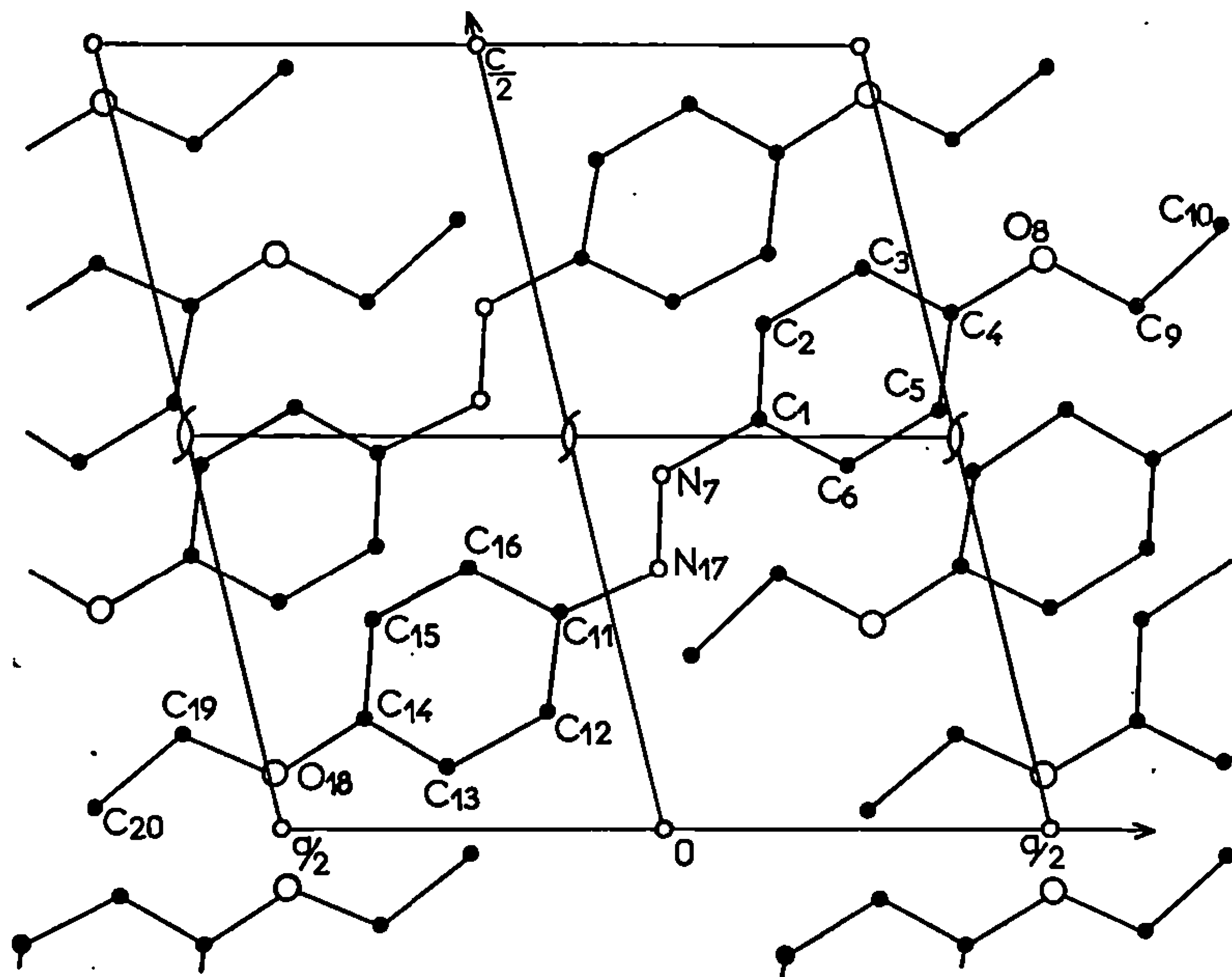
$a = 9{,}77 \pm 0{,}01$ Å, $\beta = 104^\circ \pm 0{,}1^\circ$,
$b = 7{,}59 \pm 0{,}01$ Å,
$c = 20{,}57 \pm 0{,}02$ Å.

Groupe spatial $P\,2_{1/c}$ (d'après les extinctions systématiques).
Densité mesurée : $D_m = 1{,}10$.
Densité calculée $D_c = 1{,}13$.
Nombre de molécules par maille : $Z = 4$.
Les mesures d'intensités ont été effectuées sur le diffractomètre « Enraf-Nonius » non automatique par la méthode du balayage $\theta/2\theta$.

Détermination de la structure. — *Projection* xOz. — L'étude de la région proche de l'origine d'une fonction de Patterson ponctualisée fournit l'orientation des cycles benzéniques; la molécule étant supposée plane, cette même fonction permet d'obtenir une hypothèse de départ. Plusieurs synthèses de Fourier suivies d'un affinement par la méthode des moindres carrés permettent d'abaisser le facteur d'accord jusqu'à $R = 0{,}20$ pour cette projection.

Détermination de y. — L'étude de la projection sur yOz de la fonction de Patterson amène à placer la molécule à la cote 1/4. L'hypothèse obtenue en tenant compte des résultats de la projection xOz a pu être améliorée

par des synthèses de Fourier tridimensionnelles. Plusieurs cycles d'affinement portant sur les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes autres que ceux d'hydrogène conduisent au facteur d'accord $R = 0,11$ pour 840 réflexions.



Projection de la structure du 4.4'-azodiphénétole sur le plan xOz.

Résultats. — Les coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus à ce stade de l'affinement sont reportés dans le tableau.

TABLEAU.

Coordonnées et facteurs d'agitation thermique (pour les numéros des atomes, voir *fig.*).

Atome.	x.	y.	z.	B.	Atome.	x.	y.	z.	B.
C_1......	0,252	0,224	0,261	3,4	C_{11}.....	0,075	0,239	0,139	3,5
C_2......	0,293	0,138	0,323	3,8	C_{12}.....	0,120	0,312	0,075	4,0
C_3......	0,434	0,144	0,358	3,3	C_{13}.....	0,262	0,306	0,040	4,3
C_4......	0,534	0,230	0,330	4,0	C_{14}.....	0,359	0,222	0,070	3,5
C_5......	0,489	0,322	0,267	3,3	C_{15}.....	0,320	0,142	0,134	4,4
C_6......	0,347	0,313	0,233	4,2	C_{16}.....	0,173	0,150	0,166	3,9
N_7......	0,103	0,203	0,228	3,9	N_{17}.....	0,071	0,259	0,169	4,4
O_8......	0,670	0,224	0,365	4,2	O_{18}.....	0,496	0,232	0,033	4,4
C_9......	0,777	0,313	0,337	4,6	C_{19}.....	0,600	0,139	0,061	4,6
C_{10}.....	0,920	0,274	0,387	6,1	C_{20}.....	0,743	0,183	0,012	5,2

La figure représente la projection de la structure sur le plan xOz.

La molécule est approximativement plane et l'angle entre son plan et le plan xOz est de 35°. Les molécules ont toutes la même direction et la

principale caractéristique de l'empilement est le voisinage de groupements $-OC_2H_5$ et $-N=N-$ de molécules voisines. Ce fait a déjà été rencontré pour l'anisaldazine ([1]) qui présente, comme le 4.4'-azodiphénétole une phase nématique à la fusion.

Nous poursuivons actuellement l'affinement en utilisant un plus grand nombre de mesures d'intensités de réflexions et en affectant les atomes de coefficients d'agitation thermique anisotrope.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) J. L. Galigné et J. Falgueirettes, *Acta Crystallographica*, B, 24, 1968, p. 1523.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie*
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, de l'ion carbonate dans quelques apatites calciques préparées à haute température.* Note (*) de Mlle **Monique Massuyes**, MM. **Jean-Christian Trombe**, **Gilbert Bonel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les ions carbonate peuvent être localisés dans deux types de sites du réseau des apatites. Les auteurs montrent que les positions des bandes d'absorption dans l'infrarouge correspondant à ces ions dépendent non seulement de leur localisation mais, aussi, de la composition des apatites.

On sait que les apatites constituent une famille de solides cristallisant le plus souvent dans le système hexagonal, et dont la composition peut être exprimée par la formule générale



$$Me_{10}(XO_4)_6Y_2.$$



$$Me = Ca, Sr, Ba, \ldots; \quad X = P, As, \ldots; \quad Y = F, Cl, Br, OH, \ldots.$$

Elles peuvent fixer des ions carbonate par réaction dans l'état solide. On prépare ainsi deux types d'apatites carbonatées qui diffèrent par la localisation des ions carbonate [(1), (2)]. Ceux-ci peuvent être en effet fixés :

— soit sur l'axe sénaire hélicoïdal du réseau des apatites, par suite d'une substitution totale ou partielle des ions OH^- de l'hydroxyapatite : il s'agit alors d'apatites carbonatées de *type A*;

— soit en des sites différents qui ne sont pas connus de façon précise : il s'agit alors d'apatites carbonatées de *type B* [(3), (4)] qui correspondent aux apatites naturelles du type Francolites.

De plus, on sait préparer des apatites carbonatées qui renferment des ions carbonate dans les deux types de sites que nous venons de considérer (4).

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge de ces apatites carbonatées présentent des bandes d'absorption qui permettent d'établir la localisation des ions carbonate : l'apatite carbonatée phosphocalcique de type A est caractérisée par deux bandes intenses situées aux environs de 1465 et de 1533 cm^{-1}; la fluroapatite phosphocalcique carbonatée de type B est caractérisée par deux bandes intenses situées aux environs de 1430 et de 1455 cm^{-1}. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge des fluorapatites phosphocalciques contenant des carbonates dans les deux types de sites présentent trois bandes intenses (4) :

— la première située entre 1551 et 1533 cm^{-1} correspond aux ions carbonate des sites de type A(ν_3'') (5);

— la deuxième située entre 1465 et 1455 cm^{-1} correspond aux ions carbonate des deux types de sites $[\nu'_3(CO_3^{2-}$ type A$) + \nu''_3(CO_3^{2-}$ type B$)]$;

— la troisième située entre 1430 et 1410 cm^{-1} correspond aux ions carbonate des sites de type B(ν'_3).

Les résultats précédents montrent que pour un ion carbonate localisé dans un site déterminé, la position des bandes d'absorption dans l'infrarouge varie avec la composition de l'apatite considérée. Cependant, on voit

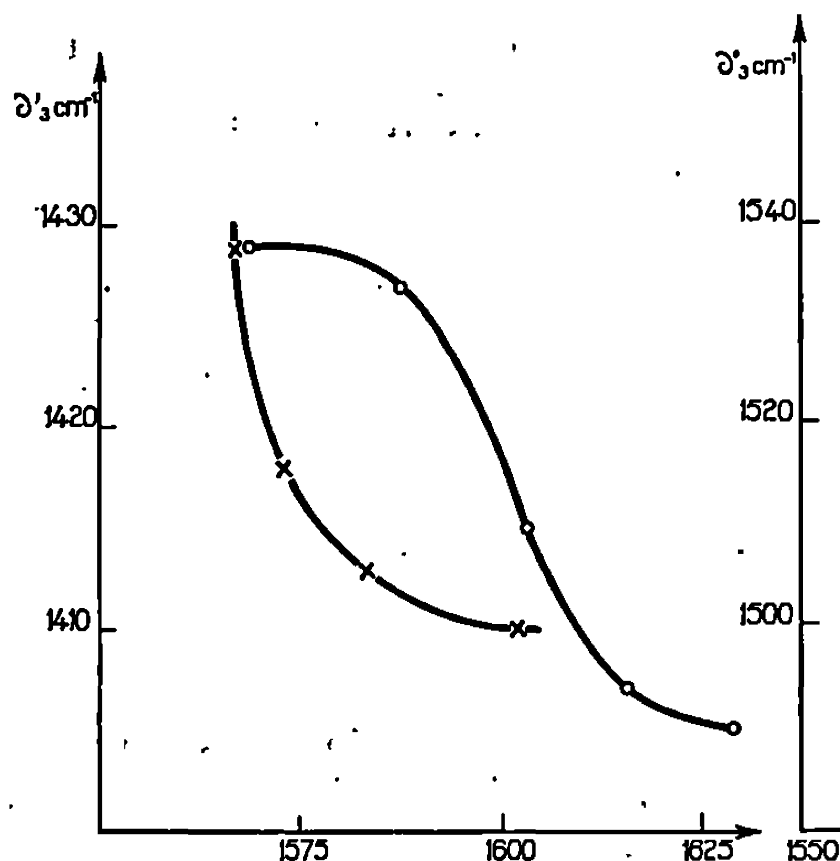


Fig. 1.

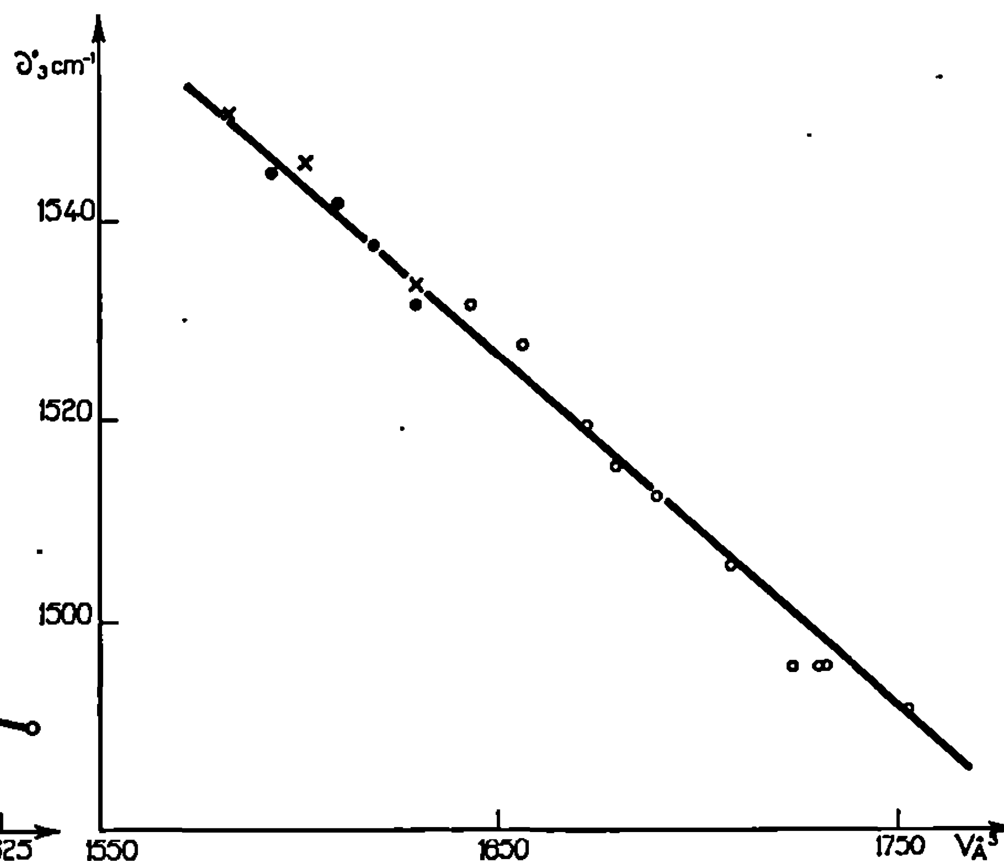


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation, en fonction du volume de la maille de l'apatite, de la position de la bande d'absorption dans l'infrarouge ν'_3, correspondant aux ions carbonate localisés dans les sites de type B :

(○) dans une série de fluorchlorapatites carbonatées de type B;

(×) dans une série de fluorapatites carbonatées mixtes de type A-B.

Fig. 2. — Variation en fonction du volume de la maille de l'apatite, de la position de la bande d'absorption dans l'infrarouge ν''_3 correspondant aux ions carbonate localisés dans les sites de type A.

(×) dans une série de fluorapatites carbonatées phosphocalciques de type A-B;

(●) dans une série d'hydroxyapatites carbonatées phospho-calciques de type A-B;

(○) dans une série de phosphoarsénioapatites carbonatées calciques de type A.

que les déplacements des bandes sont suffisamment faibles pour que les attributions ne puissent pas être mises en doute. Il en résulte que la position des bandes d'absorption des ions carbonate dépend essentiellement de leur localisation dans le réseau apatitique.

Nous avons approfondi l'étude de ces variations de la position des bandes en fonction de la composition des apatites. Pour cela, nous avons tout

d'abord étudié le déplacement des bandes d'absorption des ions carbonate localisés dans les sites de type B dans deux séries de solutions solides :

a. les fluorchlorapatites carbonatées phosphocalciques de type B;

b. les fluorapatites carbonatées phosphocalciques de type AB.

La figure 1 représente la variation de la position de la bande ν'_3 des ions carbonate en fonction du volume de la maille de ces apatites.

On voit que la courbe de variation qui correspond aux fluorchlorapatites carbonatées de type B ne se superpose pas à celle qui correspond aux fluorapatites carbonatées mixtes de types A-B. Les solutions solides étudiées dans ce cas ne diffèrent que par la nature des ions fixés sur l'axe sénaire hélicoïdal : *on peut en déduire que la position de la bande ν'_3 des ions carbonate localisés dans les sites de type B est influencée à la fois par la nature de l'ion fixé sur l'axe sénaire hélicoïdal et par le volume de la maille cristalline.*

Nous avons ensuite étudié le déplacement des bandes d'absorption des ions carbonate localisés dans les sites de type A dans trois séries de solutions solides :

a. les hydroxyapatites carbonatées phosphocalciques de type A;

b. les fluorapatites carbonatées phosphocalciques de type A-B;

c. les phosphoarsénioapatites carbonatées calciques de type A ([6]).

La figure 2 représente la variation de la bande ν''_3 de l'ion carbonate en fonction du volume de la maille de ces apatites. On constate que les points représentatifs se placent approximativement sur une droite. *Il semble donc que, dans ce cas, le déplacement de cette bande soit dû aux variations du volume de la maille : les divers ions constituant l'apatite interviendraient alors uniquement par leur taille.*

Par ailleurs, nous avons constaté que pour l'ensemble des apatites carbonatées de type A, les deux composantes ν'_3 et ν''_3 se rapprochent quand le paramètre *a* de la maille croît. Ce rapprochement indique que l'ion carbonate est de moins en moins déformé lorsque le paramètre *a* de l'apatite carbonatée augmente; ceci confirme que le diamètre des canaux augmente avec le paramètre *a*.

En conclusion, nous avons montré que les bandes d'absorption dans l'infrarouge des ions carbonate localisés dans un site déterminé de l'apatite, se déplacent vers les bas nombres d'onde lorsque le volume de la maille croît.

Ce résultat est en accord avec ceux qui ont été obtenus au cours de l'étude de nombreux autres solides ([7]).

En outre, les ions qui constituent l'apatite interviennent, suivant les cas, soit par leur nature, soit uniquement par leur taille.

(*) Séance du 20 janvier 1969.

([1]) R. WALLAEYS, *C. R. Coll. intern. Chimie pure et appliquée*, Münster, Westph., 1954, p. 183.

([2]) G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 923.
([3]) G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 263, 1966, p. 1010.
([4]) J. C. Trombe, G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1113.
([5]) L'ion carbonate non déformé appartient au groupe de symétrie D_{3h} et possède quatre modes de vibration fondamentaux. Dans les apatites l'ion carbonate a une symétrie plus faible; le mode de vibration ν_3 perd son caractère dégénéré et donne naissance à deux bandes : nous notons ν'_3 la composante située vers les bas nombres d'onde et ν''_3 la composante située vers les nombres d'onde élevés.
([6]) M. Massuyes, *Diplôme d'Études supérieures*, Toulouse, 1968.
([7]) P. Tarte, *Thèse d'Agrégation de l'Enseignement supérieur*, Bruxelles, 1965.

(Département de Chimie inorganique,
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31 - *Toulouse, Haute - Garonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* VF_3-MF_2 (M = Ca, Sr *ou* Ba).

Note (*) de M. **Jean-Claude Cretenet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par analyse thermique différentielle et diffraction X des systèmes VF_3-MF_2(M = Ca, Sr ou Ba) a permis de caractériser cinq combinaisons qui correspondent à l'union des deux fluorures MF_2 et VF_3 dans les rapports molaires MF_2/VF_3 = 3/2 pour Ba ou Sr et 1/1 pour Ca, Sr ou Ba. $CaVF_5$ est dimorphe, la forme basse température α est orthorhombique et présente une surstructure. $BaVF_5$, $Ba_3(VF_6)_2$, $Sr_3(VF_6)_2$ sont isotypes et cristallisent dans le système quadratique. $SrVF_5$ est monoclinique. Toutes ces phases sont nouvelles.

Selon une technique précédemment établie [(1), (2)], l'étude des diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes VF_3-MF_2 (M = Ca, Sr ou Ba) par analyse thermique différentielle a montré l'existence de cinq combinaisons. Elles correspondent à l'union des deux fluorures MF_2 et VF_3 dans les rapports molaires 3/2 et 1/1. Ces combinaisons sont caractérisées par leur spectre Debye-Scherrer. Le type MVF_5 se manifeste pour chaque élément mis en jeu. Le type $M_3(VF_6)_2$ est obtenu pour Ba et Sr. $BaVF_5$ et $Ba_3(VF_6)_2$ sont à fusion congruente; ils se distinguent ainsi de $CaVF_5$, $SrVF_5$ et $Sr_3(VF_6)_2$ qui donnent une réaction péritectique. Le composé $CaVF_5$ est dimorphe.

$Ba_3(VF_6)_2$ et $BaVF_5$, bien que très nettement isotypes, ne manifestent aucune miscibilité à l'état solide, dans tout le domaine de température considéré. Toutes ces combinaisons sont définies. Les résultats relatifs à cette étude sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU.

$\frac{MF_2}{VF_3}$.		Péritexie (°C).	Fusion (°C).	Maille.	
$\frac{3}{2}$.	$Ba_3(VF_6)_2$	–	1020	Quadratique	a = 14,80 Å; c = 7,63 Å d = 4,35 ; Z = 6
	$Sr_3(VF_6)_2$	820	–	Quadratique	a = 14,21 Å; c = 7,28 Å d = 4,11 ; Z = 6
$\frac{1}{1}$.	$BaVF_5$	–	940	Quadratique	a = 14,97 Å; c = 7,53 Å d = 4,51 ; Z = 16
	$SrVF_5$	860	–	Monoclinique	a = 14,51₇ Å; b = 7,19 Å c = 7,01 Å; α = 95°18′ d = 4,23 ; Z = 8
	$CaVF_5$	980	–	Orthorhombique	a = 20,38 Å; b = 19,84 Å c = 7,49₈ Å; d = 3,25 ; Z = 32 $\alpha \underset{905°C}{\rightleftharpoons} \beta$

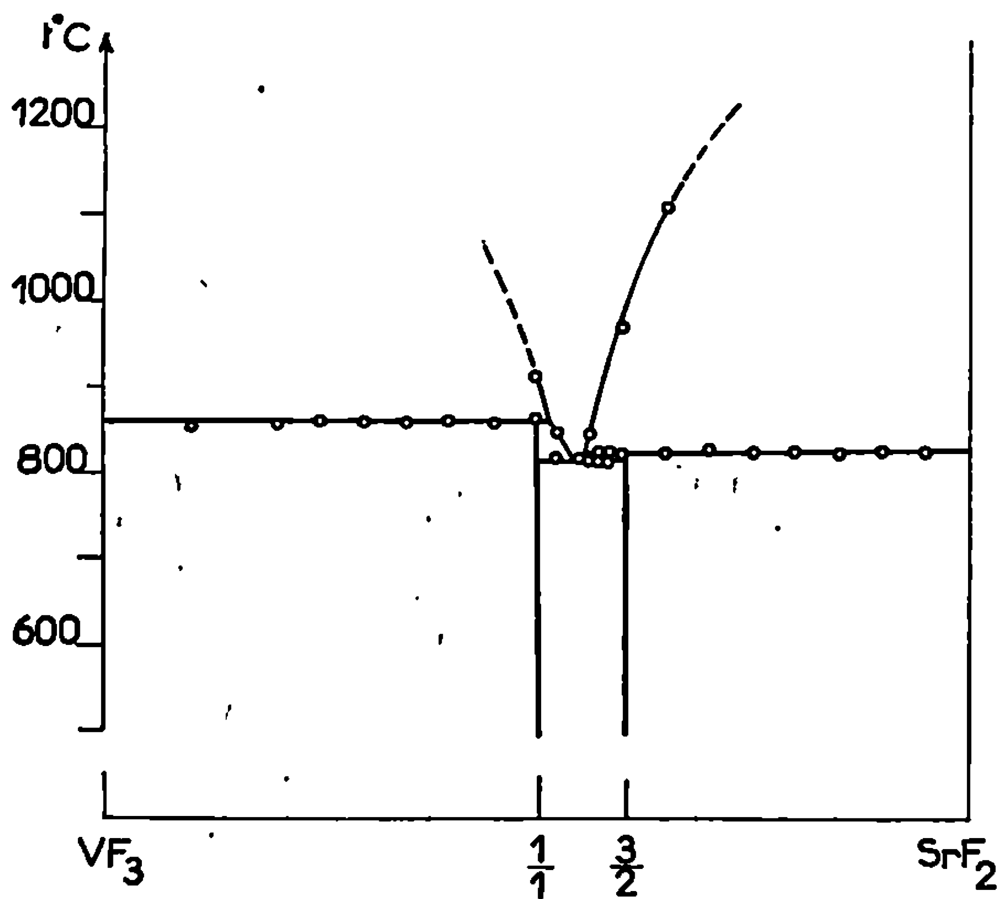


Fig. 1.

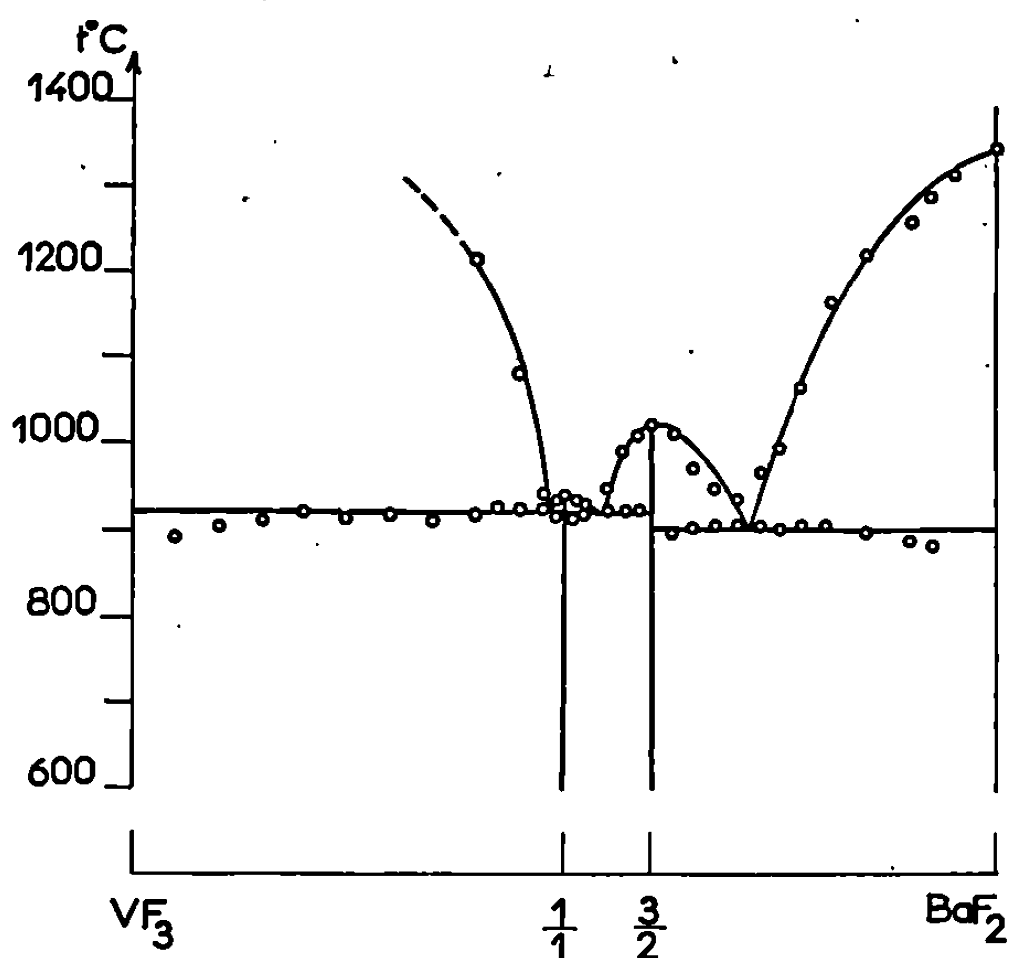


Fig. 2.

Quatre de ces composés ont pu être indexés par isotypie :

— $BaVF_5$, $Ba_3(VF_6)_2$ et $Sr_3(VF_6)_2$ avec $BaFeF_5$ [3].

Une seule règle d'existence est observée pour ces trois composés :

$$hkl, \quad h+k+l=2n,$$

ce qui est compatible avec huit groupes spaciaux : I 4/*mmm*, I $\bar{4}$2 *m*, I $\bar{4}$ *m* 2, I 4 *mm*, I 422, I $\bar{4}$, I 4, I 4/*m*.

— $SrVF_5$ avec $SrFeF_5$ [3].

Les règles d'existence suivantes sont observées :

$$kol, \quad l = 2n,$$
$$oko, \quad k = 2n.$$

Ce qui correspond au groupe spatial P $2_1/c$.

La symétrie de $CaVF_5$ a été déterminée par une étude sur monocristal — cristal tournant et chambre de Weissenberg. Elle correspond à une maille orthorhombique. Les clichés de Weissenberg effectués selon l'axe *c*

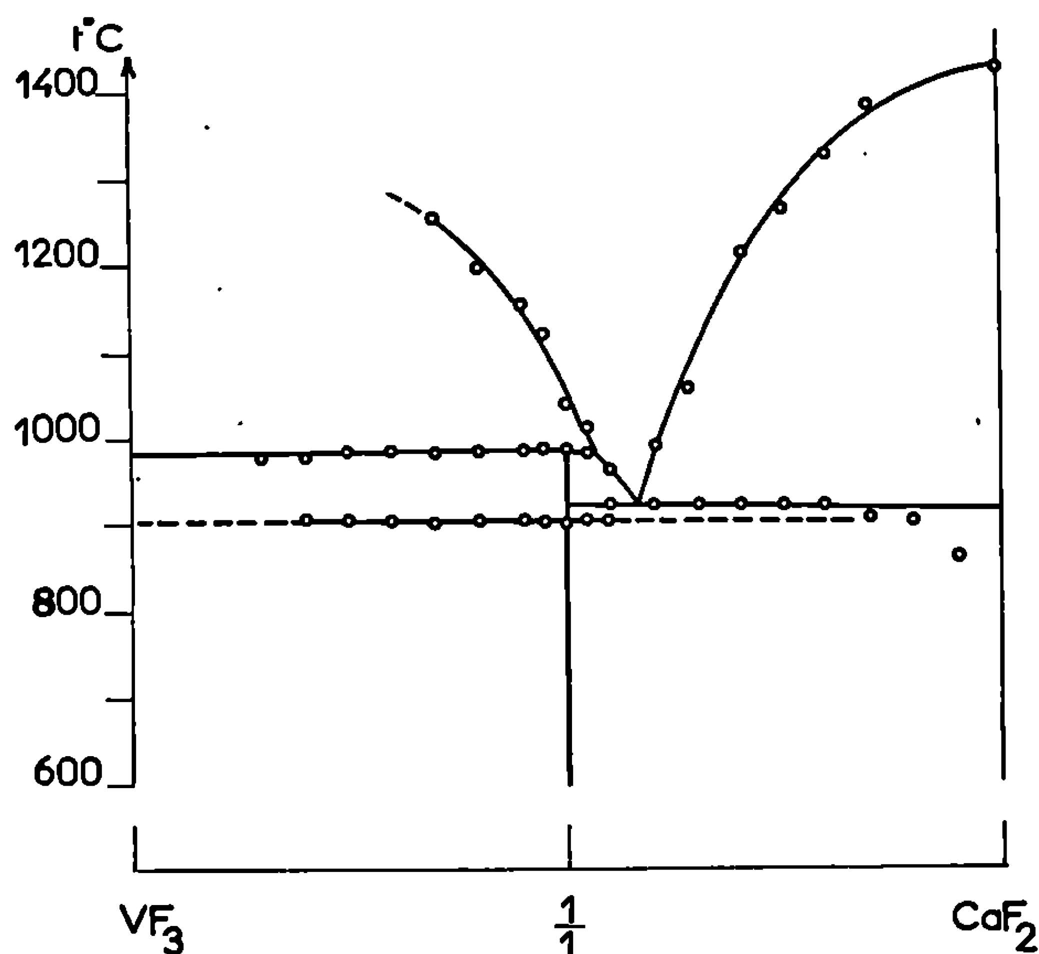


Fig. 3.

manifestent des strates fortes entre lesquelles s'intercalent des strates très faibles correspondant à des paramètres $a = 20,38$ Å, $b = 19,84$ Å, quadruples de ceux obtenus en considérant les strates fortes. $CaVF_5$ possède donc une surstructure, la symétrie cristalline s'établissant sur 32 groupements $CaVF_5$. La phase $CaVF_{5\beta}$ n'a pu être conservée par trempe.

(*) Séance du 17 février 1969.

(¹) J.-C. Cousseins et J.-C. Cretenet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1464.
(²) J.-C. Cretenet et J.-C. Cousseins, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 240.
(³) J. Ravez, J. Viollét, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1325.

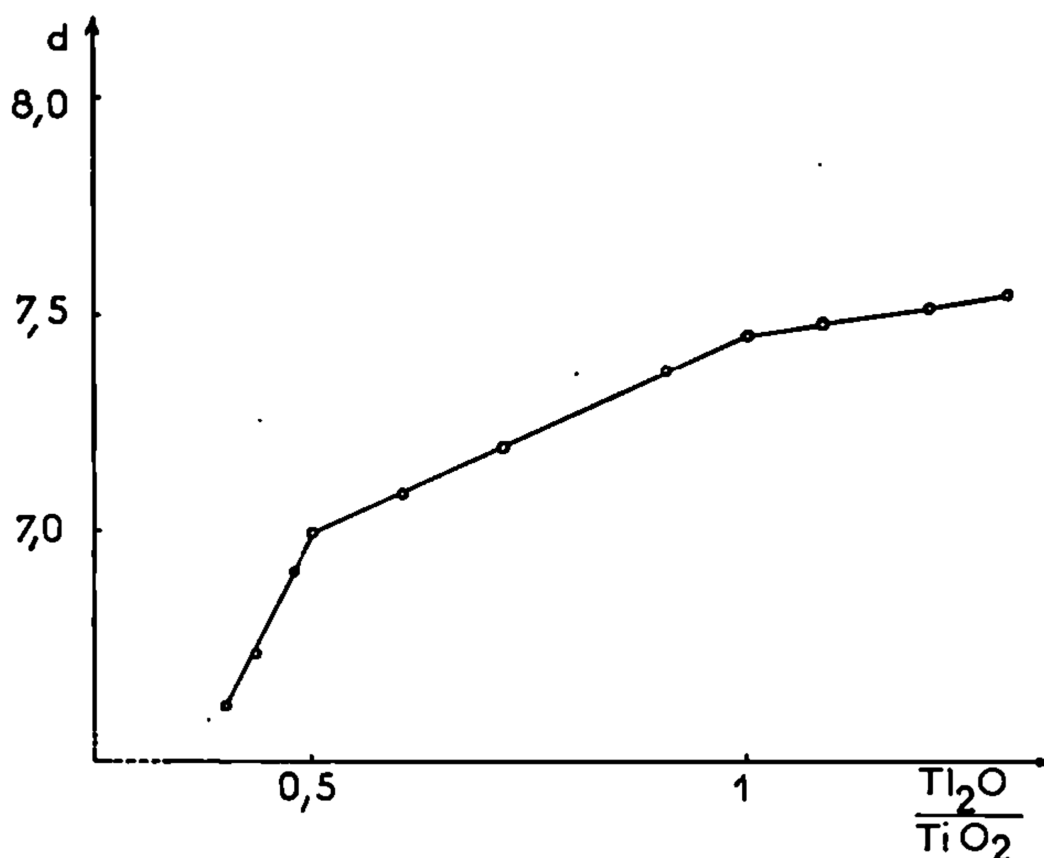
(*Sorbonne, Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux nouveaux composés du système titane IV-oxygène-thallium.* Note (*) de MM. **Michel Tournoux, Henri Le Rohellec** et **Alain Verbaere**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par voie sèche du système Ti^{IV}-O-Tl^{I} nous a permis de mettre en évidence deux composés inédits : un métatitanate Tl_2TiO_3, un dititanate $Tl_2Ti_2O_5$. Le métatitanate a fait l'objet d'une étude sur monocristal, il cristallise dans le système orthorhombique, ses paramètres sont : a = 12,403 ± 0,008 Å, b=9,614 Å, c = 3,752 Å. Il appartient à l'un des groupes d'espace suivants : C_{2v}^{9} (P*na* 2_1), D_{2h}^{16} (P *nam*).

Le thallium diffère des autres éléments du groupe III B par la stabilité du degré d'oxydation I. A cet état son comportement rappelle souvent celui des alcalins. On constate ainsi l'isomorphisme de nombreux composés du thallium et du potassium.

Nous avons étudié le système Ti^{IV}-O-Tl^{I} en chauffant, à 600°C, pendant 4 h, sous atmosphère inerte, des mélanges intimes de carbonate



de thallium et de dioxyde de titane correspondant à des rapports molaires Tl_2CO_3/TiO_2 compris entre 0,40 et 1,5. Les produits ainsi obtenus ont été broyés et soumis à une seconde chauffe dans les mêmes conditions.

L'analyse chimique effectuée par oxydoréduction pour le thallium et par colorimétrie pour le titane montre que les produits finaux ne contiennent que du titane IV, de l'oxygène et du thallium I. Ces produits ont été soumis à une étude pyenométrique et radiocristallographique.

L'étude radiocristallographique révèle l'existence de deux phases nouvelles, simultanément présentes pour des rapports $0,5 < Tl_2O/TiO_2 < 1$. Le mode de refroidissement des préparations est sans influence sur la nature de ces phases.

L'examen de l'évolution de la densité avec la composition permet d'établir sans ambiguïté leur formule (*fig.*). La courbe $d = f(Tl_2O/TiO_2)$ est formée

TABLEAU I.

Tl_2TiO_3.

h k l.	d_{calc}(Å).	d_{mes}(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d_{calc}(Å).	d_{mes}(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
1 1 0...	7,60	7,57	10	4 4 1...	1,695	1,694	20
0 2 0...	4,80	4,80	30	6 2 1...	1,694	–	–
1 2 0...	4,48	4,48	15	7 2 0...	1,662	1,663	5
3 1 0...	3,79	3,78	20	0 6 0...	1,602	1,609	15
1 1 1...	3,36	3,36	15	3 2 2...	1,610	–	–
2 0 1...	3,21	3,21	45	1 6 0...	1,589	1,587	20
3 2 0...	3,13	3,14	30	6 4 0...	1,567	1,568	30
1 3 0...	3,10	3,11	100	2 3 2...	1,566	–	–
4 0 0...	3,10	–	–	2 6 0...	1,551	1,551	5
2 1 1...	3,04	3,04	15	7 3 0...	1,551	–	–
4 1 0...	2,95	2,95	60	8 1 0...	1,530	1,531	10
1 2 1...	2,88	2,88	30	5 5 0...	1,520	1,518	5
2 3 0...	2,84	2,83	90	7 2 1...	1,519	–	–
2 2 1...	2,67	2,67	55	4 2 2...	1,522	–	–
3 1 1...	2,67	–	–	4 5 1...	1,498	1,498	15
4 2 0...	2,60	2,60	15	3 6 0...	1,494	–	–
3 3 0...	2,53	2,53	2	1 4 2...	1,468	1,464	5
0 3 1...	2,43	2,43	30	8 0 1...	1,432	1,438	5
1 3 1...	2,391	2,392	15	4 6 0...	1,423	1,418	<2
4 0 1...	2,390	–	–	7 4 0...	1,426	–	–
4 1 1...	2,319	2,318	2	8 2 1...	1,373	1,377	<2
2 4 0...	2,241	2,237	10	6 1 2...	1,375	–	–
4 2 1...	2,140	2,142	5	1 7 0...	1,365	1,360	<2
3 3 1...	2,099	2,098	5	1 5 2...	1,335	1,337	5
3 4 0...	2,078	2,075	5	4 4 2...	1,335	–	–
5 3 0...	1,961	1,959	10	2 5 2...	1,312	1,315	5
4 3 1...	1,916	1,918	15	1 7 1...	1,283	1,285	<2
1 5 0...	1,900	1,900	30	6 6 0...	1,268	1,268	5
6 2 0...	1,900	–	–	9 3 0...	1,266	–	–
5 2 1...	1,900	–	–	5 6 1...	1,267	–	–
0 0 2...	1,876	1,878	10	9 2 1...	1,249	1,249	5
2 5 0...	1,836	1,835	20	2 0 3...	1,226	1,232	15
6 1 1...	1,780	1,780	25	1 1 3...	1,234	–	–
0 2 2...	1,748	1,751	2	0 8 0...	1,203	1,204	5
5 3 1...	1,738	1,735	5	5 7 0...	1,203	–	–
6 3 0...	1,737	–	–	10 2 0...	1,202	–	–
0 5 1...	1,711	1,711	15	1 2 3...	1,205	–	–

de trois segments de droites, les cassures correspondent à des rapports Tl_2O/TiO_2 respectivement égaux à 0,5 et 1. Il existe donc un métatitanate Tl_2TiO_3 et un dititanate $Tl_2Ti_2O_5$. Ces composés sont respectivement de couleur beige clair et jaune foncé. Ils ne sont pas hygroscopiques contrairement aux produits correspondant à des rapports $Tl_2O/TiO_2 > 1$ qui semblent contenir du Tl_2O libre en présence de métatitanate.

Il s'est avéré possible d'obtenir des monocristaux de métatitanate de thallium par dissolution à 600°C de ce composé dans le carbonate de thallium fondu et évaporation du solvant.

La symétrie est orthorhombique, les paramètres sont :

$$a = 12,403 \pm 0,008 \text{ Å},$$
$$b = 9,614 \pm 0,006 \text{ Å},$$
$$c = 3,752 \pm 0,003 \text{ Å}.$$

La densité mesurée $d = 7,46$ correspond à quatre motifs Tl_2TiO_3 par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 7,50$). Le spectre de poudre a été indexé (tableau I).

Les conditions d'existence :

les taches $0\,k\,l$ n'existent que pour $k + l = 2\,n$;

les taches $h\,0\,l$ n'existent que pour $h = 2\,n$

sont compatibles avec deux groupes spatiaux : C_{2v}^{9}(P *na*2_1) et D_{2h}^{16}(P *nam*).

Le spectre Debye-Scherrer de $Tl_2Ti_2O_5$ est indiqué dans le tableau II.

TABLEAU II.

$Tl_2Ti_2O_5$.

d_{mes} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{mes} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
9,28	10	2,082	15
3,74	30	1,922	15
3,57	10	1,883	20
3,39	10	1,865	5
3,19	55	1,789	15
3,09	100	1,752	5
3,05	<4	1,688	10
2,95	5	1,649	5
2,73	20	1,623	20
2,57	<4	1,612	<4
2,45	20	1,568	10
2,402	50	1,552	10
2,339	5	1,526	5
2,301	20	1,484	10
2,113	5	1,230	5

Parmi les phases de même formulation des systèmes M^{IV}-O-M (M^{IV} pouvant être Ti, Zr, Th, Sn, Pb et M^{I} : Li, Na, K, Rb, Ag) [(1) à (5)], seul le métathorate de sodium dont le spectre de poudre a été publié par Hagenmuller, Devalette et Claverie, semble isotype de Tl_2TiO_3 (3).

L'étude systématique des systèmes M^{IV}-O-Tl^{I}, M^{III}-O-T^{I} et M^{II}-O-Tl^{I}, actuellement en cours, nous permettra d'établir des conclusions plus générales.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) M. Tournoux et M. Devalette, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1965, p. 2337.
(2) M. Tournoux, *Ann. Chim.*, 9, 1964.
(3) P. Hagenmuller, M. Devalette et J. Claverie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1966, p. 1581.
(4) C. Fouassier, M. Tournoux et P. Hagenmuller, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 26, 1964, p. 1811.
(5) Gordon, Patterson et Stark, Brevet U. S. n° 2.757.069, 1956.

(*Faculté des Sciences de Nantes, Laboratoire de Chimie minérale B, 38, boul. Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'étude thermodynamique de la déshydratation du dihydrate de l'oxalate ferreux.* Note (*) de Mme **Denise Bidard-Vigouroux**, MM. **Claude Carel** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)], nous avons montré que le mécanisme de la pyrolyse de l'oxalate ferreux dihydraté n'est pas simple. Dans la présente Note, nous confirmons qu'il existe deux variétés d'oxalate ferreux anhydre que nous désignons par α et β (2) et nous apportons les premiers éléments de leur distinction. D'autre part, nous précisons les conditions thermodynamiques du passage de l'oxalate ferreux dihydraté à ces deux variétés anhydres en montrant qu'il n'est pas possible de distinguer thermodynamiquement deux variétés d'oxalate dihydraté.

Cette étude a été effectuée au moyen d'une thermobalance de haute sensibilité. Les échantillons d'oxalate ferreux dihydraté sont placés dans un courant d'azote saturé de vapeur d'eau à une température définie. La masse initiale de dihydrate est réduite à 10 mg pour étudier la décomposition d'une seule couche de grains d'oxalate ferreux précipité. La vitesse de chauffage du four est de 10°C/h dans tous nos essais (la plus faible possible avec notre appareillage). La masse de l'échantillon et la température du tube laboratoire sont enregistrées simultanément.

A. Étude du diagramme d'état. — Dans ces conditions opératoires, nous avons admis que la tension de vapeur d'eau de décomposition du dihydrate conformément à l'équation



$$FeC_2O_4, 2H_2O = FeC_2O_4 + 2H_2O \qquad (1)$$

est égale à la pression de vapeur imposée P (en torr) dans le courant d'azote, juste au début de la décomposition, à la température absolue T du tube laboratoire. La figure représente les variations de log P en fonction de 1/T. On constate que les points expérimentaux se répartissent en deux groupes distincts.

Le premier groupe comporte 16 points alignés définissant la droite de régression ayant pour équation

$$\log P_{(torr)} = -8154\ T^{-1} + 20,582 \qquad (2)$$

obtenue par la méthode des moindres carrés. Le coefficient de corrélation entre log P et 1/T vaut 0,9983. L'intervalle de confiance du coefficient angulaire est ± 271 et celui du terme constant, $\pm 0,622$, au seuil de probabilité 0,05. On déduit de ces résultats, pour la réaction (1), l'enthalpie et l'entropie de référence :

$$\Delta H^0 = 74,6 \pm 2,5\ \text{kcal} \quad \text{et} \quad \Delta S^0 = 162,0 \pm 5,7\ \text{cal.}^0\text{K}^{-1}.$$

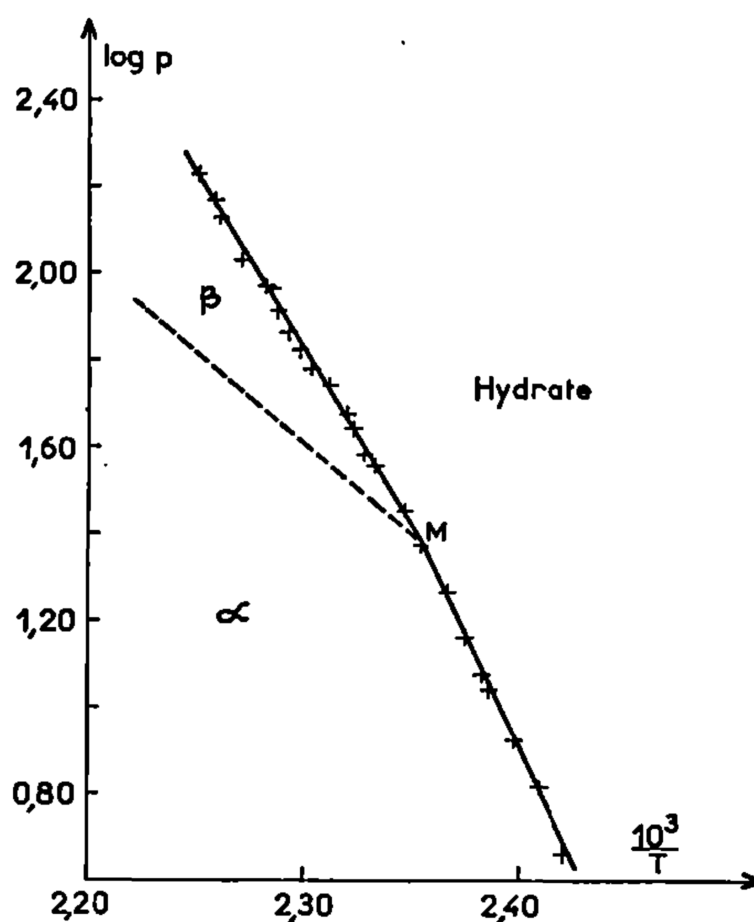
Le second groupe comporte huit points également alignés définissant la droite de régression ayant pour équation

$$\log P_{(torr)} = -10\,655\ T^{-1} + 26,473 \qquad (3)$$

obtenue par la méthode des moindres carrés. Le coefficient de corrélation entre les mêmes variables vaut 0,9990. L'intervalle de confiance de la pente de la droite est ± 455 et celui du terme constant $\pm 1{,}086$, au seuil de probabilité 0,05. Il en résulte pour la réaction (1) une enthalpie et une entropie de référence :

$$\Delta H^0 = 97{,}5 \pm 4{,}2 \text{ kcal} \quad \text{et} \quad \Delta S^0 = 215{,}9 \pm 9{,}9 \text{ cal.}^0\text{K}^{-1}.$$

La comparaison statistique des pentes des deux droites précédentes donne une probabilité inférieure à 0,001 pour que les deux ensembles de



Variations de $\log P_{(torr)}$ en fonction de $1/T$.
La droite en tirets séparant les domaines des variétés α et β est hypothétique.

points puissent être confondus : la variable *t* de Student-Fischer vaut 9,869 pour 20 degrés de liberté au lieu de 3,850 au seuil de probabilité 0,001.

L'intersection des deux droites se produit au point triple M correspondant à $P = 23{,}85$ torr et $T = 424{,}5^0$K.

B. Discussion. — Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant l'existence de deux variétés du dihydrate de l'oxalate ferreux conduisant à un seul oxalate anhydre (1re hypothèse) ou, au contraire, l'existence d'un seul dihydrate conduisant à deux variétés α et β d'oxalate anhydre (2e hypothèse).

L'analyse radiocristallographique et la spectroscopie infrarouge pratiquées après trempe des échantillons d'oxalate anhydre obtenus sous différentes pressions de vapeur d'eau permet d'opter pour la seconde hypothèse.

Le tableau suivant donne les valeurs des distances interréticulaires en angströms pour les deux variétés α et β d'oxalate anhydre. Les rapports d'intensité I/I_0 des raies de diffraction ont été mesurés avec une erreur relative d'environ 15 %.

TABLEAU.

Variété α.		Variété β.			
$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).
40	5,19	74	5,19	17	1,94
8	4,84	21	4,84	3	1,89
50	3,95	100	3,95	12	1,84
100	3,69	16	3,69	5	1,79
6	2,89	13	2,89	6	1,76
6	2,84	13	2,84	1	1,72
4	2,63	5	2,63	4	1,70
31	2,40	9	2,46	5	1,63
10	2,37	50	2,40	1	1,58
3	2,11	12	2,37	1	1,51
9	1,94	6	2,31	1	1,24
8	1,84	7	2,11		
6	1,76	5	2,00		

Dans les expériences de déshydratation, la nature de la variété obtenue α ou β ne dépend que de la pression de vapeur d'eau imposée et nous n'avons jamais observé de transformation polymorphique entre les deux variétés anhydres comme on l'observe dans le cas de l'oxalate de calcium, par exemple ([3]).

Par contre, dans les expériences de dilatométrie, nous avons observé une discontinuité vers 230°C ([2]). D'autre part, le spectre que nous avons publié présente certaines analogies avec celui de la présente variété β. Compte tenu de la quantité de matière assez importante sur laquelle portaient les expériences dilatométriques et de la vitesse de chauffage (100°C/h) qu'elles exigeaient, nous nous demandons si la dilatométrie ne décelait pas une transformation très partielle de la variété β en variété α, effectuée sous une pression voisine d'une atmosphère. Si cette hypothèse était exacte, le diagramme de la figure pourrait être complété, *à titre indicatif et tout provisoire*, par la droite tracée en tirets partant du point triple M et joignant le point de transformation P = 1 atm à 230°C. L'équation de cette droite serait alors

$$\log P_{(\text{torr})} = -4102\, T^{-1} + 11,036. \qquad (4)$$

Certaines transformations semblent très lentes. En particulier, les deux variétés d'oxalate anhydre refroidies à la vitesse de 10°C/h sous la pression de vapeur d'eau de déshydratation, ne se réhydratent pas pendant la durée de l'expérience. Elles se réhydratent par contre, lentement, dans un récipient vidé d'air et contenant de l'eau, à la température ambiante.

D'autre part, un échantillon d'oxalate dihydraté maintenu pendant un temps suffisant à une température T inférieure à la température de déshydratation pour la pression de vapeur d'eau qu'il supporte, subit une évolution structurale accompagnée d'une simplification de son spectre de diffraction X. Ce fait expliquerait peut-être les difficultés rencontrées lors de sa préparation ([4]) et étudiées depuis [([5]), ([6])]. Mais l'état de l'oxalate dihydraté (à spectre plus ou moins simple) n'influe pas sur la température de début de déshydratation pour une pression de vapeur d'eau donnée : c'est pourquoi nous avons admis que le domaine de l'hydrate dans le plan du diagramme est monophasé.

(*) Séance du 3 mars 1969.

([1]) D. Vigouroux, J. P. Auffredic, C. Carel et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 177.

([2]) D. Vigouroux, C. Carel et P. Vallet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 451.

([3]) N. Gérard et Mme G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2363.

([4]) J. P. Lagier et H. Pezerat, *Comptes rendus*, 264, série C, 1965, p. 496.

([5]) H. Pezerat, J. Dubernat et J. P. Lagier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1357.

([6]) H. Schmittler, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 9, 1967, p. 445.

(*Laboratoire de Chimie générale A,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° 25 A, 35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un cas d'isomérie remarquable des dérivés de l'octacarbonyle dicobalt.* Note (*) de Mlle **Christiane Pegot** et M. **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

La présente Note relate principalement l'obtention de trois dérivés de l'octacarbonyle dicobalt :

— le di-μ-carbonyle tricarbonyle tris-(triméthylphosphine) dicobalt

— le di-μ-carbonyle bis { (carbonyle) bis-(triméthylphosphine) cobalt }

— le di-μ-carbonyle tricarbonyle tris-(triéthylphosphine) dicobalt.

Ce dernier s'isomérise en solution à l'état de tris-(triéthylphosphine) pentacarbonyle dicobalt.

Il est maintenant connu que l'octacarbonyle dicobalt possède deux formes isomères [(2), (3)] d'ailleurs non isolées, mais dont l'existence a été décelée spectrographiquement :

— l'une caractérisée par une liaison métal-métal [bis-(tétracarbonyle) cobalt];

— l'autre, possédant de plus deux « ponts carbonyle » (di-μ-carbonyle, bis-(tricarbonyle cobalt) [(4) à (12)].

Le même type d'isomérie a été également observé spectrographiquement dans le cas de ses dérivés obtenus lors de la substitution d'un ou deux groupements carbonyle par un coordinat L [(13), (14)].

La présente Note concerne l'étude de stades de substitution supérieurs et relate principalement la comparaison du premier couple de dérivés qui, en solution, relèvent de l'isomérie en question, à savoir, les tris-(triéthylphosphine) pentacarbonyle dicobalt et di-μ-carbonyle tris-(triméthylphosphine) tricarbonyle dicobalt (1).

Au stade de trisubstitution, les réactions ont été effectuées en solution benzénique sous atmosphère inerte pour des rapports de concentration phosphine/$Co_2(CO)_8$ voisins de 10. Les dérivés considérés se forment lentement par chauffage du mélange réactionnel à 78°C et il est important à cette température, qu'un réfrigérant très efficace assure un reflux suffisant pour maintenir en solution la triméthylphosphine volatile.

Après évaporation du benzène, on fait recristalliser dans le pentane à — 20°C, et sous forme de très gros cristaux rouge sombre fondant à 78°C, le dérivé (I) :

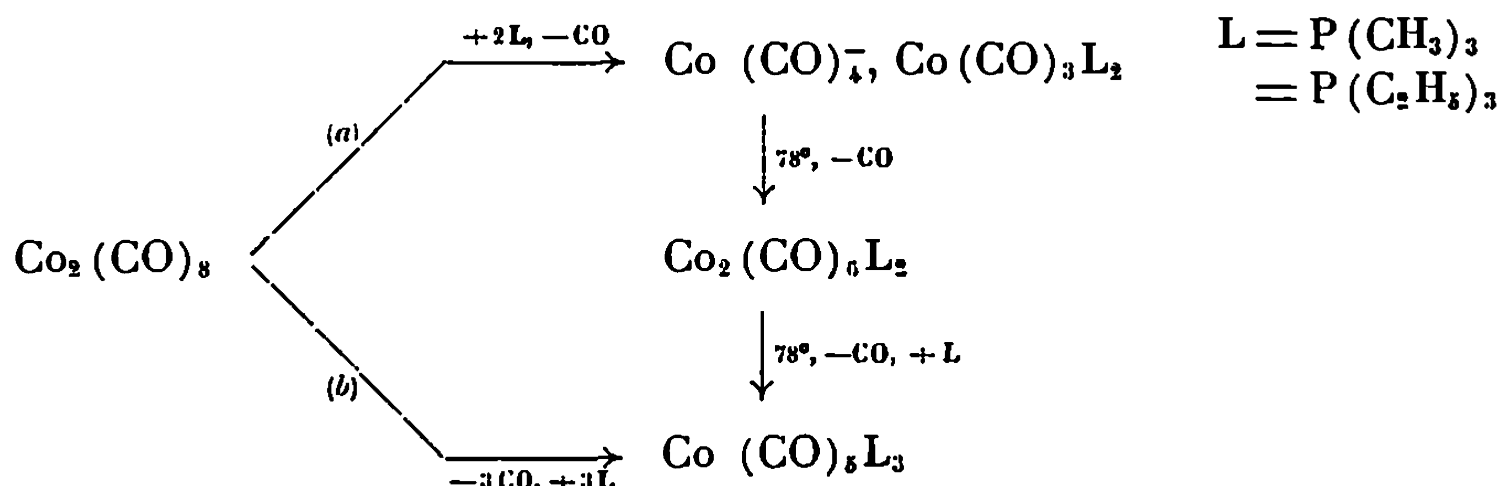
— $Co_2(CO)_5[P(C_2H_5)_3]_3$ (calculé %, C 45,00; H 7,38; P 15,25; trouvé %, C 45,25; H 7,56; P 15,16),

sous forme de cristaux orangés fondant à 96°C, le dérivé (II) :

— $Co_2(CO)_5[P(CH_3)_3]_3$ (calculé %, C 34,71; H 5,58; P 19,21; trouvé %, C 34,54; H 5,57; P 19,15).

Les réactions sont suivies par spectrographie infrarouge (*vide infra*) et l'on observe, dès l'addition de phosphine, la formation du dérivé dit « ionique » $Co(CO)_4^-$, $Co(CO)_3L_2^+$ [(15), (16)]. Par chauffage dans le benzène,

ce dernier se transforme en dérivé disubstitué ([14]). Le schéma ci-dessous résumerait donc les différentes possibilités de réaction :



Dans le cas de la réaction avec la triméthylphosphine, parallèlement à la formation du dérivé ionique, on note, dès le début du chauffage à 78°C, la formation d'un dérivé tétrasubstitué (III) $Co_2(CO)_4L_4$ (*vide infra*). A cette même température, ce dérivé (III) se dégrade par la suite conduisant au trisubstitués (II).

La réaction globale (*b*) ne résulte donc pas du même processus dans les deux cas examinés : dans nos conditions expérimentales, si la formation du dérivé (I) est cinétiquement favorisée, celle du dérivé (II) l'est thermodynamiquement par rapport, notamment, au dérivé (III).

Ce dérivé (III), di-μ-carbonyle-bis-(carbonyle)-bis-(triméthylphosphine) cobalt peut être, en outre, préparé avantageusement suivant la méthode préconisée par Behrens ([17]), pour la synthèse de dérivés $Co(CO)_4L'_2$ de coordinats bidentates L'. La réaction



$$Co_2(CO)_4\,(\text{norbornadiène})_2 + P(CH_3)_3 \rightarrow Co_2(CO_4)\,[P(CH_3)_3]_4 + 2\ \text{norbornadiène}$$

s'effectue à 40°C en solution benzénique, et par recristallisation à — 20°C, on obtient le composé (III) sous forme de cristaux rouges (calculé %, C 36,09; H 6,77; P 23,31; trouvé %, C 36,24; H 6,80; P 22,65) qui fondent en se décomposant à 152°C.

Les dérivés isolés à l'état cristallisé sont bien plus stables à l'air que l'octacarbonyle dicobalt, mais leurs solutions restent très sensibles à l'oxydation.

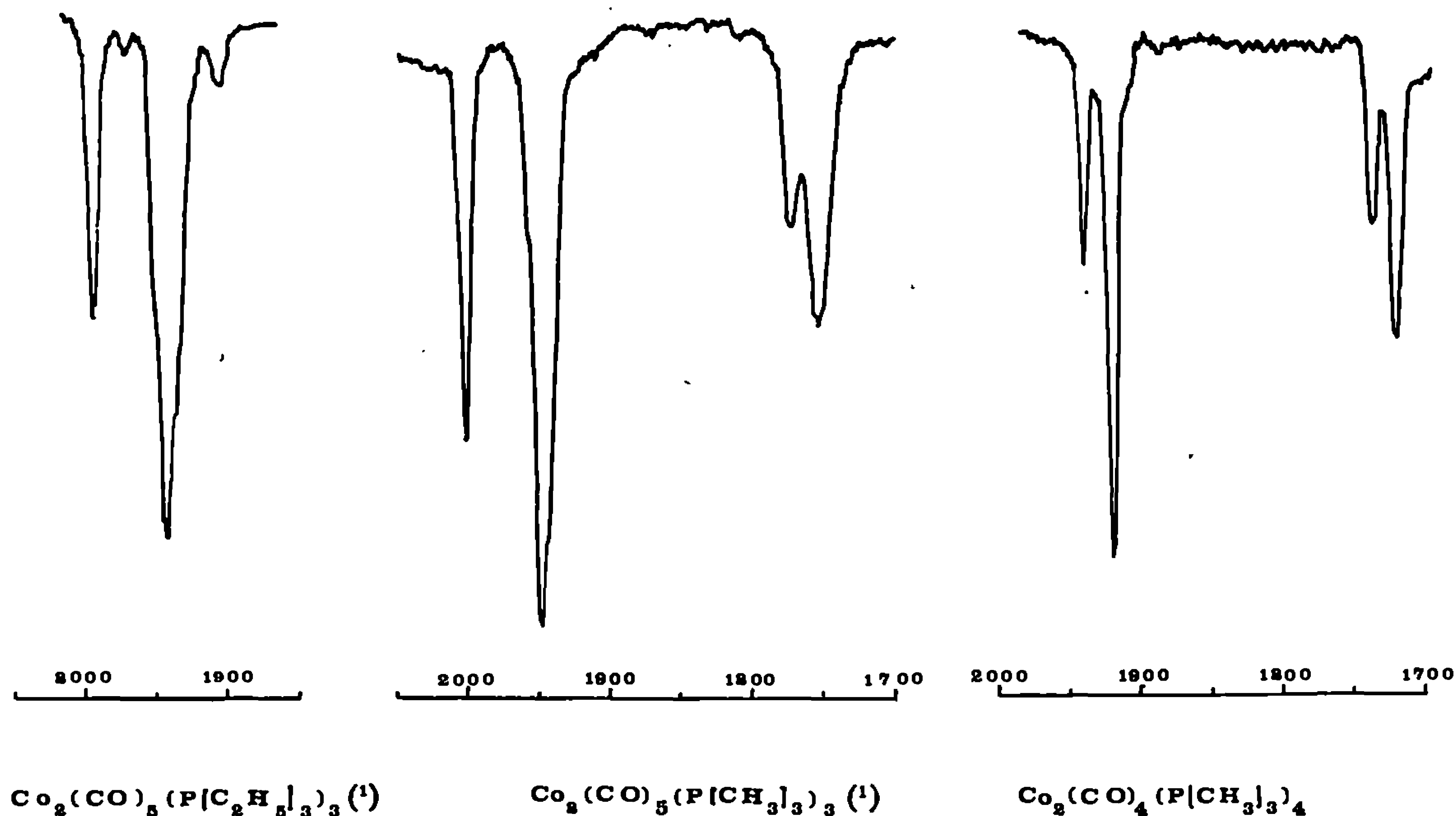
Les trois dérivés ont été examinés par spectrographie infrarouge en solution dans l'hexadécane (tableau I, *fig.* 1).

TABLEAU.

$Co(CO)_5(PEt_3)_3$ (I).		$Co_2(CO)_5(PMe_3)_3$ (II).		$Co_2(CO)_4(PMe_3)_4$ (III).	
1992 cm⁻¹	m	2000 cm⁻¹	m	1939 cm⁻¹	m
1975 »	tf	—		—	
1942 »	TF	1947 »	TF	1919 »	TF
1904 »	tf	—		—	
—		1772 »	f	1735 »	f
—		1753 »	m	1718 »	F

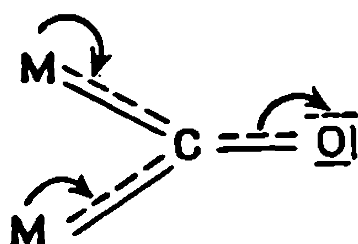
L'existence de bandes de vibration d'extension CO dans la région 1800-1700 cm^{-1} permet sans ambiguïté d'attribuer une « structure pontée » aux dérivés (II) et (III) en solution et, par conséquent, justifie les dénominations utilisées plus haut.

En ce qui concerne le dérivé I, c'est à l'état solide (dispersion dans KBr) qu'il présente une forme pontée; en solution il s'isomérise et l'on n'observe plus, dans les conditions ordinaires, que la trace des bandes d'absorption relatives aux groupements CO terminaux.



Les courbes de filiation expérimentale des fréquences d'extension C—O pont, dans la famille des dérivés pontés $Co(CO)_{8-n}L_n$ pour $n = 1,2$ [13], 3 et 4 présentent une linéarité remarquable et l'abaissement observé des fréquences traduit la participation des groupements « carbonyle pont » à l'équilibre des transferts de charge.

Lorsque n croît, la structure des ponts carbonyle évoluent suivant le *schéma* :



qui suppose une intervention accrue des électrons d des deux atomes métalliques dans les liaisons πM—C (d_π— p_π) et un transfert des électrons de la liaison πC—O vers l'atmosphère antiliante de l'oxygène.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) Il est extrêmement probable que les trois coordinats PR_3 ne se trouvent pas sur le même atome métallique et que par conséquent, les composés en solution possèdent respectivement les formules :



$P(C_2H_5)_3(CO)_3Co—Co(CO)_2(P(C_2H_5)_3)_2$ et $P(CH_3)_3(CO)_2Co—(CO)_2—Co(CO)[P(CH_3)_3]$

Si cela était définitivement établi, il serait possible d'utiliser, de manière plus rigoureuse les règles de nomenclature en les nommant :

— triéthyl-phosphine-tricarbonyle [bis-(triéthylphosphine) dicarbonyle cobalt] cobalt;

— di-μ-carbonyle (*a*, *b*, *g*) tricarbonyle (*c*, *h*, *i*) tris-(triméthylphosphine) dicobalt.

(2) G. Bor et L. Marko, *Spectrochem. Acta*, 16, 1960, p. 1105.

(3) A. Cotton et R. R. Monchamp, *J. Chem. Soc.* (London), 1960, p. 1882.

(4) O. S. Mills et G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.* (London), 1959, p. 156.

(5) G. G. Summer, H. P. Klug et L. E. Alexander, *Acta Cryst.*, 17, n° 6, 1964, p. 732.

(6) G. Bor, *Spectrochem. Acta*, 19, 1963, p. 1209.

(7) K. Noack, *Helvetical Chem.*, 45, 1962, p. 1847.

(8) G. Bor, *Spectrochem. Acta*, 19, 1963, p. 1209.

(9) G. Bor, *Ibid.*, 19, 1963, p. 2065.

(10) K. Noack, *Ibid.*, 19, 1963, p. 1925.

(11) K. Noack, *Helv. Chim. Acta.*, 47, 1964, p. 1555.

(12) K. Noack, *Ibid.*, 47, 1964, p. 1064.

(13) G. Capron-Cotigny et R. Poilblanc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 4, 1967, p. 1440.

(14) P. Szabo, L. Fekete, G. Bor, Z. Nagy Magos et L. Marko, *J. Organom. Chem.*, 12, n° 1, 1968, p. 245.

(15) W. Hieber et Freyer, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1230.

(16) S. Sacco, *Accad. Naz. Lincei. Rend.*, 21, 1956, p. 442.

(17) H. Behrens et W. Aquila, *Z. anorg. allgem. Chem.*, n° 356, 1967, p. 8.

(Département de Chimie inorganique
de la Faculté des Sciences,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les alcoylamidures; leur emploi dans les réactions d'élimination.* Note (*) de MM. **Daniel Reisdorf** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

On décrit l'emploi des alcoylamidures de lithium, engendrés et utilisés en milieu HMPT, dans les réactions d'élimination : formation d'alcènes et d'alcynes et substitutions aryniques. Ces réactions sont effectuées dans des conditions douces et donnent des rendements élevés. Il est à souligner, en outre, que ce procédé conduit principalement à l'oléfine la *moins substituée.*

Les amidures alcalins ont été largement utilisés, en milieu NH_3 liquide, pour réaliser des éliminations. Récemment, ces réactions ont été effectuées, de façon plus pratique, dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), solvant dipolaire aprotique où l'anion $NH_2^{\ominus}$ se montre particulièrement actif (1).

La préparation directe des alcoylamidures (2) dans ce solvant, amidures substitués dont on peut attendre un caractère basique plus marqué, nous a conduits à les opposer à des dérivés halogénés et à des benzènes sulfonates. Nous avons ainsi préparé divers alcènes et alcynes et réalisé quelques arylations d'amines aliphatiques primaires et secondaires.

1. Obtention d'alcènes. — Avec les bromures primaires la réaction principale est la substitution à l'azote; le rendement en oléfine-1 est faible; il se fait, en outre, par isomérisation prototropique des traces d'oléfine-2 (tableau I, essais 1, 2, 3).

Cependant, s'il y a possibilité pour la double liaison formée de se conjuguer, l'élimination 1-2 est très largement prépondérante (tableau I, essais 4, 5, 6, 7).

Les halogénures secondaires et tertiaires conduisent essentiellement aux oléfines, la nature du groupe éliminé paraissant être sans effet (tableau II, essais 1, 2, 3).

Il est remarquable que ces éliminations en milieu aprotique conduisent principalement à l'oléfine la *moins substituée* (tableau II, essais 4 et 5) contrairement à ce qui est observé dans les solvants protoniques (règle de Saytzeff). Dans tous les cas, les rendements sont nettement supérieurs à ceux obtenus dans NH_3 liquide avec MNH_2 (M = Na ou K) ou dans HMPT avec $NaNH_2$.

Les halogénures α-insaturés et notamment ceux du type benzylique (I) et (II) conduisent, par action des amidures alcalins dans NH_3 liquide

TABLEAU I.

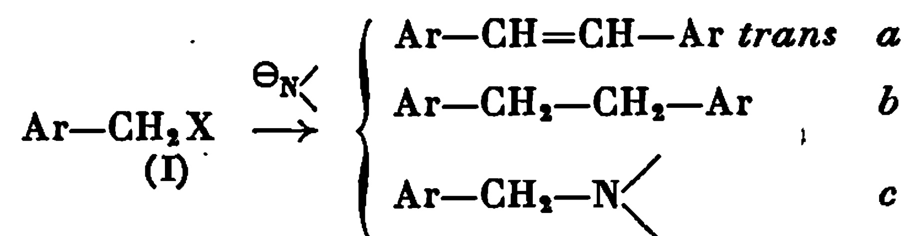
Amidure.	Substrat.	Produits formés.	Rdt (%).
1. Et_2NLi.........	n-C_8H_{17}—Br	Octène-1	20
		Octène-2	2 à 3
		n-$C_8H_{17}NEt_2$	65
2. N—Li...	n-C_8H_{17}—Br	Octène-1	15
		Octène-2	1 à 2
		n-$C_8H_{17}NEt_2$	70
3. Et_2NLi.........	n-$C_{12}H_{25}$—Br	Dodécène-1	20
		n-$C_{12}H_{25}NEt_2$	60
4. Et_2NLi.........	Ph—CH_2—CH_2Br	Ph—CH=CH_2	80
5. Et_2NLi.........	Ph—CH_2—CH_2OSO_2—Ph	Ph—CH=CH_2	75
6. Et_2NLi.........	Ph—CH(CH_3)—CH_2Br	PhC(CH_3)=CH_2	75
7. Et_2NLi.........	Ph—CH(Br)—CH_2Br	Ph—CBr=CH_2	70

TABLEAU II.

Amidure.	Substrat.	Produits formés.	Rdt (%).
1. Et_2NLi.........	Cyclohexyl—Br		85 (*)
2. Et_2NLi.........	Cyclohexyl—Cl	»	» (*)
3. Et_2NLi.........	Cyclohexyl—OSO_2Ph	»	» (*)
4. Et_2NLi.........	Bromo-2 octane	Octène-1	72
		Octène-2	8
5. Et_2NLi.........	$(CH_3)_3C$—CH_2—C(CH_3)$_2$—Cl	$(CH_3)_3C$—CH_2—C(CH_3)=CH_2	90
		$(CH_3)_3C$—CH=C(CH_3)—CH_3	5

(*) Rdt évalué en dibromo-1.2 cyclohexane.

ou dans HMPT, à des oléfines *a* accompagnées d'autres produits. Le mécanisme de ces réactions a été souvent discuté ([3]).



Nos essais avec les halogénures (I) confirment les résultats antérieurs; ils montrent de plus que $R_2N^\ominus$ présente une réactivité bien supérieure à celle de NH_2^-.

Si X = Cl il y a surtout formation d'oléfines *a* (tableau III, essais 1, 2, 5) tandis que si X = Br la substitution *c* l'emporte (tableau III, essais 3, 4).

TABLEAU III.

Amidure.	Substrat.	Produits formés.	Rdt (%).
1. Et_2NLi.........	Ph—CH_2Cl	*trans*-Ph—CH=CH—Ph	80
2. ⬡N—Li...	Ph—CH_2Cl	*trans*-PhCH=CHPh	75
3. Et_2NLi.........	Ph—CH_2Br	*trans*-PhCH=CHPh	25
		PhCH_2NEt_2	60
4. ⬡NLi.....	Ph—CH_2Br	*trans*-PhCH=CHPh	15
		PhCH_2—N⬡	70
5. Et_2NLi.........	α-Napht.—CH_2Cl	(α-Napht.) CH=CH (α-Napht.)	75
6. Et_2NLi.........	Ph_2CHCl	Ph_2C=CPh_2	85
7. Et_2NLi.........	Ph_2CHBr	Ph_2C=CPh_2	85
8. Et_2NLi.........	H Br	Fl C=C Fl (*)	75

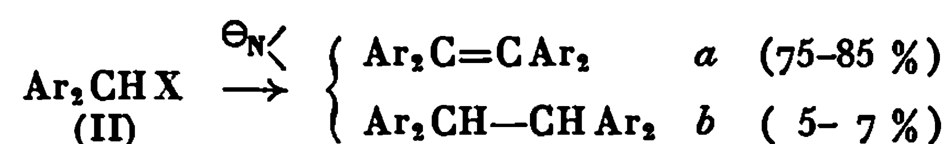
(*) Fl = fluorénylidène.

TABLEAU IV.

Amidure.	Substrat.	Produits formés.	Rdt (%).
1. Et_2NLi.........	Ph—CH_2Cl	*trans*-PhCH=CHPh	80
		PhCH_2—CH_2Ph	7
		PhCH_2NEt_2	5
2. Et_2NLi.........	Ph—CH_2Br	*trans*-PhCH=CHPh	25
		Ph$CH_2$$CH_2$Ph	7
		PhCH_2NEt_2	60
3. Et_2NLi.........	Ph—CH_2OSO_2—Ph	PhCH_2NEt_2	85

Le remplacement de Et_2NLi par ⬡NLi augmente le taux de substitution (16 % avec PhCH_2Cl, 70 % avec PhCH_2Br).

Avec les halogénures secondaires (II), quelle que soit la nature de l'halogène, la substitution est pratiquement nulle; le produit dominant est l'oléfine *a*, accompagnée de *b*



Une étude plus détaillée de certains résultats est donnée dans le tableau IV.

Mode opératoire. — La solution d'amidure (0,1 mole) est ajoutée au dérivé halogéné (0,1 mole) (ou inversement) à une température variant de — 75° à + 20° suivant les cas. Après retour à la température ambiante le milieu est traité par l'eau glacée + HCl.

TABLEAU V.

Amidure.		Réactifs. 1.	Réactifs. 2.	Produit obtenu.	Rdt (%).
1. Et_2NLi.	0,2	$Et_2N-CH_2-C(Br)=CH_2$ 0,1	⬡=O 0,1	⬡(OH)–$C\equiv C-CH_2NEt_2$	85
2. Et_2NLi.	0,2	Ph–CH=CHBr 0,1	⬡=O 0,1	⬡(OH)–$C\equiv C$–Ph	84
3. Et_2NLi.	0,2	Ph–CH=CH–Br 0,1	–	Ph–$C\equiv CH$	85
4. Et_2NLi.	0,1	Ph_2C=CHBr 0,1	–	Ph–$C\equiv C$–Ph	80
5. Et_2NLi.	0,2	CHCl=CHCl 0,1	⬡=O 0,1	⬡(OH)–$C\equiv C$–Cl	50
6. Et_2NLi.	0,3	$ClCH_2-CH(OEt)_2$ 0,1	⬡=O 0,1	⬡(OH)–$C\equiv C-OC_2H_5$	43

TABLEAU VI.

Amidure.		Ar—X (0,1 mole).	Amine libre.	Produit formé.	Rdt (%).
1. CH_3—N⬡NLi.	0,1	C_6H_5F	0	C_6H_5—N⬡N—CH_3	50
2. ⬡NLi........	0,2	C_6H_5Br	0,2	C_6H_5—N⬡	88
3. ⬡NLi........	0,2	C_6H_5F	0,2	C_6H_5—N⬡	90
4. ⬡NLi........	0,2	C_6H_5Br	0	C_6H_5—N⬡	47
5. Et_2NLi............	0,2	C_6H_5Br	0,2	$C_6H_5NEt_2$	87
6. O⬡NLi........	0,2	C_6H_5Br	0,2	C_6H_5—N⬡O	79
7. $(CH_3)_3CNHLi$.......	0,2	C_6H_5Cl	0,2	$C_6H_5NHC(CH_3)_3$	42
8. n-C_4H_9NHLi.......	0,2	C_6H_5Cl	0,2	$C_6H_5NHC_4H_9$	40

2. OBTENTION D'ALCYNES. — Les résultats du tableau V montrent que la formation d'alcynes simples ou fonctionnels se fait avec des rendements élevés. Les rendements moins favorables obtenus avec les groupes —C≡C—A (A = Cl et OEt) pourraient s'expliquer par une substitution ultérieure de A par NEt_2 sous l'action de Et_2NLi, réaction mise à profit pour préparer des ynamines [4] et signalée récemment dans HMPT [5].

Mode opératoire. — Le dérivé halogéné (0,1 mole) est coulé dans la solution d'amidure (0,2 mole) à — 40°. On agite pendant 2 h entre — 40

et — 20°, puis ajoute le réactif à condenser. Après retour à température ambiante on traite le mélange réactionnel par l'eau glacée, seule ou en présence d'acide chlorhydrique suivant les cas.

3. ARYLATION DES AMINES ALIPHATIQUES. — Les halobenzènes réagissent sur $NaNH_2$ et $LiNR_2$ dans NH_3 liquide, dans l'amine à reflux ([6]) et dans des mélanges HMPT/THF [([1]), *c*, *d*]. Ces substitutions aryniques ont été largement étudiées ([7]). Nos essais (tableau VI) confirment l'influence favorable de l'amine libre dans les réactions de phénylation.

La méthode utilisée est simple puisque l'amine lithiée est préparée directement dans le milieu, les rendements sont bons.

La phénylation des amines primaires aliphatiques est également possible, mais se fait avec des rendements moins élevés.

Mode opératoire. — La solution d'amidure (0,2 mole) est coulée lentement, à — 20°, dans le mélange d'halobenzène (0,1 mole) et d'amine libre (0,2 mole). Après retour à la température ambiante on verse dans l'eau glacée et extrait au benzène.

(*) Séance du 3 mars 1969.

([1]) *a.* T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3502; *b.* P. CAUBÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1293; *c.* P. CAUBÈRE, *Ibid.*, 1967, p. 3446; *d.* P. CAUBÈRE, *Ibid.*, 1967, p. 3451.

([2]) H. NORMANT, T. CUVIGNY et D. REISDORF, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521.

([3]) *Voir* [([1]), *b*] et *Organic Reactions in Liquid Ammonia*, H. Smith, Interscience Publishers, New-York, London.

([4]) H. G. VIEHE, *Angew. chem. internat. Ed.*, 6, 1967, p. 769; P. P. MONTIJN, E. HARRYVAN et L. BRANDSMA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 83, 1964, p. 1211.

([5]) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 834.

([6]) J. F. BUNNETT et T. K. BROTHERTON, *J. Org. chem.*, 22, 1957, p. 832.

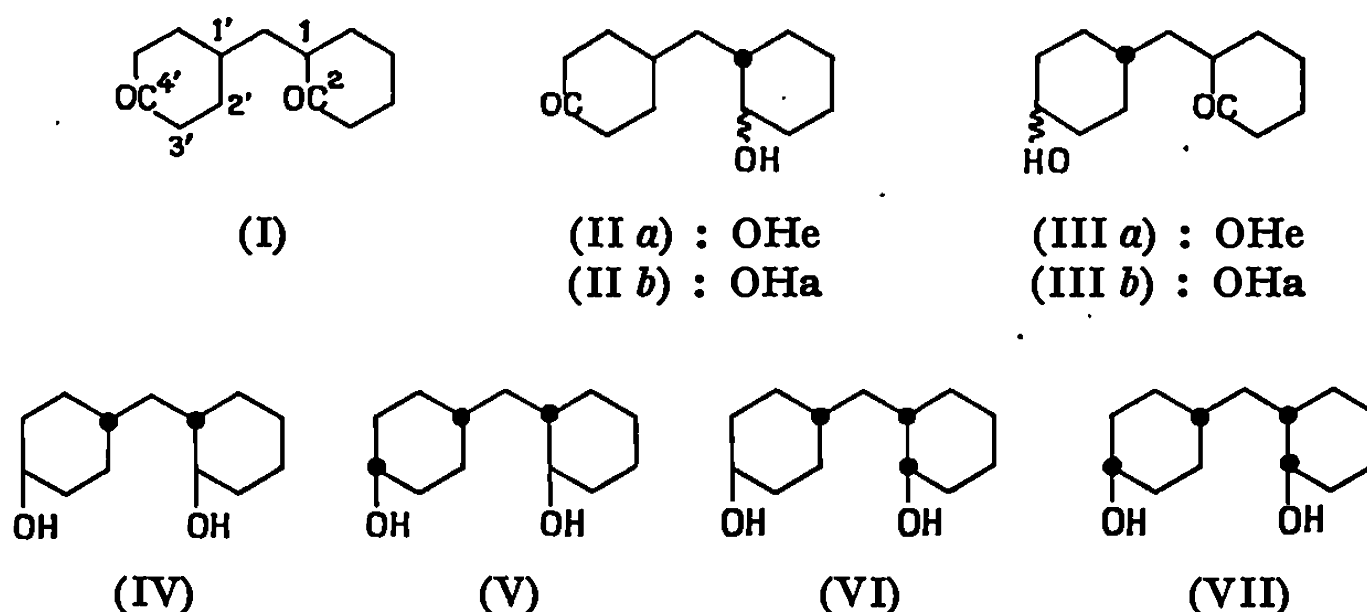
([7]) R. HUISGEN et J. SAUER, *Angew. chem*,, 72, 1960, p. 91; H. HEANEY, *Chem. Rev.*, 62, 1962, p. 81; G. WITTIG, *Angew. Chem. internat. Ed.*, 4, 1965, p. 731.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherches associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de l'Université de Paris,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

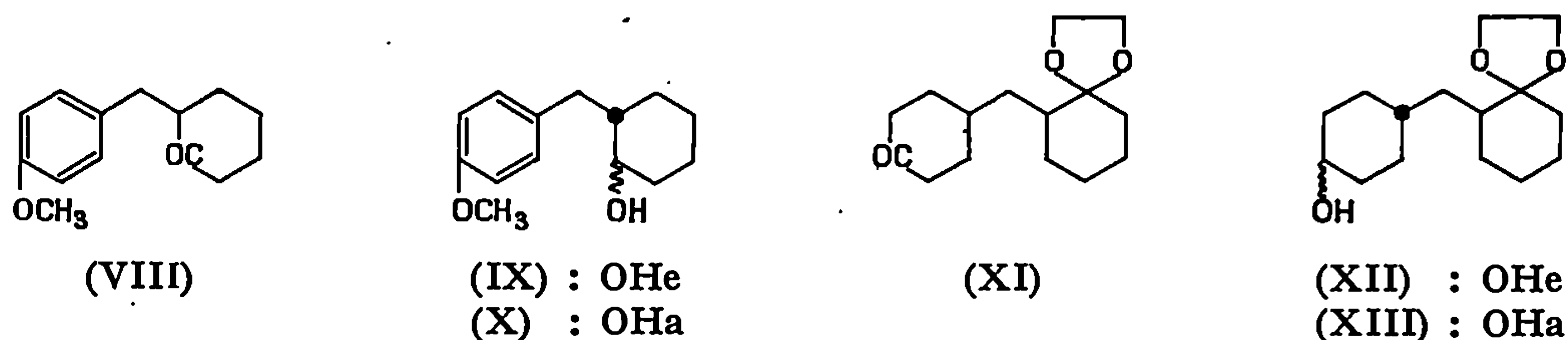
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des produits de réduction du dioxo-2.4′ dicyclohexylméthane*. Note (*) de MM. **Jean-Max Bec** et **Jean Huet**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La réduction du dioxo-2.4′ dicyclohexylméthane conduit à un mélange de quatre cétols et de quatre glycols. Ces neuf produits ont été préparés et leur configuration établie.

Dans la réduction partielle du dioxo-2.4′ dicyclohexylméthane (I) par les hydrures métalliques et par l'hydrogène en présence de catalyseur, on observe la formation de quatre cétols et de quatre glycols. En se référant aux atomes d'hydrogène en 1.2.1′ et 4′, les cétols (II) présentent les configurations *trans* (II *a*), *cis* (II *b*), les cétols (III) les configurations *trans* (III *a*), *cis* (III *b*) et les glycols les configurations *trans-trans* (IV), *trans-cis* (V), *cis-trans* (VI) et *cis-cis* (VII).



Par réduction de la *p*-méthoxybenzyl-2 cyclohexanone (VIII) ([1]) avec l'hydrure de lithium et d'aluminium on isole le *p*-méthoxybenzyl-2 cyclohexanol *trans* (IX); l'hydrogénation catalytique en milieu neutre de la cétone (VIII) permet d'isoler l'alcool *cis* (X).



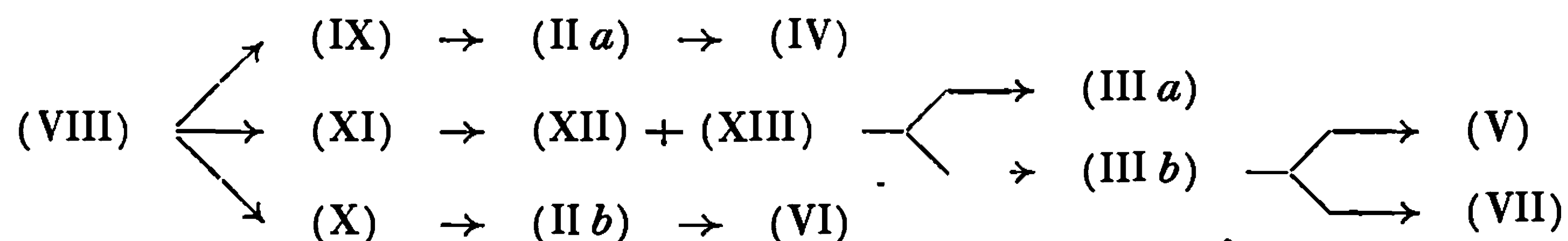
La réduction selon Birch ([2]) de l'alcool *trans* (IX), suivie de l'hydrogénation sur palladium de la cyclohexénone formée, conduit au cétol

trans (II *a*); on passe de la même manière de l'alcool *cis* (X) au cétol *cis* (II *b*).

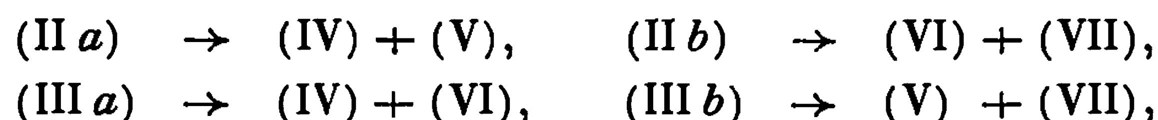
Si l'on réduit le cétol *trans* (II *a*) par l'hydrure de lithium et d'aluminium, on obtient un mélange de glycols *trans-trans* (IV) (77 %) et *trans-cis* (V) (23 %); le glycol (IV) prédominant est isolé par recristallisation; de même la réduction du cétol *cis* (II *b*) donne un mélange de glycol *cis-trans* (VI) (77 %) et de glycol *cis-cis* (VII) (23 %) dont on peut séparer le glycol (VI).

Après protection, sous forme de dioxolanne du groupement carbonyle de la cétone (VIII), la réduction selon Birch suivie de l'hydrogénation sur palladium, permet d'obtenir la cétone (XI) et, par conséquent, la dicétone (I); en effet, l'hydrolyse en milieu acide du dioxolanne libère la fonction carbonyle située en 2.

L'hydrogénation de la cétone (XI) en présence de nickel Raney et en milieu neutre conduit au mélange des deux cyclohexanols (XII) et (XIII). Après hydrolyse en milieu acide, les deux cétols *trans* (III *a*) et *cis* (III *b*) sont séparés par chromatographie sur couche mince de silice. Une hydrogénation du cétol (III *b*) en présence de nickel Raney et en milieu neutre, suivie d'une chromatographie sur couche mince de silice donne les glycols *trans-cis* (V) et *cis-cis* (VII). L'ensemble de ces réactions est résumé dans le tableau suivant.



La stéréochimie des glycols peut être déduite de celle des cétols si l'on remarque que chaque cétol peut donner deux glycols; comme ceux-ci ont des temps de rétention différents en chromatographie nous avons procédé à l'analyse chromatographique en phase vapeur des produits de réduction des cétols par l'hydrure de lithium et d'aluminium.



Nous avons vérifié de plus que les glycols ayant un groupement hydroxyle en position équatoriale ont un temps de rétention plus élevé que ceux qui l'ont en position axiale ([3]).

La configuration des cétols (II), (III) et des glycols a été déterminée par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire suivant la méthode déjà utilisée ([4]).

Dans l'étude infrarouge nous avons étudié les vibrations de valence ν(C—O) de la liaison carbone-oxygène de l'hydroxyle dans le domaine 1100-900 cm^{-1}; nous avons constaté que les groupes hydroxyles axiaux présentent une forte bande vers 975 cm^{-1} et que celle-ci est remplacée par

une forte absorption vers 1035 cm^{-1} pour les hydroxyles équatoriaux. Si l'on admet que le substituant hexahydrobenzyle est en position équatoriale, la configuration peut être établie.

Pour l'étude R. M. N., nous appelons H_β le proton porté par le carbone fonctionnel s'il est situé en 2 et $H_{\beta'}$, s'il est situé en 4'. Le signal donné par un proton H_β ou $H_{\beta'}$ a une largeur de bande à mi-hauteur $\nu^{1/2}$ égale à 10 Hz si ce proton est équatorial et à 20 Hz s'il est axial.

De plus les déplacements chimiques ont la même valeur suivant la nature axiale ou équatoriale du proton envisagé (5).

Glycol.		(IV) *trans-trans.*	(V) *trans-cis.*	(VI) *cis-trans.*	(VII) *cis-cis.*
H_β axial	δ (10^{-6})......	2,94	2,89	–	–
	$\nu^{1/2}$(Hz)......	24	20	–	–
H_β équatorial	δ (10^{-6})......	–	–	3,65	3,67
	$\nu^{1/2}$(Hz)......	–	–	9,2	10
$H_{\beta'}$ axial	δ (10^{-6})......	3,93	–	3,3	–
	$\nu^{1/2}$(Hz)......	19	–	20	–
$H_{\beta'}$ équatorial	δ (10^{-6})......	–	3,68	–	3,67
	$\nu^{1/2}$(Hz)......	–	12	–	10

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) J. Colonge et J. Sibeud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 786.
(2) A. L. Wilds et N. A. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5360.
(3) J. Alleon-Aimi, D. Cabaret, J. P. Mazaleyrat et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4235.
(4) A. Palsky, J. Huet et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4277.
(5) E. L. Eliel, M. H. Gianni et T. H. Williams, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 471.

(Département de Chimie organique, Laboratoire de Chimie organique IV, École Supérieure de Chimie industrielle de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre-1918, 69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'organochlorosilanes sur quelques métaux dans l'hexaméthylphosphotriamide.* Note (*) de MM. **Norbert Duffaut Jacques Dunogues** et **Raymond Calas**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs ont étudié l'action de quelques organochlorosilanes sur divers métaux au sein de l'hexaméthylphosphotriamide. Dans le cas général, en faisant réagir simultanément un aryl- et un alkylchlorosilane sur le métal, ils ont obtenu le siloxane mixte; dans le cas particulier du magnésium, ils ont synthétisé le disilane mixte correspondant avec un excellent rendement, contrairement à ce qui avait été obtenu jusqu'ici dans d'autres conditions.

W. Steudel et H. Gilman ([1]) ont montré que dans le tétrahydrofuranne, le magnésium réagit sur un mélange de triphényl- et triméthylchlorosilane pour donner, en particulier, le triphényl-1, 1, 1, triméthyldisilane (Rdt 24 %) et l'hexaphényldisilane (Rdt 12 %).

Avec un arylhalogénohydrogénosilane et du magnésium, Gilman et coll. ont synthétisé divers di- ou polysilanes [([1]) à ([4])].

Gilman a également montré qu'il était facile de préparer des dérivés arylsiliciés tels $(C_6H_5)_3SiM$, (M = Li, Na, K) et à partir de ceux-ci les disilanes correspondants.

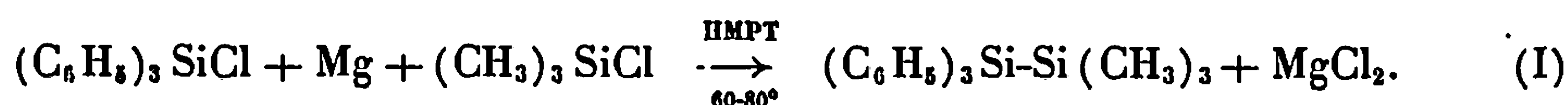
Wiberg et coll. ([5]) ont préparé dans l'ammoniac liquide divers composés possédant la liaison Si-métal (Zn, Ba, Hg) à partir des dérivés alcalins correspondants.

Pour notre part, nous avions étudié antérieurement l'action de chlorosilanes sur le magnésium en présence de diverses cétones [([6]), ([7])]. Au cours de ce travail nous avons fait réagir quelques chlorosilanes (le plus souvent pris deux à deux) sur quelques métaux au sein de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT).

Ce composé, de forte basicité, est un excellent solvant complexant qui, néanmoins, est susceptible d'être réduit en tris(diméthylamino)phosphane.

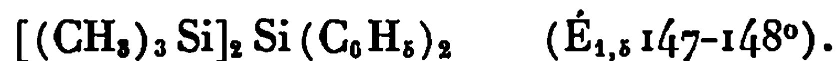
1. Action d'organochlorosilanes sur le magnésium. — Par chauffage pendant 15 h à 130° de triphénylchlorosilane (A) en solution dans le HMPT en présence de magnésium, nous observons la disparition du magnésium et la formation d'hexaphényldisiloxane (Rdt 80 %). En utilisant le triméthylchlorosilane (B) au reflux, au lieu du triphénylchlorosilane, l'attaque du magnésium est excessivement lente.

Par contre, (A) et (B) mis à réagir simultanément, à 60-80° sur le magnésium, dans le HMPT, donnent le triphényl-1, 1, 1, triméthyldisilane (Rdt 85 %, F 107°) :



$$(C_6H_5)_3SiCl + Mg + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow[60-80°]{HMPT} (C_6H_5)_3Si\text{-}Si(CH_3)_3 + MgCl_2. \quad (I)$$

De la même manière, le diphényldichlorosilane et (B) conduisent au diphényl-2, 2, hexaméthyltrisilane (Rdt 90 %) :



$$[(CH_3)_3Si]_2Si(C_6H_5)_2 \quad (\acute{E}_{1,5}\ 147\text{-}148^o).$$

Lorsque (I) est effectuée en présence de diphénylamine, nous isolons du triméthylsilane et du triphénylsilane.

D'autre part, il se forme un composé (C) redonnant, par hydrolyse acide, la diphénylamine; après élimination du magnésium résiduel, (C) chauffé 12 h avec de l'iodure de méthyle, conduit avec des rendements de 80 % par rapport à la diphénylamine mise en jeu, à la méthyl-diphénylamine. (C) se comporte donc comme l'aminomagnésien de la diphénylamine.

La réaction (I) effectuée en présence de diméthylsulfoxyde comme solvant, commence à froid et conduit en présence d'un gros excès de (B) au triphényl-1, 1, 1, triméthyldisiloxane (D) (F 51°).

2. ACTION DES ORGANOCHLOROSILANES SUR QUELQUES AUTRES MÉTAUX. — Nous avons opéré dans les mêmes conditions que précédemment en changeant seulement le métal. Dans certains cas (aluminium, cadmium, zinc, cobalt), l'attaque est très faible.

Par contre, dans le cas du lithium, du sodium et du fer, les essais, positifs, nous ont conduits à l'obtention du siloxane (D).

A la différence du magnésium, nous avons ici un phénomène d'oxydation dû au HMPT puisque nous avons observé la formation d'un composé, ayant un point d'ébullition inférieur à celui du HMPT, dont le spectre R. M. N. peut être attribué au tris(diméthylamino)phosphane.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-après :

Chlorosilanes utilisés.	Métal.	Solvant.	Produits obtenus.	Rdt (%).
$(C_6H_5)_3SiCl + (CH_3)_3SiCl$.....	Fe	HMPT	$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3$	80
$(C_6H_5)_2SiCl_2 + 2(CH_3)_3SiCl$...	Fe	HMPT	$(C_6H_5)_2Si[OSi(CH_3)_3]_2$	35
$(C_6H_5)_3SiCl$..................	Ca	HMPT	$[(C_6H_5)_3Si]_2O$	80
$(C_6H_5)_3SiCl + (CH_3)_3SiCl$.....	Ca	HMPT	$(C_6H_5)_6Si_2$	30
			$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3$	60
$(CH_3)_3SiCl$..................	Li	HMPT	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ (*)	60
$(C_6H_5)_3SiCl + (CH_3)_3SiCl$.....	Li	HMPT	$(C_6H_5)_3SiOH$ à l'hydrolyse	60
			$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3$ impur	25
$(C_6H_5)_3SiCl + (CH_3)_3SiCl$.....	Na	HMPT	$(C_6H_5)_3SiOH$ à l'hydrolyse	50
			$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3$	40

(*) Une partie au moins de l'hexaméthyldisiloxane provient de l'hydrolyse de $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$. Celui-ci résulte de la condensation avec le triméthylchlorosilane du dérivé $(CH_3)_2NLi$ issu de la scission de l'HMPT par le lithium [3].

En résumé, nous avons montré que dans le HMPT, l'action simultanée d'un alkyl- et d'un arylchlorosilane sur certains métaux conduit à des poly-silanes ou siloxanes.

Dans le cas du magnésium, nous obtenons ces polysilanes mixtes avec d'excellents rendements et la réaction effectuée en présence de diphényl-

amine permet même d'envisager la formation, dans un stade intermédiaire, de liaison Si—Mg. Le magnésium occupe donc, du moins si l'on opère dans le HMPT, une place particulière parmi les métaux que nous avons essayés puisqu'il est le seul à provoquer très facilement la formation de liaisons Si—Si.

Avec les autres métaux, lorsque la réaction s'effectue, c'est le siloxane mixte qui se forme principalement : dans la plupart des cas (lithium, sodium, calcium), la réaction est lente et, pour l'activer, nous avons dû opérer à température élevée, ce qui facilite l'oxydation par le HMPT, donc l'obtention de siloxanes.

Le fer donne, comme le magnésium, une réaction rapide, mais il provoque l'oxydation et l'on obtient le siloxane mixte.

Ces essais comparatifs ont été effectués dans le HMPT ; nous nous proposons d'utiliser d'autres solvants afin de compléter cette étude.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) W. Steudel et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6129.

(2) H. J. S. Winkler et H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1265.

(3) H. Gilman et R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.*, 5, 1966, p. 200.

(4) H. Gilman, D. J. Peterson, R. A. Tomasi et R. L. Harrell, *Ibid.*, 4, 1965, p. 167.

(5) E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andrascheck, L. Kreuzbichler et E. Staude, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 516.

(6) R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Pisciotti et J. Dunogues, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 322.

(7) R. Calas, J. Dunogues, N. Duffaut et C. Biran, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 494.

(8) B. Castro et J. Villieras, *Comptes rendus*, 264, série C, p. 1609.

*(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, Cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangements thermiques de l'endoperoxyde du pentaphénylcyclopentadiène.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Basselier** et **Jean-Pierre Le Roux**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Le chauffage de l'endoperoxyde 2 conduit, non pas au bis-époxyde 6, mais, à côté de tétraphénylfuranne, aux composés 4 et 5 selon des types de réarrangements nouveaux en série cyclopentadiénique.

Par chauffage ou par irradiation les endoperoxydes du diphénylcyclopentadiène 7 *a*, du tétraphénylcyclopentadiène 7 *b*, du tétraphénylfulvène 7 *c* s'isomérisent quantitativement en les bis-époxydes correspondants 8 [(1), (2)].

Contrairement aux trois corps 7, l'endoperoxyde 2 (1) du pentaphénylcyclopentadiène 1 se comporte différemment à l'irradiation et au chauffage.

1° Par irradiation de l'endoperoxyde 2 en solution dans le benzène se forme, avec un rendement de 70 %, le bis-époxyde 6, $C_{35}H_{26}O_2$, F_{inst} 294°, correspondant aux trois bis-époxydes 8 antérieurement décrits. La structure de ce composé nouveau est en accord avec l'analyse centésimale, l'absence de bandes fonctionnelles carbonyles et hydroxyles dans l'infrarouge, une absorption de caractère benzénique dans l'ultraviolet et la réduction (zinc dans l'acide acétique) en pentaphénylcyclopentadiène 1 (30 %).

2° Le chauffage à sec ou en solvant de 2 ne donne pas le bis-époxyde 6, mais conduit à des mélanges desquels on isole, par chromatographie sur couche mince, outre le tétraphénylfuranne 3 et le benzaldéhyde déjà annoncés par Aubry (1), deux composés carbonylés nouveaux 4 et 5, isomères de l'endoperoxyde 2.

La structure du composé nouveau 4, dont nous ne pouvons pas actuellement préciser la stéréochimie, $C_{35}H_{26}O_2$, F_{inst} 140° (déc.) a été établie par l'examen de ses propriétés spectroscopiques (absorption ultraviolette, spectre de masse) et notamment par l'infrarouge et la R. M. N. : absorption infrarouge intense à 1660 cm^{-1} que l'on peut attribuer à un groupement benzoyle α, β insaturé, et moins intense à 1640 cm^{-1} (éther vinylique) (3), le spectre de R. M. N. où l'on relève en particulier un signal à $\delta = 6,1$ attribuable à un hydrogène d'éther vinylique (3).

La structure 4 est confirmée par l'oxydation (MnO_4K en pyridine) qui conduit au benzile (52 %) et à trois moles d'acide benzoïque (75 %) et par la réduction (BH_4Li) qui fournit un alcool nouveau auquel a été attribuée la structure 9.

En effet, l'alcool 9, $C_{35}H_{28}O_2$, F_{inst} 110°, est scindé par les acides en un mélange équimoléculaire de désoxybenzoïne et de benzylidènedésoxybenzoïne. Son caractère d'alcool secondaire est mis en évidence par le

spectre de R. M. N. (DMSO d_6), où l'on note un spectre de type AB ($\delta_A = 6{,}25$, $\delta_B = 5{,}8$, $J_{AB} = 4$ Hz) se réduisant à un singulet à $\delta = 6{,}25$ par addition d'eau lourde, le proton éthylénique apparaissant, comme dans 4, vers $\delta = 6{,}2$. Le spectre infrarouge de 9 ($\nu_{OH} = 3\,560\ cm^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1640\ cm^{-1}$) est en accord avec la structure proposée.

Le deuxième composé nouveau 5, $C_{35}H_{26}O_2$, F_{inst} 162° (déc.), infrarouge ($\nu_{C=O} = 1680$ et $1650\ cm^{-1}$), R. M. N. [un proton (s) à $\delta = 5{,}2$], obtenu lors du chauffage de l'endoperoxyde 2, présente la particularité de se transformer par action de $HClO_4$ dans le THF, en perchlorate d'oxoniafulvène 10. Ce composé, carmin foncé, était déjà connu ([4]), et pour identification, nous avons reproduit sa préparation qui consiste à traiter par l'acide perchlorique l'alcool furannique 11 ([4]).

Enfin, une synthèse de la dicétone 5 a pu être effectuée. Le furanne 12 ([5]), obtenu par réduction de l'alcool 11, a été soumis à la réaction de photooxydation sensibilisée par le bleu de méthylène en solution dans le mélange benzène-méthanol. Dans ces conditions, on isole, comme cela a déjà été observé en série furannique ([6]), non pas l'endoperoxyde 13, mais un méthoxy-hydroperoxyde 14 qui résulte de la fixation du méthanol sur 13. Par action de la triphénylphosphine ([6]) sur cet hydroperoxyde on obtient, avec un rendement de 81 %, un composé identique au composé 5 isolé lors du chauffage de l'endoperoxyde 2.

Les caractéristiques spectroscopiques de l'hydroperoxyde 13, $C_{36}H_{30}O_4$, F_{inst} 190° (déc.), R. M. N. ($CDCl_3$) 1 proton (1 s) à $\delta = 9{,}9$ disparaissant par addition d'eau lourde (—O—O—H), 1 proton (1 s) à $\delta = 4{,}8$, 3 protons (1 s) à $\delta = 3{,}4$ (OCH_3); infrarouge ($\nu_{O-H} = 3\,280\ cm^{-1}$, $\nu_{CH_3} = 2\,920\ cm^{-1}$) ne permettent pas de distinguer entre les formules 14 *a* et 14 *b*. Quoi qu'il en soit, la réduction de ce composé par la triphénylphosphine, doit faire intervenir un intermédiaire hémiacétalique instable tel que 15 *a* ou 15 *b* évoluant obligatoirement vers le dérivé 5.

Il est à remarquer que l'obtention, au chauffage de l'endoperoxyde 2, des composés 3, 4 et 5 ne résulte pas de l'isomérisation thermique de 2 en bis-époxyde 6 suivie de transformations ultérieures de celui-ci. En effet, le composé 6 reste inaltéré dans les conditions de chauffage où l'endoperoxyde 2 se transforme.

Par ailleurs, nous avons constaté que la composition des mélanges obtenus au chauffage de l'endoperoxyde 2 varie légèrement selon la polarité du solvant utilisé. Par exemple, on isole, après un court reflux :

— dans le nitrométhane, 9 % de 3, 10 % de 4, 38 % de 5, 16 % de 2;

— dans le toluène, 17 % de 3, 28 % de 4, 7 % de 5, 16 % de 2;

On peut admettre que l'action de la chaleur sur les endoperoxydes 2 ou 7 provoque, dans un premier temps, la rupture homolytique du pont

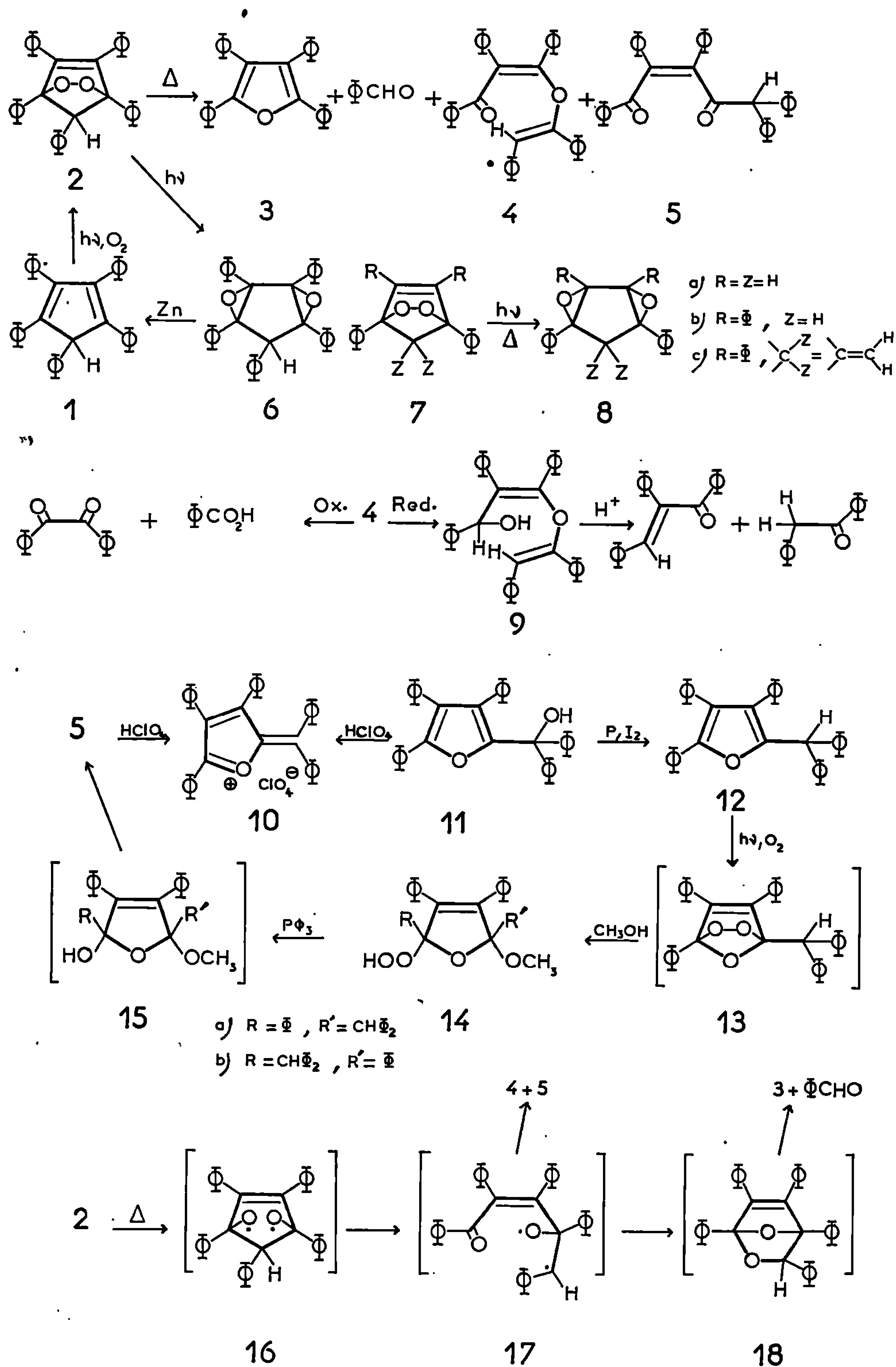

Δ
hν
hν, O2
Zn
hν
Δ
a) R = Z = H
b) R = Φ , Z = H
c) R = Φ
Ox.
Red.
H+
HClO4
HClO4
P, I2
hν, O2
CH3OH
PΦ3
a) R = Φ , R′ = CHΦ2
b) R = CHΦ2 , R′ = Φ
4 + 5
3 + ΦCHO
Δ

Fig. 1.

endoperoxydique. Les intermédiaires résultants de type 16 évolueraient dans le cas des endoperoxydes 7, par attaque de la double liaison, vers les bis-époxydes 8. Cette isomérisation n'est pas observée dans le cas de 2 pour lequel il faut supposer que la présence d'un phényle sur le carbone méthénique facilite la coupure d'une liaison carbone-carbone (*fig.* 1) adjacente au radical alcoxyle et la formation d'un intermédiaire diradicalaire tel que 17. Celui-ci conduirait par migration d'un phényle au carbone radicalaire ([7]) au composé 5, par migration du reste stilbénique à l'oxygène ([8]) au composé 4. La formation de tétraphénylfuranne et de benzaldéhyde pourrait s'expliquer par la scission d'un intermédiaire ([9]) tel que 18 résultant lui-même d'une cyclisation de 17.

Enfin, l'isomérisation photochimique de l'endoperoxyde 2 en bis-époxyde 6 amène à conclure que le processus d'isomérisation photochimique ne fait pas appel au même mécanisme que le processus de réarrangement thermique, bien que le chauffage ou l'irradiation transforme également les endoperoxydes 7 en les bis-époxydes 8. L'isomérisation photochimique de l'endoperoxyde 2 dans laquelle le groupe stilbénique est le motif responsable de l'absorption, ne ferait pas intervenir au stade initial une coupure de la liaison O—O et serait, sans doute, à rapprocher du processus de photoisomérisation des bornadiènes ([10]).

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) J. Aubry, *Thèse*, Paris, 1957.
(2) Ch. Dufraisse, G. Rio et J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1640; J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2851.
(3) K. Dimroth, H. Follmann et G. Pohl, *Chem. Ber.*, 99, 1965, p. 642.
(4) R. Putter et W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.*, 149, 1937, p. 183.
(5) H. E. French et D. R. Smith, *J. Org. Chem.*, 67, 1945, p. 1949.
(6) C. S. Foote, G. O. Schenck et coll., *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 2583.
(7) F. Caumartin, *Thèse*, Paris, 1968.
(8) M. Mousseron-Canet, J.-P. Dalle et J.-C. Marie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1968, p. 1561.
(9) P. Southern et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4340.
(10) W. G. Dauben et R. L. Cargill, *Tetrahedron*, 15, 1961, p. 197.

(Équipe de Recherches associée au C. N. R. S., Oxydation et Photooxydation, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La préférence conformationnelle des groupes cyclopropyle et oxirane* (1). Note (*) de MM. **Robert Perraud, Jean-Louis Pierre, Yves Butolo** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

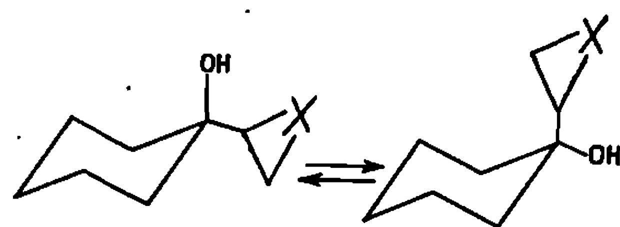
Les valeurs des énergies libres conformationnelles (valeurs « A » = — ΔG) déterminées par R. M. N. ont été rapportées pour une grande variété de substituants dans des systèmes cyclohexaniques (3) mais celles concernant les groupements cyclopropyle et oxirane n'ont jamais été données.

Nous les avons déterminées par application de la méthode d'Ouellette et coll. (4) qui a déjà été utilisée dans la détermination des valeurs « A » des groupes vinyle et éthynyle. Par cette méthode, on suit le déplacement chimique du proton hydroxylique, dans des cyclohexanols substitués de manière adéquate.

Comme solvants, nous avons utilisé CCl_4 et le DMSO, les valeurs des déplacements chimiques étant données à dilution infinie [pour une discussion sur l'application de la méthode dans le DMSO, *voir* (5)].

Les résultats étant moins précis dans CCl_4 (la détermination expérimentale de $\delta_{(OH)}$ s'avérant délicate du fait de la complexité du spectre R. M. N.), nous avons rapporté seulement ceux concernant l'étude faite dans le DMSO. Néanmoins, d'une part, les résultats obtenus par l'utilisation de CCl_4 sont concordants, d'autre part, Ouellette a montré que les valeurs du rapport $(\delta_a - \delta)/(\delta - \delta_e)$ n'étaient pas perturbées par l'utilisation du DMSO à la place de CCl_4 (4b).

Nous avons étudié les deux équilibres suivants :



(*a*) : X = CH_2; (*b*) : X = o.

Les composés labiles équilibrés, ainsi que les formes rigides (*cis* et *trans*-4-*t*-Bu) correspondantes dans les deux séries ont été obtenues, soit par réaction de Simmons et Smith (série *a*), soit par oxydation perbenzoïque (série *b*) des composés vinyliques homologues, dont l'obtention a été décrite par Ouellette (4c).

Les résultats sont donnés dans le tableau.

TABLEAU (*).

Composés.	δ OH (DMSO) (c/s).	$\frac{\delta_a - \delta}{\delta - \delta_e}$	$\Delta G = - RT \text{Log} K$ (kcal/mole).
1-cyclopropyl-cyclohexanol..............	207,4		
1-cyclopropyl-*trans*-4-*t*-Bu cyclohexanol...........	216,8	1,807	—0,359
1-cyclopropyl-*cis*-4-*t*-Bu cyclohexanol...........	202,2		
Oxyde du 1-vinyl-cyclohexanol...........	241,7		
Oxyde du 1-vinyl-*trans*-4-*t*-Bu cyclohexanol.	246,8	1,961	—0,409
Oxyde du 1-vinyl-*cis*-4-*t*-Bu cyclohexanol..	239,1		

(*) Tous les spectres ont été tracés à une température de 35°,5 avec le T. M. S. comme référence interne, sur un appareil « Perkin-Elmer » R-10 (60 Me).

Utilisant ces résultats et la valeur « A » du groupe hydroxyle (0,78 kc/mole), on peut déterminer les valeurs « A » des groupes cyclopropyle et oxirane :

Cyclopropyle...........................	1,139 kcal/mole
Oxirane................................	1,189 »

Les préférences conformationnelles des deux groupes sont presque les mêmes, prouvant que seul l'encombrement des substituants intervient et qu'aucune interaction supplémentaire entre les C—H du cyclopropyle et les hydrogènes en 3 ou 5 du cycle hexanique n'a lieu.

Ces valeurs, par rapport à celles trouvées pour le groupe isopropyle (2,22 kcal/mole) nous paraissent un peu faibles, bien qu'un groupe cyclopropyle soit moins encombrant qu'un groupe isopropyle.

Nous nous proposons de déterminer ces valeurs « A » par une méthode directe, en particulier, dans des systèmes cyclohexaniques ne compor-

tant pas de groupe hydroxyle, compte tenu du fait que l'additivité des valeurs « A » est contestable en position 1-1.

(*) Séance du 3 février 1969.

(1) *R. M. N. des petits cycles*, partie IX. Pour la partie VIII, *voir* (2).

(2) J. L. Pierre, R. Perraud, P. Chautemps et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(3) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational analysis*, Intersciences, New York, 1965.

(4) (*a*) R. J. Ouellette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3089; (*b*) R. J. Ouellette, *Ibid.*, p. 4378; (*c*) R. J. Ouellette, K. Liptak et G. E. Booth, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3436.

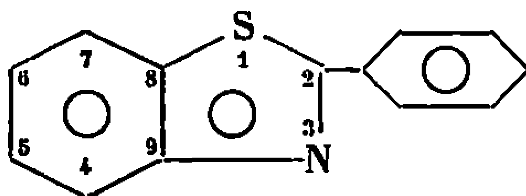
(5) J. J. Liebel et H. W. Goodwin, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2040.

(*Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Grenoble,
38-Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité radicalaire en série benzothiazolique, cas du phényl-2 benzothiazole.* Note (*) de MM. **Gaston Vernin**, **Henri Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité radicalaire du phényl-2 benzothiazole a été déterminée par décomposition thermique du peroxyde de benzoyle à 120-140°C. Les pourcentages relatifs des sept isomères phénylés ainsi obtenus ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur. La réactivité globale de la molécule a été établie par compétition avec le chloro-2 benzothiazole dont la réactivité par rapport au nitrobenzène a été déterminée. On met en évidence l'augmentation importante de réactivité, apportée par l'introduction d'un groupement phényle, résultat analogue à celui rencontré dans la série des phénylthiazoles.

A la suite de travaux préliminaires ([1]) sur la réactivité radicalaire du cycle benzothiazolique [([2]), ([3])], nous avons entrepris l'étude du phényl-2 benzothiazole dont il était intéressant de connaître l'ordre de réactivité des différentes positions *o*, *m* et *p* sur le cycle phényl -2, 4, 5, 6 et 7 sur le cycle benzo.



1. Résultats expérimentaux. — La décomposition thermique du peroxyde de benzoyle dans le phényl-2 benzothiazole s'effectue avec un bon rendement et conduit principalement à la formation d'acide benzoïque et à celle de dérivés phénylés isomères. On a réuni dans le tableau ci-dessous les résultats de répartition de ces isomères ainsi que la réactivité relative des deux cycles phényle-2 et benzo-8.9, et la réactivité globale de la molécule par rapport au nitrobenzène.

Tableau.

Pourcentage en isomères phényles et réactivité radicalaire du phényl-2 benzothiazole.

Site de la substitution.	% isomères phénylés aux positions			Réactivité par rapport à ensemble molécule.	Réactivité globale par rapport au nitrobenzène (*).
Cycle benzo-8.9	—4 / 40	—7 / 41	5 et 6 / 19	0,485	–
» phényle-2	*o* / 57	*m* / 14	*p* / 29	0,515	–
Phényl-2 benzothiazole		–		–	2,6

(*) $K = \dfrac{\Phi_2BzTH}{NO_2\Phi} = K\,.\,\dfrac{\Phi_2BzTh}{Cl_2BzTh} \cdot \dfrac{Cl_2BzTh}{NO_2\Phi} \quad K = 2,25 \times 1,15 = 2,6$

Les isomères ortho et para-diphényl-2 benzothiazole authentiques ont été obtenus par cyclisation des chlorures d'acide ortho et para-phénylbenzoïque avec un excès d'orthoaminothiophénol. L'isomère méta a été identifié par comparaison des produits précédents, avec le mélange obtenu par cyclisation de l'ortho-aminothiophénol avec les chlorures d'acides ortho, méta et para-phénylbenzoïques. Ces chlorures d'acides ont été obtenus par action de $SOCl_2$ sur le mélange d'acides phényl benzoïques isomères, eux-mêmes obtenus par décomposition thermique du peroxyde de benzoyle dans l'acide benzoïque. Le diphényl-2.6 benzothiazole a été obtenu par décomposition du sel de diazonium de l'amino-6 phényl-2 benzothiazole dans le benzène en milieu basique. Le diphényl-2.4 benzothiazole à partir de l'amino-2 diphényle selon la méthode de Hertz.

Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase vapeur, selon la méthode habituelle, sur une colonne de silicone SE 30 à 5 % à une température de 250°C.

2. Discussion. — A l'exception du benzothiazole [(1), (2)], cette série n'avait pas été étudiée en phénylation radicalaire. Le comportement du phényl-2 benzothiazole est très semblable à celui des phénylthiazoles (6). C'est ainsi par exemple que l'absence de variation des pourcentages en isomères phénylés en présence d'oxydants (cuivre, benzoquinone ou nitrobenzène) est conforme à la forte réactivité de cet hétérocycle polycyclique; les réactions de dimérisation et de dismutation des complexes intermédiaires sont : soit négligeables, soit identiques pour les différents isomères. D'autre part, la protonation de l'azote n'apporte aucune modification de la répartition des isomères, sans doute parce qu'aucune position adjacente à l'atome d'azote n'est libre.

En ce qui concerne la réactivité relative des différentes positions, on observe l'ordre décroissant des facteurs partiels de vitesse suivant :

$$7 \geqq 4 > o \geqq p > 5 \geqq 6 > m.$$

Les positions les plus réactives étant les positions 7 et 4 du cycle benzénique en 8,9, tandis que l'ordre des réactivités observées pour les positions *o*, *m* et *p* sur le groupement phényle en —2 présentent une très grande similitude avec celles observées avec d'autres substrats aromatiques monosubstitués (7).

Dans les produits de la réaction de phénylation sur le paratolyl-2 benzothiazole, les pourcentages en isomères phénylés sur le cycle benzénique en 8,9 sont identiques à ceux obtenus avec le phényl benzothiazole. On constate une augmentation de réactivité des positions adjacentes au méthyle : on a ainsi 60 % d'isomères en ortho du cycle thiazolique et 40 % d'isomères en ortho du méthyle. La réactivité du groupement tolyle par rapport à l'ensemble de la molécule est de 40 % au lieu de 51,5 % dans le

cas du groupement phényle. Dans cette réaction se forment, en outre, des quantités importantes de *p*-benzylphényl-2 benzothiazole.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, Travaux en cours, à paraître, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969.

(2) A. Nazasaka, R. Oda et S. Nukina, *J. Chem. Soc. Japan Ind. chem. Sect.*, 57, 1954, p. 227.

(3) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1537.

(4) I. K. Tishenko, *Zhur Ooschei Khim*, 27, 1957, p. 1980; *C. A.*, 52-5384 *h*.

(5) G. H. Williams, *Homolytic aromatic substitution*, Pergamon Press.

(6) G. Vernin, *Thèses Sciences*, Marseille, 1960, 1968.

(7) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1310.

(8) Cette étude a été réalisée avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

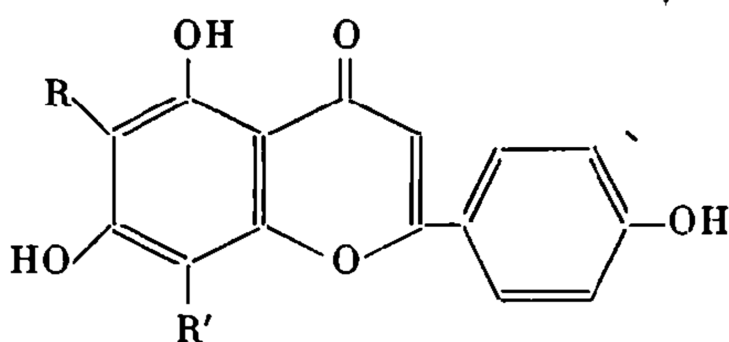
(*Laboratoire de Chimie organique A,*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Marseille,
Section Saint-Jérôme, traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et synthèse de la di-C-glucosyl-6.8 apigénine du Citron.* Note (*) de MM. **Jean Chopin, Bernard Roux**, Mlles **Marie-Louise Bouillant, Andrée Durix, Agnès d'Arcy**, MM. **Tom Mabry** et **Hiro Yoshioka**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure de di-C-β-D-glucopyranosyl-6.8 trihydroxy-5.7.4′ flavone est proposée pour la C-glycosylapigénine extraite de l'écorce de citron, et confirmée par l'obtention d'une substance de mêmes propriétés chromatographiques et spectrales (ultraviolet et infrarouge) par C-glucosylation de la vitexine.

Au cours d'une étude des flavonoïdes d'un extrait d'écorces de citron ([1]), nous avions pu isoler de la fraction précipitable par l'acétate de plomb en milieu ammoniacal un composé que nous avions considéré comme un C-glycoside de l'apigénine [trihydroxy-5.7.4′ flavone (I)].

En effet, le spectre ultraviolet était le même que celui de l'apigénine et la fusion alcaline donnait naissance au phloroglucinol et à l'acide *p*-hydroxybenzoïque. Le comportement chromatographique était celui d'un glycoside, mais l'hydrolyse acide ne libérait aucun sucre et n'entraînait aucune modification des propriétés. Comme les déplacements du spectre ultraviolet en présence d'acétate de sodium, de chlorure d'aluminium et d'éthylate de sodium montraient que les trois groupements hydroxyle étaient libres ([2]), la partie osidique ne pouvait être fixée que sur un atome de carbone.



(I) R = R′ = H;
(II) R = R′ = β-D-glucopyranosyl.

La valeur élevée du R_f dans les solvants riches en eau (0,47 dans AcOH 10 % sur papier « Whatman » n° 1), et l'absence d'isomérisation acide nous ont ensuite suggéré une structure de di-C-glycoside-6.8 ([3]) et notre composé s'est révélé chromatographiquement identique à la vicénine-2 extraite du bois de *Vitex lucens* ([4]). Après purification sur polyamide, les données de la microanalyse (C % 54,38; H % 5,69) étaient en accord avec une structure de di-C-glucopyranosylapigénine $C_{27}H_{30}O_{15}$ (C % 54,54; H % 5,08).

Le spectre de R. M. N. (CCl_4, 60 MHz) du dérivé obtenu par triméthylsilylation [5] montra qu'il s'agissait d'un di-C-glycoside-6.8 d'apigénine. En effet, les quatre protons en 2', 3', 5' et 6' apparaissent sous forme de deux doublets centrés à 7,84 ($\delta_{TMS}^{10^{-6}}$) pour H-2'.6' et 6,87 pour H-3'.5' avec une constante de couplage J_{ortho} de 8 Hz. Le proton en 3 est dédoublé en deux singulets, dont l'un, à 6,31, correspond au dérivé totalement triméthylsilylé et l'autre, à 6,46, déplacé de $0{,}15.10^{-6}$ vers les champs faibles, est dû au dérivé non substitué sur l'OH-5, cet hydroxyle étant difficilement triméthylsilylé chez les flavones substituées en 6. Cette attribution est d'ailleurs confirmée par la présence d'un signal à 13,2 dû au proton de l'hydroxyle en 5. Le même phénomène avait été précédemment observé avec la lucénine-1, di-C-glycoside-6.8 de lutéoline [6].

Aucun autre signal n'apparaît dans la région prévue pour les protons 6 ou 8. Ces positions doivent donc être substituées.

Quatorze protons appartenant à la partie osidique se présentent sous forme d'un massif de douze protons entre 3 et 4 et d'un doublet à 4,56 (J 10 Hz) qui ne peut correspondre qu'aux deux protons H-1'', malgré un net déplacement vers les champs forts par rapport au proton correspondant de la vitexine (C-glucosyl-8 apigénine) ou de la saponarétine (C-glucosyl-6 apigénine) situé vers 4,80. La valeur de la constante de couplage montre que les protons H-1'' et H-2'' sont axiaux.

L'ensemble de ces données était donc parfaitement conforme à une structure de di-C-β-D-glucopyranosyl-6.8 apigénine (II).

Plus récemment, nous avons pu obtenir une quantité plus importante du même produit après une hydrolyse acide de l'extrait d'écorces de citron qui permet d'éliminer les O-glycosides. Après purification sur polyamide, il se présente sous forme de cristaux jaunes (H_2O) qui se décomposent au-dessus de 220°, $(\alpha)_D^{28} + 35°$ (*c* 6,42 g/l, H_2O). Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 273 et 337 nm (log ε 4,19 et 4,20).

Par acétylation suivant la technique utilisée par Wagner [7] pour la violanthine, nous avons obtenu un acétate brut dont le spectre ultraviolet (λ_{max}^{EtOH} 258 et 305 nm) n'est pas déplacé par $AlCl_3$, et dont le spectre de R. M. N. ($CDCl_3$, 60 MHz) présente les bandes suivantes : $\delta_{TMS}^{10^{-6}}$, H-2'.6' : 8,08 (J 8 Hz); H-3'.5' : 7,40 (J 8); H-3 : 6,68; H-1'' à 6'' : 14 protons entre 5,7 et 3,6; OAc-5 : 2,53; OAc-7 : 2,49; OAc-4' : 2,34; OAc des sucres : 2,08; 2,05; 2,01; 2,00 (inflexion); 1,92 (OAc-6'' en 8); 1,88 (OAc-2'' en 6); 1,76 (OAc-2'' en 8). La position de ces trois dernières est conforme aux données de Gentili et Horowitz [8] relatives aux acétates de la vitexine et de la saponarétine, ce qui confirme l'hypothèse d'une structure de diglucoside.

Nous avons finalement apporté la preuve de cette structure en obtenant par condensation de 5 g d'acétobromoglucose et de 200 mg de vitexine [9] en présence de 144 mg de lithium dans 60 cm^3 de méthanol, chromatographie sur polyamide, hydrolyse acide et chromatographie sur papier

« Whatman » n° 3 dans AcOH 5 %, 2 mg d'un produit cristallisé présentant les mêmes caractéristiques chromatographiques, le même spectre ultra-violet et les mêmes déplacements en présence des réactifs habituels, et enfin le même spectre infrarouge.

Ce spectre est également identique à celui de la di-C-glycosyl-apigénine récemment isolée par Gentili et Horowitz [8] de l'écorce de Citron.

Étant donné que le mode de synthèse utilisé donne naissance à des β-D-glucopyranosides-6 [10] et que les spectres infrarouges des C-glucosides et des C-galactosides sont différents [11], nous pouvons en conclure que la C-glycosylapigénine de l'écorce de Citron est la *di*-C-β-D-*glucopyranosyl*-6.8 *apigénine* (II).

Ainsi se trouvent établies pour la première fois la structure d'une di-C-*glycosyl*-6.8 *flavone et la possibilité d'accès à ces composés par* C-*glycosylation en* 6 *de* C-*glycosyl*-8 *flavones naturelles.*

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) J. Chopin, B. Roux et A. Durix, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3111.
(2) L. Jurd, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 107.
(3) J. Chopin, *Les C-glycoflavonoïdes*, dans *Actualités de Phytochimie fondamentale*, C. Mentzer éd., 2, Masson, Paris, 1966, p. 44.
(4) M. K. Seikel, J. H. S. Chow et L. Feldman, *Phytochemistry*, 5, 1966, p. 439.
(5) T. J. Mabry, J. Kagan et H. Rosler, *Phytochemistry*, 4, 1965, p. 177.
(6) M. K. Seikel et T. J. Mabry, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1105.
(7) H. Wagner, *Flavonoid C-glycosides*, dans T. Swain, *Comparative Phytochemistry*, Academic Press, 1966, p. 309.
(8) B. Gentili et R. M. Horowitz, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1571.
(9) Due au Professeur H. Wagner.
(10) J. Chopin, A. Durix et M. L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.
(11) J. Chopin et M. L. Bouillant, Résultats non publiés.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre-1918,
69-Villeurbanne, Rhône
et The Cell Research Institute
and The Department of Botany,
The University of Texas at Austin, U. S. A.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un oxa-2 aza-5 bicyclo-[2.2.1] heptane contenant un groupe amine sur le carbone* 7 [1]. Note [*] de

Mlles **Janine Cléophax** et **Anne-Marie Sépulchre**, MM. **Alain Gaudemer** et **Stéphan D. Géro**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'oxa-2 aza-5 bicyclo heptane 4 a été synthétisé par action de NaN_3 sur 6. Le diazide formé 7 a été traité par le méthylate de sodium, puis mésylé. Le mésylate 8, par réduction catalytique, fournit *in situ* le dérivé 4 isolé comme tosylate 5.

La poursuite de nos travaux sur des systèmes bicycliques contenant deux hétéroatomes nous a conduits à envisager la synthèse du dérivé oxa-2 aza-5 bicyclo-[2.2.1] heptane 4.

Les deux oxa-2 aza-5 tosyloxy-7 bicyclo-[2.2.1] heptanes isomères 1 et 2 ont été précédemment décrits [3]. Il était intéressant d'étudier le déplacement du groupe sulfonyloxy en C-7 sur ces deux composés, en vue d'obtenir un dérivé du type de 4. Dans le cas de 1, où le substituant tosyloxy est situé du même côté que l'atome d'azote, il faut s'attendre à ce que la substitution soit gênée par la présence de l'atome d'oxygène en 2, comme pour le dioxa-2.5 tosyloxy-7 bicyclo-[2.2.1] heptane [2], et d'autre part, la stéréochimie du carbone 7 ne permet pas une participation de l'atome d'azote en 5.

Par contre, pour l'autre stéréoisomère 2 une telle participation peut être envisagée. Le déplacement pourrait avoir lieu avec inversion, ou rétention de configuration, ou éventuellement avec un réarrangement du squelette de la molécule.

Lorsque 1 est chauffé à différentes températures (de 100 à 170°), dans le diméthylformamide, en présence d'azothydrate de sodium, pendant plusieurs heures, la substance est récupérée inchangée. Mais, lorsque 2 est traité dans les mêmes conditions, le produit de départ disparaît et la chromatographie en couche mince révèle la formation de plusieurs composés nouveaux. Le produit brut de la réaction montre en infrarouge une bande d'absorption intense à 2100 cm^{-1} indiquant la présence de fonctions azides. Ce mélange n'a pas été résolu, bien que le dérivé attendu 3 y ait été décelé [4]. Cette méthode a été abandonnée.

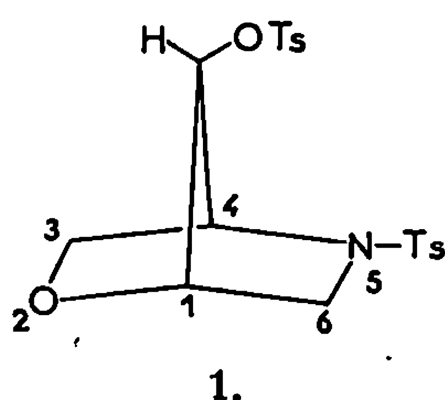
Une autre voie a dû être recherchée pour la préparation de 4. En examinant le système *trans*-ditosyloxy-tétrahydrofuranne [5] 6, on peut voir, d'après le modèle moléculaire, qu'un déplacement nucléophile sur le carbone 4 est difficile mais possible. Une fois le premier groupe sulfonyloxy déplacé, l'accès au carbone 3 porteur d'un deuxième groupe tosyloxy semble très aisé.

Différentes expériences sur 6 ont montré qu'en dessous de 100°, dans le diméthylformamide, aucune réaction n'a lieu avec l'azothydrate de sodium. Au-dessus de 100°, on peut mettre en évidence, par chromato-

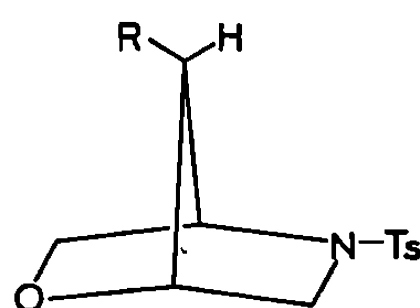
graphie en couche mince, la formation d'un nouveau composé isolé avec un rendement de 40 %. Le spectre infrarouge présente une bande azide intense à 2100 cm^{-1} et vers 1600 cm^{-1}; on ne note aucune absorption due à un tosylate.

Ceci permet de considérer que la réaction a conduit au diazide 7, provenant d'une double substitution par l'ion azide sur 6.

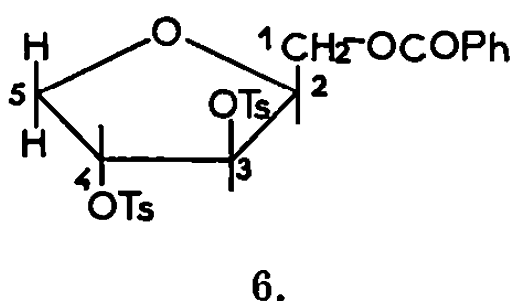
Le spectre de R. M. N. est en accord avec cette structure. Les protons du groupement CH_2 en 1 donnent un doublet centré à $\delta = 4{,}50.10^{-6}$, tandis que les protons H_2, H_3, H_4 et H_5 apparaissent sous forme d'un



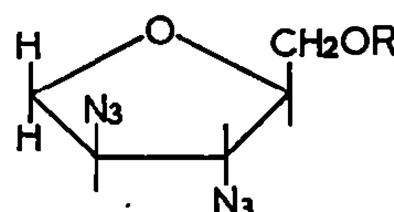
1.



2. R = OTs
3. R = N_3
4. R = NH_2
5. R = NH Ts



6.



7. R = CO Ph
8. R = Ms

multiplet centré à $\delta = 4{,}00.10^{-6}$; ceux du groupement benzoate donnent, deux multiplets centrés à $\delta = 7{,}55.10^{-6}$ (3H) et $\delta = 8{,}10.10^{-6}$ (2H).

Néanmoins, ce spectre ne suffit pas pour déterminer la stéréochimie en C-3 et C-4. On peut supposer que, puisque la fonction azide ne donne pas lieu à une assistance anchimérique, les deux groupes sulfonyloxy sur les carbones 4 et 3 ont été substitués par deux déplacements SN_2 successifs avec inversion de configuration.

Afin, d'une part, de prouver la stéréochimie de 7, et d'autre part, de préparer la substance désirée 4, le diazide 7 a été débenzoylé par le méthylate de sodium en solution méthanolique; la mésylation *in situ* fournit le mésylate 8. Ce dernier n'a pu être obtenu sous forme cristalline. Dans le spectre de R. M. N. de 8, les deux protons du CH_2 en 1 donnent un multiplet à $\delta = 4{,}36.10^{-6}$; les protons H_2, H_3, H_4 et H_5 apparaissent comme un multiplet centré à $\delta = 4{,}00.10^{-6}$. Le signal à $\delta = 3{,}06.10^{-6}$ a été attribué au méthyle du mésylate.

D'après nos résultats antérieurs sur ce type de molécules ([3]), il semble que la fonction azide en C-4 est favorablement située pour que le dérivé

bicyclique soit formé *in situ* lors de la réduction. En effet, après hydrogénation catalytique de 8 en présence de platine d'Adams, un seul produit a été obtenu, et par tosylation 5 est isolé sous forme cristalline, F 170-172°, $[\alpha]_D - 27^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$). On n'observe pas de pic correspondant à la masse moléculaire dans le spectre de masse de 5, mais un pic à *m/e* 267 (M-155), qui provient probablement de la perte du groupe tosyle du tosylamide en C-7.

Les signaux des groupements N-Ts apparaissent en R. M. N. à $\delta = 2{,}43.10^{-6}$ (singulet, 6 H) et à $\delta = 7{,}65.10^{-6}$ (multiplet, 8 H). A $\delta = 3{,}27.10^{-6}$ et $\delta = 3{,}82.10^{-6}$, deux singulets élargis correspondant, respectivement, aux groupements CH_2 en C-6 et C-3. Les protons H_4 et H_1 donnent deux multiplets à $\delta = 4{,}00.10^{-6}$ et $\delta = 4{,}17.10^{-6}$ et le proton du groupe N-H donne un doublet large à $\delta = 5{,}10.10^{-6}$, qui disparaît après échange avec D_2O. Le proton H_7 donne un multiplet large à $\delta = 3{,}14.10^{-6}$ qui, après deutération, se transforme en un doublet.

En conclusion, il est important de souligner la facilité de la cyclisation conduisant au système oxa-aza-bicyclo-[2.2.1] heptane. La cyclisation s'effectue au cours de l'hydrogénation sous la seule action autocatalytique de l'amine formée et semble être liée à la disposition spatiale relative des substituants en C-2, C-3 et C-4. Chaque fois [(1), (3)] qu'un système possède une structure semblable à celle de 8, la réduction conduit à un dérivé bicyclique.

Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, Convention n° 67-0192.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) 19e Communication sur les modifications de polyols cycliques; 18e : A. M. Sépulchre, J. Cléophax, J. Hildesheim et S. D. Géro, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 849.

(2) J. Cléophax, S. D. Géro, A. Gaudemer et A. M. Sépulchre, *Carbohyd. Research* (sous presse).

(3) J. Cléophax, S. D. Géro et A. M. Sépulchre, *Carbohyd. Research*, 7, 1968, p. 505.

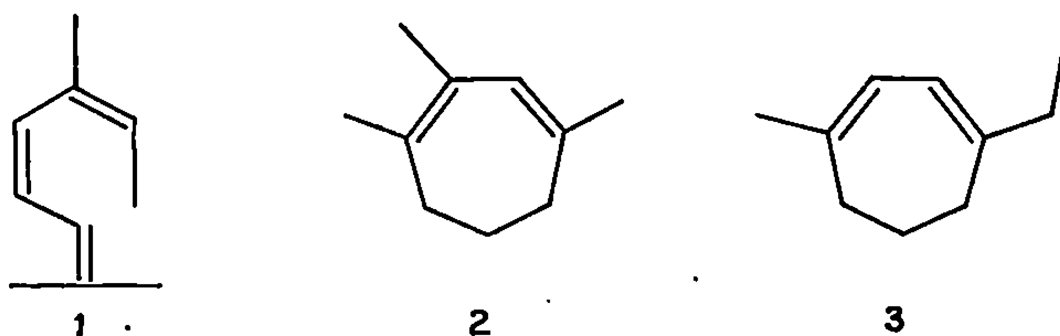
(4) Le mélange réactionnel a été réduit, puis tosylé; la présence de 5 dans le produit de tosylation a été mise en évidence par chromatographie en couche mince.

(5) J. Cléophax, J. Hildesheim et S. D. Géro, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 257.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S.,*
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation des dipropénylbenzènes en benzocycloheptène*. Note (*) de MM. **Lucien David** et **Alain Kergomard**, présentée par M. Henri Normant.

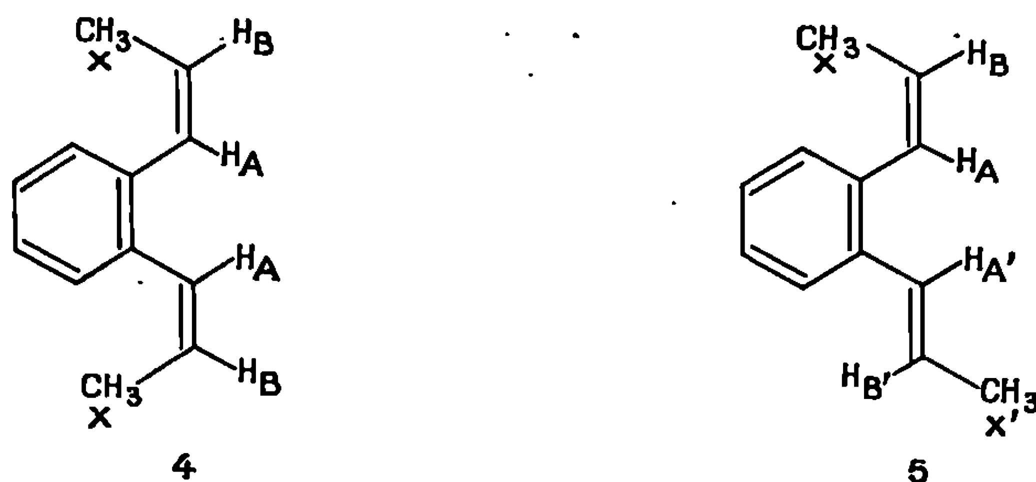
Dans une publication précédente ([1]) nous avons montré que l'allo-ocimène **1** en solution dans l'isopropylamine, en présence de sodium se transformait en un mélange complexe de carbures. Nous avons déterminé la structure des deux constituants principaux : le triméthyl-1.2.4 cycloheptadiène-1.3 **2** et l'éthyl-1 méthyl-4 cycloheptadiène-1.3 **3**.



Nous avons proposé ([2]) un mécanisme faisant intervenir des carbanions intermédiaires.

Poursuivant notre travail, nous avons voulu utiliser un système triénique conjugué dont la liaison π centrale serait une liaison aromatique. Nous avons donc préparé l'*ortho*-dipropénylbenzène par réaction de Wittig ([3]) sur l'aldéhyde phtalique. Nous avons, en fait, obtenu un mélange de deux carbures en quantités équivalentes ($É_{0,3}$ 65°).

Les spectres de chacun des carbures séparés par C. P. V. permettent de leur attribuer les formules **4** et **5**.



Les carbures donnent des spectres ultraviolets avec des maximums d'absorption : $\lambda_{max} = 220$ nm ($\varepsilon = 8\,500$) et $\lambda_{max} = 250$ nm ($\varepsilon = 5\,800$) pour **4** et $\lambda_{max} = 225$ nm ($\varepsilon = 15\,000$) et $\lambda_{max} = 255$ nm ($\varepsilon = 11\,000$) pour **5**.

Les spectres R. M. N. donnent les caractéristiques suivantes (à 60 Mc et par rapport au T. M. S.) :

Carbure **4** :

$$\nu_A = 383 \text{ Hz}, \quad \nu_B = 343 \text{ Hz}, \quad \nu_X = 102{,}5 \text{ Hz};$$
$$J_{AB} = 11{,}8 \text{ Hz}, \quad J_{AX} = 6{,}9 \text{ Hz}, \quad J_{BX} = 1{,}7 \text{ Hz}.$$

Carbure **5** :

$$\nu_A = 388{,}8 \text{ Hz}, \quad \nu_B = 347{,}2 \text{ Hz}, \quad \nu_X = 99{,}5 \text{ Hz};$$
$$\nu_{A'} = 389{,}2 \text{ Hz}, \quad \nu_{B'} = 363{,}8 \text{ Hz}, \quad \nu_{X'} = 110{,}5 \text{ Hz};$$
$$J_{AB} = 11{,}8 \text{ Hz}, \quad J_{BX} = 6{,}9 \text{ Hz}, \quad J_{AX} = 1{,}7 \text{ Hz},$$
$$J_{A'B'} = 16 \text{ Hz}, \quad J_{B'X'} = 6{,}1 \text{ Hz}, \quad J_{A'X'} = 1{,}2 \text{ Hz}.$$

Les spectres infrarouges confirment cette attribution. On ne trouve la bande caractéristique *trans* à 960 cm^{-1} que pour le carbure **5**. L'attribution des bandes caractéristiques des doubles liaisons *cis* est délicate comme à l'habitude.

Le mélange de carbures **4** et **5** a été isomérisé dans les mêmes conditions que l'alloocimène [1]. On obtient avec un rendement de 50 % un mélange de deux carbures : le méthyl-1 benzo-3.4 cycloheptane **6** (10 %) et le méthyl-1 benzo-3.4 cycloheptène **7** (90 %).



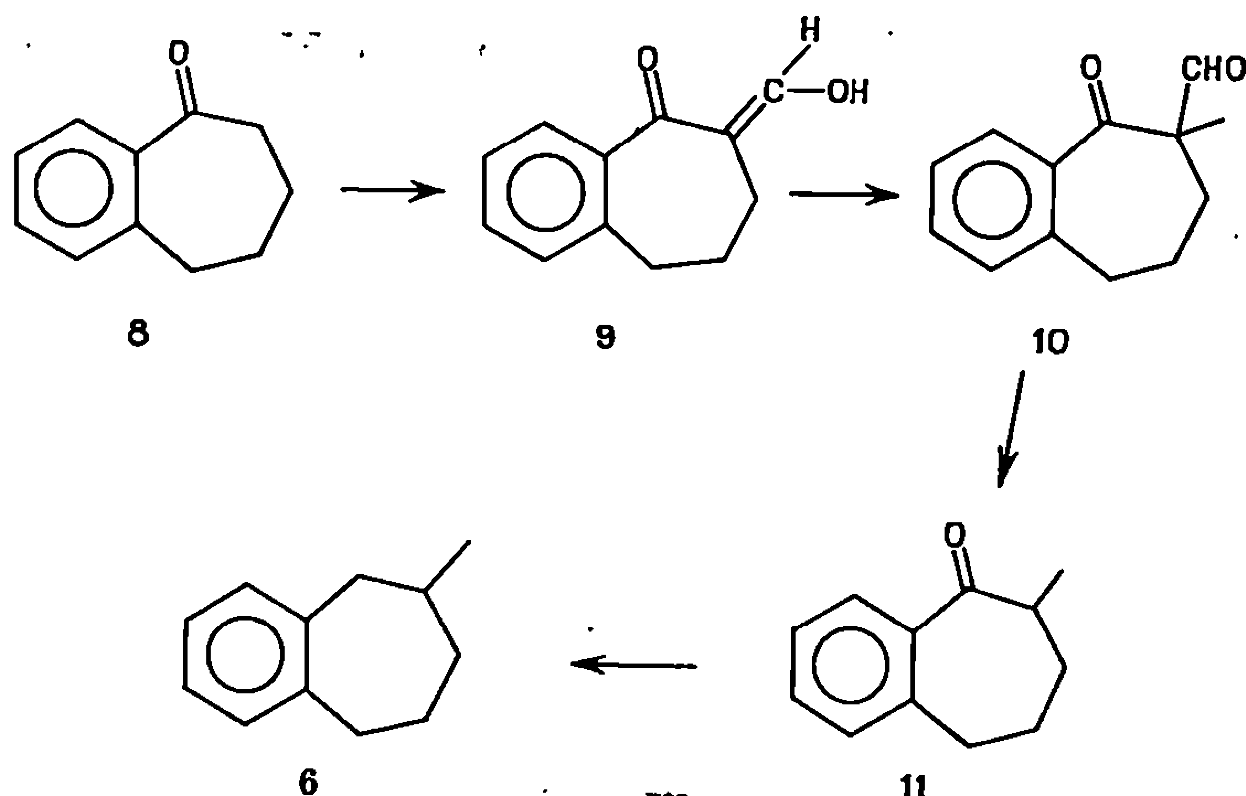
Méthyl-1 benzo-3.4 cycloheptane **6**. — Le spectre de R. M. N. de ce carbure nous a guidé dans l'établissement de la formule. Il comprend, en effet, des signaux correspondants à 4 protons à 6,95.10^{-6} du TMS (protons aromatiques), à 4 protons entre 2,88 et 2,80.10^{-6} (protons benzyliques), à 3 protons constituant un doublet centré à 0,95.10^{-6} (J = 5,6 Hz) pouvant correspondre à un méthyle et à 5 protons entre 1,2 et 2.10^{-6}.

Le spectre ultraviolet correspond à un carbure aromatique alcoylé

$$\lambda_{max} = 210 \text{ nm } (\varepsilon = 14\,000),$$
$$\lambda_{max} = 271 \text{ nm } (\varepsilon = 400),$$
$$\lambda_{max} = 263 \text{ nm } (\varepsilon = 320).$$

Pour prouver définitivement la structure **6** du produit d'isomérisation, nous avons synthétisé un méthyl-1 benzo-3.4 cycloheptane. Nous avons formylé la benzosuberone **8** (4), méthylé l'aldéhyde-cétone **9**, déformylé l'aldéhyde cétone métylé **10** suivant la méthode générale décrite par

Birch ([5]). La méthyl-1 benzo-3.4 cycloheptanone-2 **11** a été réduite en carbure **6** selon Wolf-Kishner ([6]). On peut indiquer que l'aldéhyde-cétone **9** existe entièrement sous forme énolique comme l'indique le spectre R. M. N.



Méthyl-1 benzo-3.4 cycloheptène-5 **7**. — Le spectre ultraviolet de ce carbure est très analogue à celui du phényl-1 propène. Il présente les maximums $\lambda_{max} = 210$ nm ($\varepsilon = 28\,610$) et $\lambda_{max} = 253$ nm ($\varepsilon = 14\,800$). On peut donc en déduire l'existence d'une double liaison conjuguée au noyau aromatique.

Le spectre de R. M. N. donne plus d'indications :

On trouve des signaux correspondant à 4 protons, vers 7.10^{-6} de TMS (protons aromatiques) à 2 protons (éthyléniques : signal complexe entre 6,37 et $5,8.10^{-6}$ à 3 protons ressemblant à un doublet mal résolu à $0,95.10^{-6}$ (groupe méthyle), à 2 protons entre 2,7 et $2,55.10^{-6}$ (protons benzyliques) et 3 protons entre 2,3 et $1,86.10^{-6}$.

Une expérience de double irradiation ([7]) à 130 Hz sur le groupe des 3 protons (H_1 et $2H_7$) (voir *fig.* **7**) transforme le doublet du groupe méthyle en un signal unique et les signaux des protons éthyléniques en un quadruplet AB classique ; on obtient alors les constantes de couplage et les déplacements de ces protons.

$$\nu_A = 382 \text{ Hz}, \qquad \nu_B = 347 \text{ Hz}, \qquad J_{AB} = 11,8 \text{ Hz}.$$

En comparaison avec les autres spectres, on voit qu'ils correspondent parfaitement à ceux d'une double liaison *cis*.

Une vérification de la structure peut être fournie par l'hydrogénation du carbure **7** en présence de charbon palladié qui fournit le carbure **6** (même temps de rétention en C. P. V., mêmes spectres R. M. N.).

Ainsi le mélange d'*ortho*-dipropénylbenzène s'est cyclisé en dérivé cycloheptènique montrant que le système triénique envisagé subissait bien la

cyclisation déjà observée sur des triènes classiques. On peut proposer le mécanisme rappelé au début de ce Mémoire.

Le carbure **6** proviendrait de la réduction, dans le milieu, du carbure **7** suivant un processus qui reste à préciser.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) L. David et A. Kergomard, *Ind. chim. Belges*, 32, III, 1967, p. 744.
(2) L. David, A. Kergomard et S. Vincent, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 338.
(3) Wittig, Eggers et Duffuer, *Ann.*, 619, 1958, p. 10.
(4) R. G. Gilmore et N. C. Horton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1413.
(5) A. J. Birch et S. M. Mukheiji, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2536.
(6) Huang-Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.
(7) Ces spectres ont été réalisés au laboratoire de M. Fetizon.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand,*
Laboratoire de Chimie organique 3,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation catalytique sur palladium de glycols benzénique et furannique* Ar—CHOH—CHOH—CH=CH_2. Note (*) de MM. **André Marbach** et **Yves Louis Pascal**, présentée par M. Henri Normant.

La transformation hétérogène sur un catalyseur de palladium est rapportée pour le phényl-1 butène-3 diol-1.2 et (furyl-2)-1 butène-3 diol-1.2. Les produits obtenus sont différents de ceux obtenus avec le glycol thiophénique correspondant. Les rendements varient suivant la température d'expérience et le vieillissement du catalyseur.

La transformation catalytique sur métaux, des glycols (furyl-2)-1 butène-3 diol-1.2 et phényl-1 butène-3 diol-1.2, a récemment été étudiée avec le cuivre ([1]) et le palladium sur support ([2]). Par ailleurs, nous avons trouvé un nouveau palladium actif pour la transformation du (thiényl-2)-1 butène-3 diol-1.2 ([3]), et nous avons étudié son action sur les glycols homologues furannique et benzénique.

Le catalyseur est obtenu par précipitation à partir d'une solution acétique à 50 % de $PdCl_2$, réduite par addition de quelques gouttes de vinyl-phénylglycol. Le palladium, après centrifugation, est soigneusement lavé et séché. La transformation est effectuée en distillant le glycol sur le catalyseur, sous pression réduite, et en chauffant à une température telle, que seuls les produits de la réaction distillent. Ces produits sont ensuite séparés par distillation, et identifiés par les méthodes spectroscopiques classiques. Les rendements, pour des expériences faites dans des conditions équivalentes avec les trois glycols : vinyl-phényl, vinyl-thiényl et vinyl-furyl sont rapportés dans le tableau.

TABLEAU.

Transformation sur palladium des glycols Ar—CHOH—CHOH—CH=CH_2.

		Ar = (benzène)	Ar = (thiényl)	Ar = (furyl)
Rendement global en produits de transformation (*).		70 %.	65 %.	35-45 %.
Rendements (%) pour 100 % de glycol transposé	Ar—CH_2—CO—CH=CH_2	0	90	0
	Ar—CH_2—CO—CH_2—CH_3	3,3	0	0
	Ar—CHOH—CO—CH_2—CH_3	62,4	0	75
	Ar—CO—CO—CH_2—CH_3	34,3	10	25

t = 120°C.

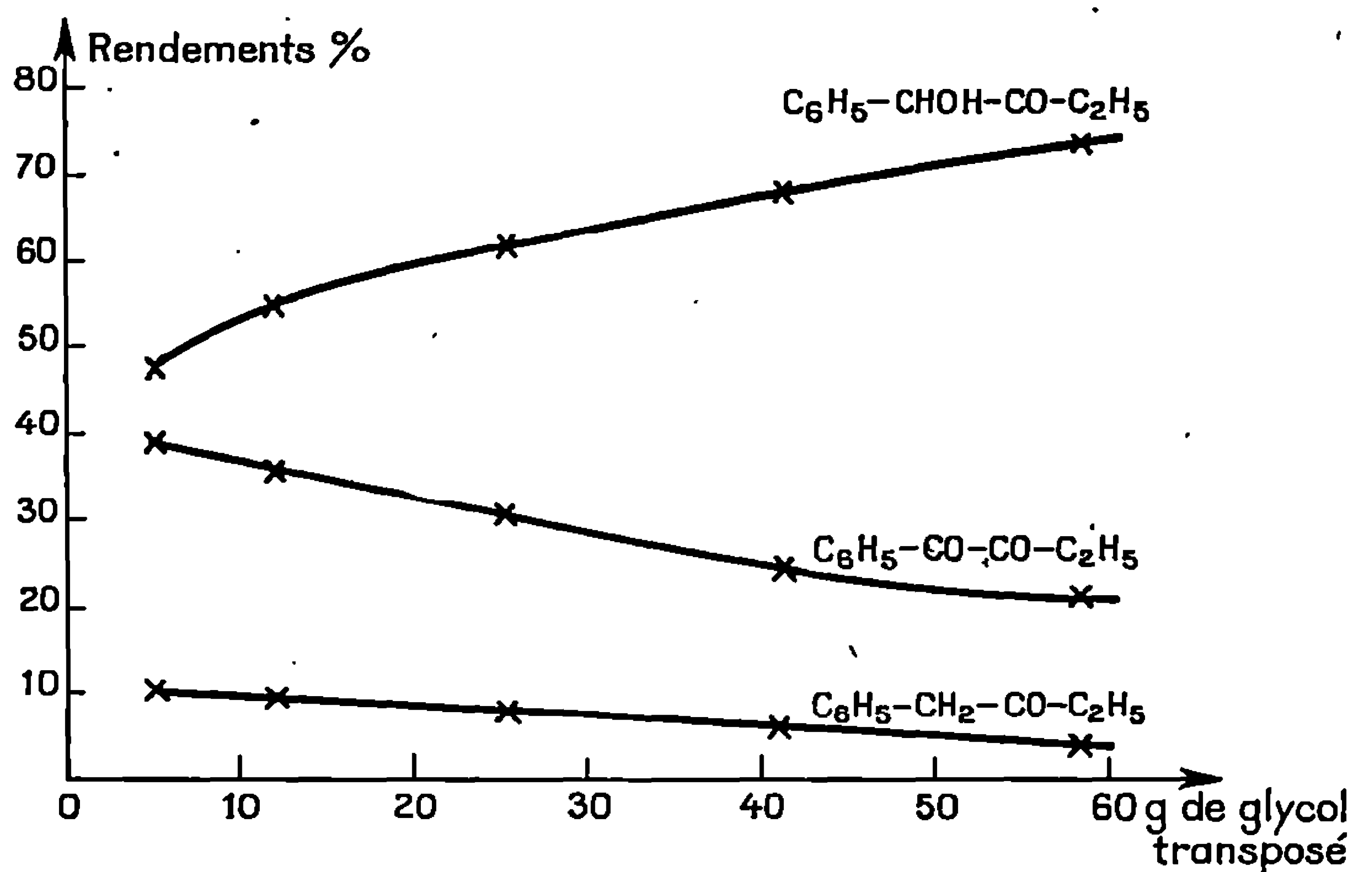
15 mg Pd par gramme de glycol.

(*) *Remarque.* — Les produits non transformés sont : pour le glycol benzénique surtout le produit de départ et très peu de polymères, pour les glycols hétérocycliques il s'agit surtout de polymères indistillables.

A 165° avec 16 mg Pd par gramme de glycol, le vinyl-phényl-glycol est transformé à 85 %; on obtient 6 % de polymères. Le mélange transformé contient :

3 % C_6H_5—CH_2—CO—C_2H_5;
10 % C_6H_5—CO—CH=CH—CH_3;
34 % C_6H_5—CO—CO—C_2H_5;
53 % C_6H_5—CHOH—CO—C_2H_5.

Pour examiner l'influence du vieillissement du catalyseur, nous avons effectué une expérience en continu à 165°, en rajoutant du glycol au fur



Variation des rendements en fonction du vieillissement du catalyseur.
Quantité de catalyseur : 300 mg.

et à mesure de l'élimination par distillation des produits de transformation, en maintenant le rapport catalyseur/glycol à 15 mg/g.

L'analyse de la composition du mélange en fonction de la quantité de glycol ayant réagi donne les variations représentées sur la figure. En opérant ainsi on n'obtient que très peu de polymères et uniquement des traces de cétone éthylénique C_6H_5—CO—CH=CH—CH_3

Nous avons également essayé l'activité du catalyseur à température ambiante, en abandonnant le mélange glycol-catalyseur pendant 48 h. Le glycol benzénique est transformé à 80 % (36 % C_6H_5—CO—CO—C_2H_5, 64 % C_6H_5—CHOH—CO—C_2H_5) alors que les glycols thiophénique et furannique sont inchangés au bout du même temps.

L'intérêt de ce catalyseur réside surtout dans le fait qu'il permet d'obtenir le cétol Ar—CHOH—CO—C_2H_5 à l'exclusion du cétol isomère conjugué, alors qu'un catalyseur commercial (Pd déposé à 5 % sur $CaCO_3$) donne le mélange des deux [2]. L'équilibre entre ces cétols a été très étudié [4],

et cette méthode est, à notre connaissance, la plus rapide pour obtenir un seul isomère.

Les modes d'action différents de ce catalyseur sur le glycol thiophénique et les glycols benzénique et furannique seront expliqués dans une communication ultérieure.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) Y. L. Pascal, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 67.

(2) Y. L. Pascal, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 277.

(3) A. Marbach et Y. L. Pascal, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 540.

(4) *Voir* par exemple P. Colard, J. Elphimoff-Felkin et M. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 516.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention de tétrahydroisoquinoléines substituées en position 4, par condensation d'une énamine cyclique avec certains agents électrophiles.* Note (*) de M. Pierre Bichaut, Mme Germaine Thuillier et M. Paul Rumpf, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient la réduction alkylante des halogénures de N-alkylisoquinoléinium par le borohydrure de sodium en présence de dérivés carbonylés et d'halogénures d'alkyle.

La sensibilité de la réaction aux effets de solvant a permis la mise au point de son application à la synthèse de tétrahydroisoquinoléines diversement substituées en position 4, avec de bons rendements.

Dans une Note précédente [1], nous avons utilisé la réaction de Grewe [2] pour préparer des acides tétrahydroisoquinoléines acétiques-4. Au cours de cette réduction alkylante on obtient, à partir des halogénures d'isoquinoléinium, des dihydro-1.2 isoquinoléines, énamines cycliques qu'on fait réagir, sans les séparer du milieu réactionnel, avec des agents électrophiles, tels que les aldéhydes et les cétones. La réduction a été effectuée par les borohydrures alcalins.

L'obtention des tétrahydroisoquinoléines substituées en position 4 étant particulièrement laborieuse, une étude systématique de la réaction a été entreprise, afin d'obtenir ainsi ces composés en une seule étape, avec des rendements acceptables. Divers agents électrophiles (aldéhydes aliphatiques saturés et non saturés, aldéhydes aromatiques et cétones) ont été opposés à la méthyl-2 dihydro-1.2 isoquinoléine et ont permis d'obtenir les tétrahydroisoquinoléines projetées. Une corrélation a été établie entre les changements apportés au solvant et les rendements en alkyl-4 tétrahydroisoquinoléines. Le tableau résume notamment les résultats obtenus

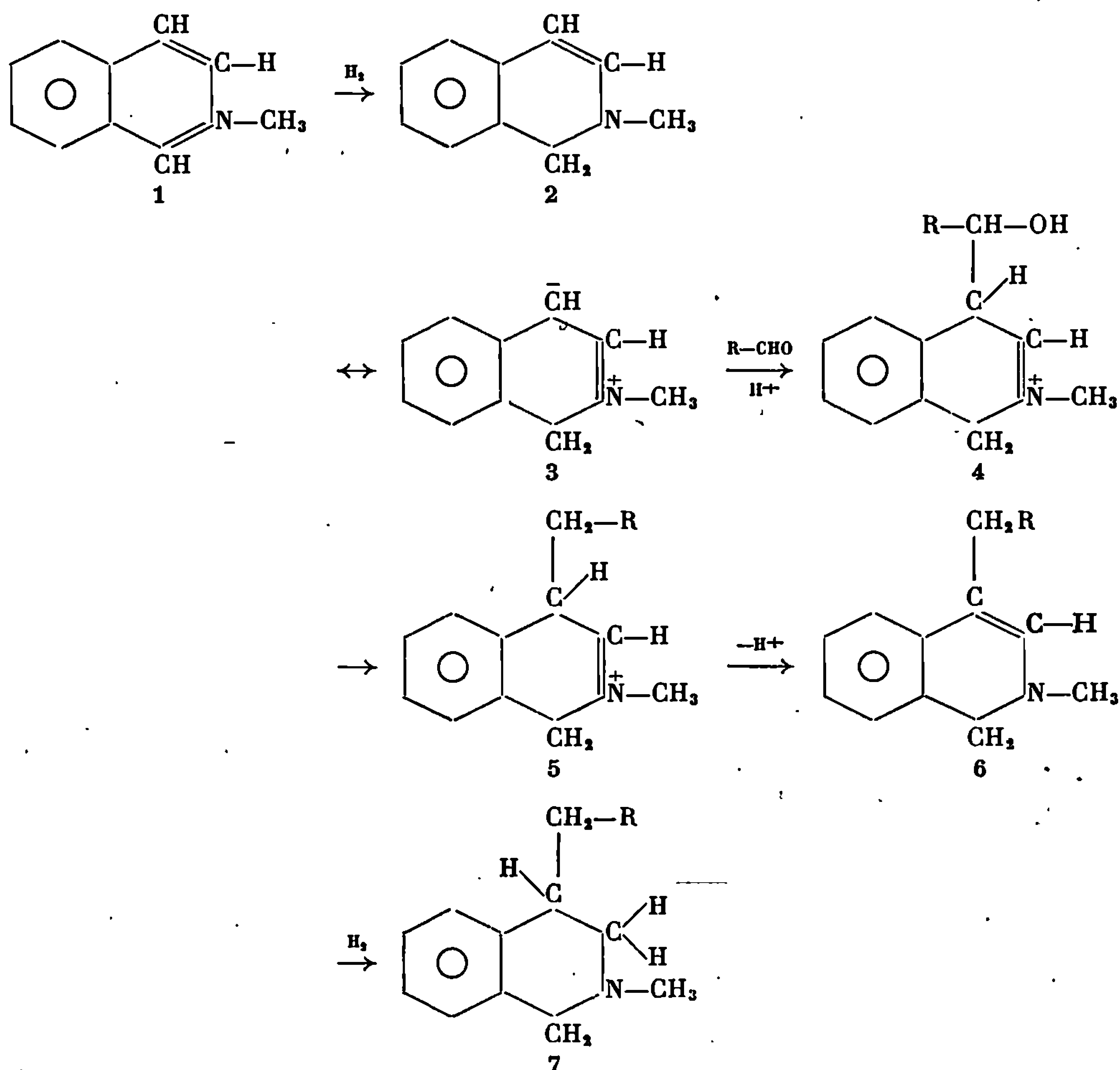
Tableau.

R.	Calculé % C.	H.	N.	Trouvé % C.	H.	N.	Rdt % (*) I.	II.	É ou F (°C mm Hg).
n-butyle	55,60	5,60	12,97	55,34	5,41	13,02	6	59	122/0,8
n-amyle	56,55	5,88	12,56	56,83	5,59	12,60	11	38	106/0,1
n-heptyle	58,28	6,34	11,82	58,28	6,18	11,86	20	52	113/0,2
β-phénylpropyle	60,78	5,31	11,34	60,70	5,45	11,40	12	62	126/0,01
Diméthoxy-3.4 benzyle	76,83	7,81	4,72	76,66	7,94	4,62	48	61	148/0,01
Cinnamyle	86,76	8,05	5,33	86,50	7,97	5,11	20	56	146/0,02
Phényléthyle	75,21	7,72	4,87	75,11	7,73	4,74	8	59	(+HCl 203)

(*) I : dans l'alcool méthylique à 20 % d'eau ; II : dans le diméthylformamide à 5 % d'eau.

à 20°, dans le méthanol renfermant 20 % d'eau, avec une mole d'iodure de méthyl-2 isoquinoléinium pour 1,1 mole d'aldéhyde ou de cétone et 1,1 mole de borohydrure de sodium. La réaction est complétée par chauffage à reflux du mélange réactionnel pendant 15 mn.

Lorsqu'on considère les aldéhydes aliphatiques, le rendement de la réduction alkylante augmente avec le nombre des atomes de carbone. En raison de la sélectivité du borohydrure, les aldéhydes non saturés permettent d'accéder à des composés substitués en position 4 par des radicaux non saturés. Là encore semble confirmée l'hypothèse de l'influence favorable exercée par l'allongement de la chaîne hydrocarbonée sur le rendement de l'alkylation. Dans le cas des aldéhydes aromatiques juxtanucléaires, on remarque que la présence de groupements donneurs d'électrons sur le noyau benzénique élève les rendements en tétrahydroisoquinoléines substituées. Les cétones, mêmes activées par la présence d'un halogène sur le noyau aromatique, ne permettent pas de réaliser l'alkylation, fait signalé récemment par P. Garside et A. Ritchie [3]. La réduction alkylante est une réaction compétitive, la réduction de l'halogénure



de méthyl-2 isoquinoléinium et du produit d'addition intermédiaire s'effectuant parallèlement à celle d'une certaine quantité du dérivé carbonylé engagé dans la réaction.

Le mécanisme de la réaction de Grewe peut être schématisé comme il est indiqué ci-dessus.

La première étape de la réaction implique la formation d'une énamine cyclique 2 qui subit une attaque sur le carbone en position 4 par le réactif électrophile (aldéhyde). Le départ de l'hydroxyle peut être considéré comme une substitution de l'ion hydroxyde par un ion hydrure, étant donné un mécanisme connu de la décomposition du borohydrure de sodium [([4]), ([5])].

Un solvant donneur, à constante diélectrique élevée et à caractère basique, semblait devoir influer favorablement sur le rendement de la réaction. Une série d'essais comparatifs a été effectuée dans la gamme des solvants suivants : diméthoxyéthane, tétrahydrofuranne, diméthylformamide et hexaméthylphosphotriamide, additionnés de pourcentages variables d'eau.

Le solvant retenu a été le diméthylformamide renfermant 5 % d'eau. Une étude parallèle de la réduction alkylante réalisée, comme dans un mélange de méthanol et d'eau (20 %), dans le diméthylformamide et l'eau (5 %) permet de conclure à une amélioration considérable des rendements qui sont multipliés par un facteur 4 à 9 et peuvent dépasser 60 %.

On a abordé l'étude des possibilités d'extension de la réduction alkylante des halogénures de méthyl-2 isoquinoléinium à des réactifs électrophiles autres que les dérivés carbonylés : halogénures d'alkyle primaires, secondaires et tertiaires; dérivés éthyléniques (acrylate d'éthyle). Les conditions expérimentales de ces alkylations ont été analogues à celles qui avaient été décrites par Stork ([6]) pour l'alkylation des énamines aliphatiques, mais nous avons opéré à des températures moins élevées en raison de la fragilité des énamines cycliques.

Dans le cas des halogénures primaires (iodure d'heptyle), l'attaque a porté, non pas sur le carbone-4, mais sur l'azote : elle a conduit au sel d'ammonium quaternaire correspondant. Les halogénures secondaires et tertiaires n'ont pas permis une alkylation de l'azote : une molécule d'hydrure de bore BH_3 s'est simplement fixée sur cet atome. La possibilité de formation de complexes analogues avait déjà été signalée lors de réductions d'halogénures de pyridinium par le borohydrure de sodium ([7]). Les résultats analytiques confirment cette hypothèse : $C_{10}H_{16}NB$. M = 161 ; F 94° ; calculé %, C 74,54 ; H 10,02 ; N 8,70 ; trouvé %, C 74,54 ; H 10,29 ; N 8,64. Un traitement par l'eau a fourni la N-méthyltétrahydroisoquinoléine, identifiée à l'état de picrate. F 148°.

(*) Séance du 3 mars 1969.

([1]) G. Thuillier, A. Vilar et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1131.
([2]) R. Grewe, W. Kruger et E. Vangermain, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 12.

(3) P. Garside et A. C. Ritchie, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 2140.

(4) E. L. Muetterties, *The Chemistry of Boron and its compounds*, John Wiley, New York, 1967, p. 15.

(5) F. Liberatore, V. Carelli et M. Cardellini, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4735

(6) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.

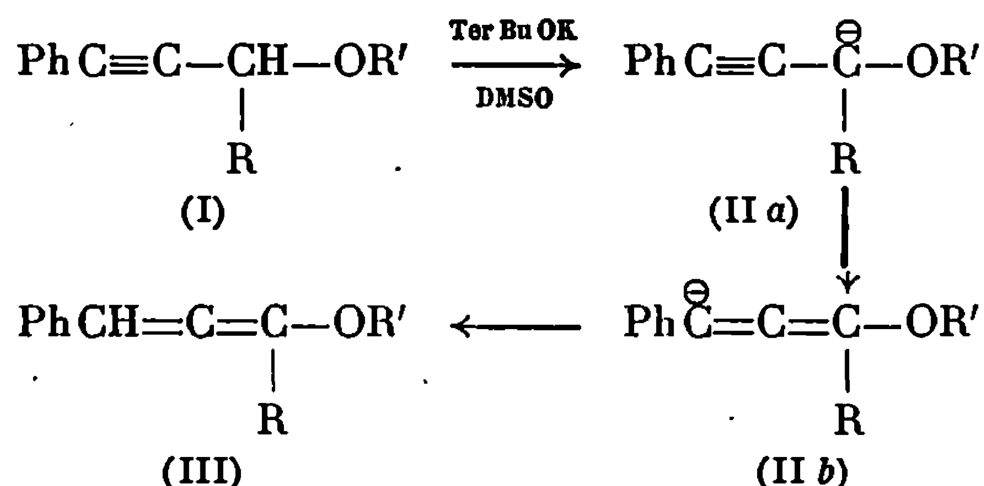
(7) R. E. Lyle et P. S. Anderson, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, vol. VI, Academie Press, New York, 1966, p. 49.

(Centre d'Études et de Recherches
de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S.,
2, rue Henry-Dunant,
94-*Thiais, Val-de-Marne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'éthers alléniques substitués et leur hydrolyse en carbonylés α-éthyléniques.* Note (*) de M. **Richard Mantione** et Mlle **Avany Alves** [1], présentée par M. Henri Normant.

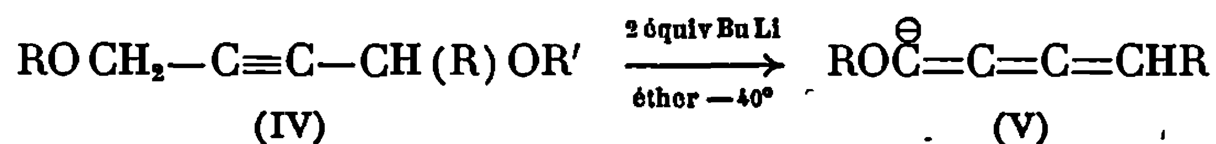
Les éthers α-acétyléniques (I) sont isomérisés en éthers alléniques par le butyllithium préparé dans l'éther. La formation d'un carbanion permet diverses condensations, la plupart réalisées en présence de HMPT. Ces éthers alléniques sont transformés par hydrolyse acide en carbonylés α-éthyléniques. La réaction est générale et des composés polyfonctionnels variés peuvent être préparés avec de bons rendements.

Nous avons montré que des quantités *catalytiques* de tertiobutylate de potassium en solution dans le DMSO isomérisent les éthers α-acétyléniques (I) en éthers alléniques (III) [2] :



Mais, la protonation du carbanion allénique (II *b*) ne permet pas d'effectuer des réactions de condensation.

Récemment, l'emploi de butyllithium préparé dans l'éther à — 20° nous a permis d'obtenir des carbanions cumuléniques réactifs (V), à partir de diéthers acétyléniques (IV) [3] :



En opérant de la même façon, mais avec 1 équiv de butyllithium, nous avons obtenu les carbanions alléniques (II *b*), stables et réactifs, à partir des acétyléniques (I).

Cette dernière étude fait l'objet de la présente Note.

Les éthers acétyléniques (I) sont obtenus selon [3] en condensant des éthers α-chlorés sur le phényléthynylmagnésium.



	R.	É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	Rdt %.
1.............	H	56-58/0,8	1,5530	82
2.............	CH_3	57/0,4	1,5356	80
3.............	C_2H_5	67-68/0,8	1,5310	80
4.............	iso-C_3H_7	72/0,7	1,5220	85

Le choix de $R' = CH_3$ pour l'éther acétylénique (I) a été fait sur des considérations spectroscopiques : En R. M. N., le groupement méthoxyle ne donne qu'un seul pic nettement abaissé par rapport aux autres méthyles [$\delta(OCH_3)$ compris entre 3,1 et $3{,}6.10^{-6}$] pour les composés de ce type.

Par ailleurs, les déplacements chimiques de OCH_3 varient selon les isomères : acétyléniques, alléniques ou diéniques. L'étalement de cette région suivi de l'intégration des différents signaux permet de déterminer facilement le nombre d'isomères et leur proportion.

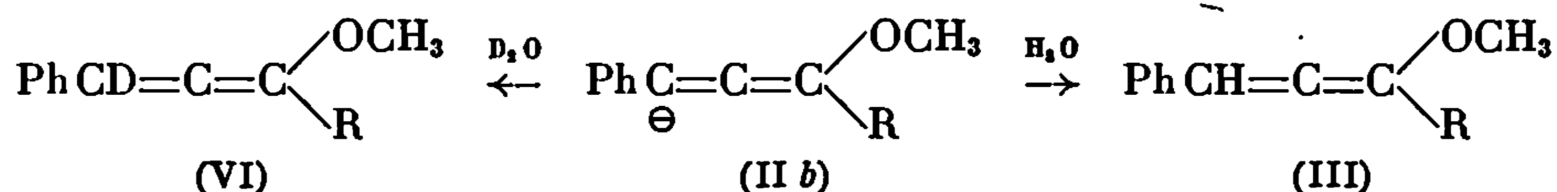
Formation du carbanion allénique. — L'éther acétylénique (I) (0,05 M) est versé goutte à goutte dans une solution de 0,06 M de butyllithium fraîchement préparé dans 50 ml d'éther. L'opération est conduite à — 20° sous azote dans un réacteur muni d'un agitateur mécanique, une ampoule isobare, un thermomètre et une sortie de gaz. L'agitation est maintenue 10 mn après la fin de l'addition.

Le carbanion (II *b*) ainsi formé se prête aux réactions suivantes :

1. *Hydrolyse.* — Le carbanion est hydrolysé en éther allénique (III) ou en éther allénique deutérié (VI). Le spectre R. M. N. de (VI), comparé à celui de (III) dénote la disparition du proton allénique.

Le spectre infrarouge présente une bande allénique intense à 1935 cm^{-1}. Les bandes dues à CH_3O à 1090-1100 et 2 820 cm^{-1} dans l'acétylénique de départ ne figurent pas dans l'allénique.

Pour $R = iso\text{-}C_3H_7$: $É_{0,8}$ 76°; n_D^{22} 1,5387 :



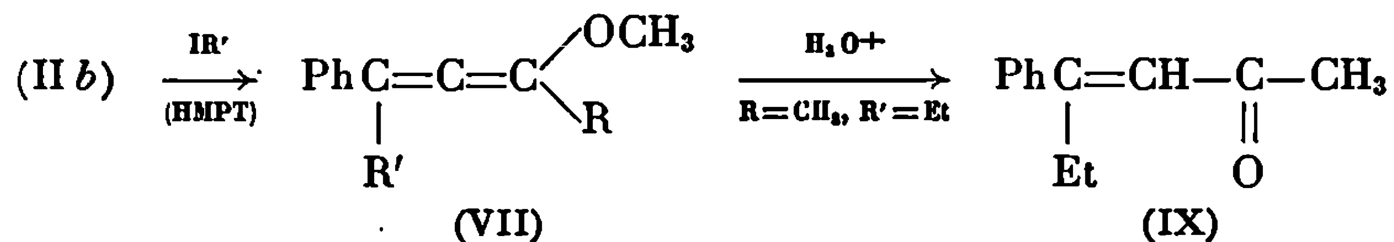
2. *Condensation d'halogénure d'alcoyle.* — Cette condensation est réalisée en présence de HMPT ([4]). Elle conduit à l'éther allénique ramifié (VII).

Avec IEt et $R = CH_3$: $É_{0,8}$ 72°; n_D^{23} 1,5485; Rdt 85 %.

En présence de CCl_4, l'allénique (VII) évolue en diènes conjugués *cis* et *trans* (VIII) caractérisés par infrarouge et R. M. N. Il peut être hydrolysé avec de l'acide chlorhydrique dilué en cétone α-éthylénique (IX).

$É_{0,5}$ 87°; n_D^{23} 1,5485; Rdt 85 %.

Infrarouge : $\nu(C{=}O)$, 1655 et 1670-1680 cm^{-1}; $\nu(C{=}C)$, 1620 cm^{-1}.



Lorsque R = H, le carbanion (II *b*) est instable au-dessus de — 30°C. Ceci est à rapprocher de la polymérisation observée au cours du traitement de cet éther par le tertiobutylate de potassium ([2]).

En opérant à — 65°, nous avons pu condenser l'iodure de méthyle.

$\acute{E}_{0,4}$ 60°; n_D^{22} 1,556; Rdt 60 %.

Infrarouge : $\nu(C{=}C{=}C)$, 1935 cm^{-1} intense.

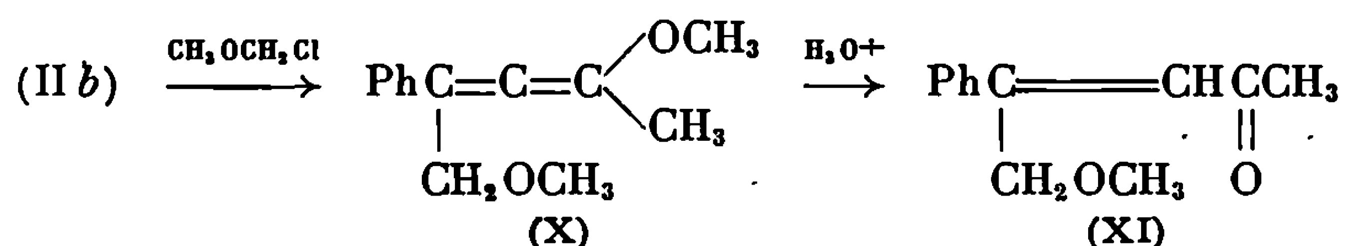
3. *Condensation de carbonylé.* — L'isobutyraldéhyde est facilement condensé à — 20° en présence de HMPT. Mais, l'alcool allénique attendu (XVI) est accompagné de nombreux produits d'isomérisation (en R. M. N., on distingue cinq pics OCH_3) bien que le point d'ébullition soit constant.

$\acute{E}_{0,9}$ 112°; n_D^{22} 1,5323; Rdt 65 %.

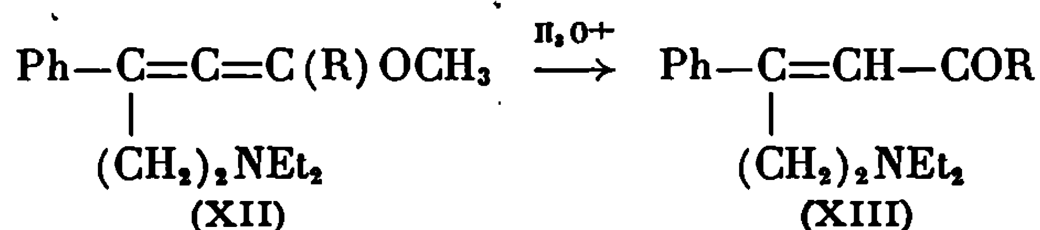
4. *Condensation d'éther α-chloré.* — Cette condensation, très exothermique est conduite à — 30°C. Le diéther allénique (X) n'est pas isolé mais directement hydrolysé en cétone éther éthylénique (XI). Pour R = CH_3 et CH_3OCH_2Cl on a les constantes suivantes :

$\acute{E}_{0,25}$ 98°; n_D^{23} 1,520; Rdt 70 %.

Infrarouge : $\nu(C{=}O)$, 1710 cm^{-1} intense; $\nu(C{=}C)$, 1650 cm^{-1} intense.



5. *Condensation d'amine β-chlorée.* — L'amine β-chlorée $ClCH_2CH_2NEt_2$, dissoute dans 10 ml de HMPT, est ajoutée à — 20° au carbanion allénique. En fin d'addition, on laisse la température s'élever et on chauffe 1 h à reflux d'éther. On observe un précipité de ClLi. L'hydrolyse neutre conduit à l'aminoéther allénique (XII) non isolé mais caractérisé par infrarouge : $\nu(C{=}C{=}C)$, 1635 cm^{-1}.

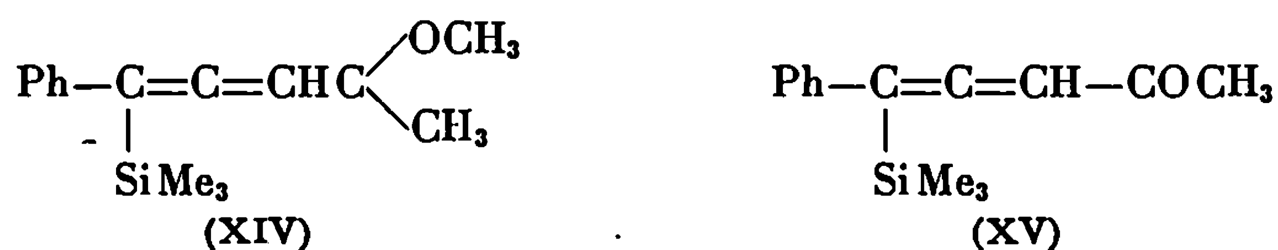


Cet allénique est transformé par hydrolyse acide en aminocétone α-éthylénique (XIII). Pour R = isopropyle les constantes sont :

$\acute{E}_{0,5}$ 123°; n_D^{22} 1,517; Rdt 55 %.

Infrarouge : $\nu(CO)$, 1675 et 1690 cm^{-1}; $\nu(C{=}C)$, 1615 cm^{-1}.

6. *Condensation du triméthylchlorosilane.* — Cette réaction, très exothermique est effectuée à — 40°. Bien que l'hydrolyse ait été faite avec une solution diluée de soude, l'éther allénique (XIV) n'a pas été caractérisé. Nous avons directement obtenu la silano cétone éthylénique (XV). Le traitement acide de ce composé ne modifie pas ses constantes.



$\acute{E}_{0,7}$ 81-82°; n_D^{22} 1,5255; Rdt 75 %.

Infrarouge : ν(C=O), 1690 et 1670 cm^{-1}; ν(C—Si), 840 cm^{-1} intense et 755 cm^{-1} moyenne; caractéristiques du groupe C—$SiMe_3$.

Vibration de déformation à 1245 cm^{-1} également caractéristique de $SiMe_3$.

Les microanalyses de tous les composés isolés sont correctes. Le développement de cette étude ainsi que les modes opératoires détaillés seront publiés au *Bulletin de la Société chimique de France*.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) Université de Bahia, Salvador (Brésil). Stage réalisé avec le concours du C. I. S. du gouvernement français et du C. N. Pq du gouvernement brésilien.

(2) R. Mantione, *Thèse*, Paris, 1967; *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(3) R. Mantione, A. Alves, P. P. Montijn, H. J. T. Bos et L. Brandsma, *Rec. Trav. chim.* (à paraître).

(4) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.

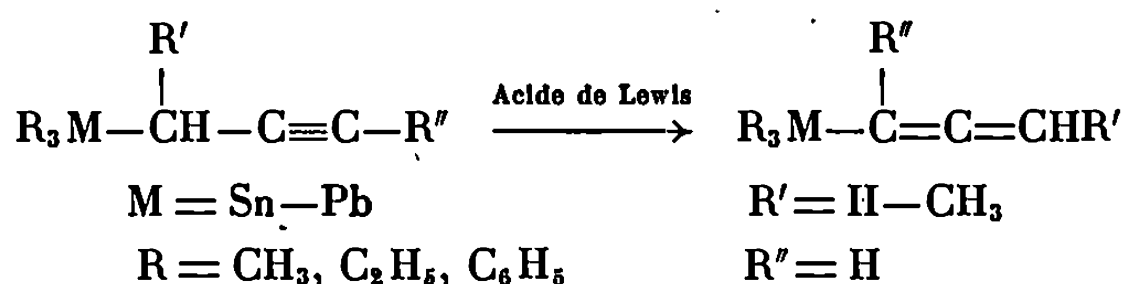
(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de l'Université de Paris,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation propargyl-allénylique des dérivés propargyliques de la colonne* IV_B *par les acides de Lewis.* Note (*) de MM. **Minh Lequan** et **Georges Guillerm**, présentée par M. Henri Normant.

Les acides de Lewis peuvent transposer les dérivés propargyliques de l'étain et du plomb, contrairement à ceux du silicium et du germanium, en leurs isomères alléniques avec retournement de structure de la chaîne insaturée. Les facteurs gouvernant cette transposition sont la nature de l'hétéroatome, l'acide de Lewis, la substitution sur la chaîne insaturée. La transposition suit une cinétique de pseudo-premier ordre par rapport au dérivé propargylique.

La transposition des composés propargyliques de l'étain par les solvants donneurs d'électrons a été précédemment décrite [(1), (2)].

Les acides de Lewis peuvent également transposer quantitativement les dérivés propargyliques de l'étain et du plomb en leurs isomères alléniques avec retournement de la chaîne insaturée [(3), (4)].

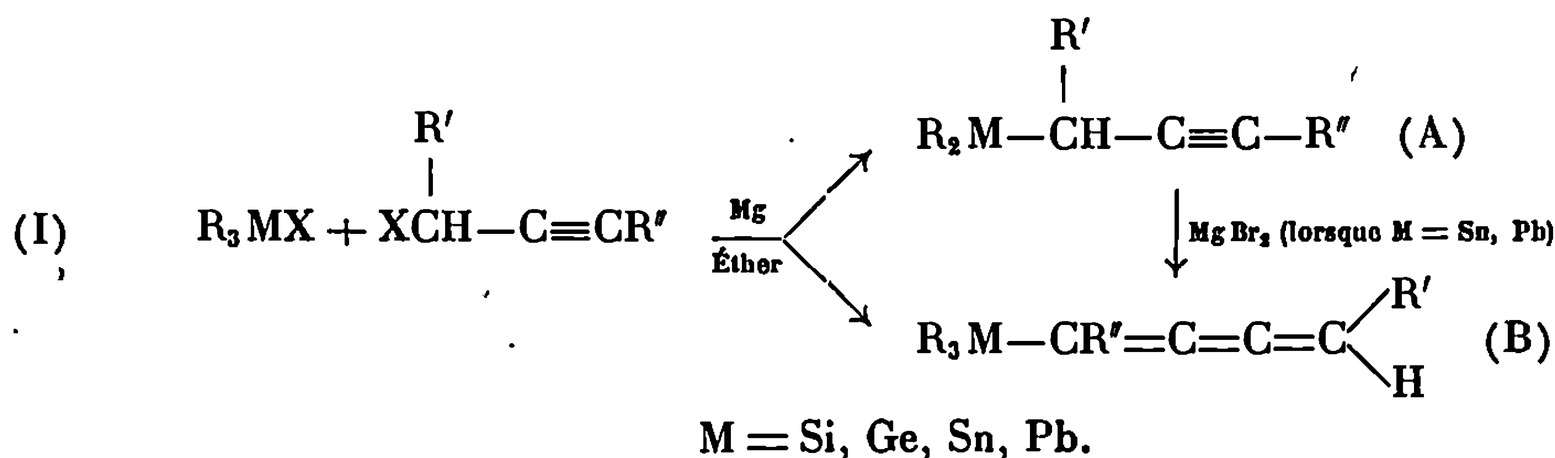


Cette opération peut être effectuée en solution dans l'éther ou dans le tétrahydrofuranne, à température ambiante, ou par léger chauffage, en quelques heures.

La transposition des dérivés propargyliques du plomb est plus rapide que celle des dérivés de l'étain.

Les autres dérivés isologues de la colonne IV_B (C, Si, Ge) restent inchangés dans ces conditions.

L'existence de cette transposition a conduit à réexaminer la synthèse des dérivés propargyliques de la colonne IV_B.



Dans tous les cas, la réaction conduit au mélange cinétique des composés (A) et (B); les premiers étant toujours largement prépondérants (plus de 80 %).

Dans le cas du silicium et du germanium, pour lesquels on n'observe pas la transposition, les conditions réactionnelles ont peu d'importance.

Au contraire, dans le cas de l'étain et du plomb, la température et le temps de réaction sont des facteurs déterminants.

Les variations des proportions relatives des isomères (A) et (B) lors de cette condensation sont dues à l'isomérisation du dérivé propargylique par les sels de magnésium présents dans le milieu.

R' = R" = H.	Condensation (I). $t^o = -10^o$; T = 5mn.		Pourcentage de propargylique (*). — $t^o = 25^o$; T = 2h (^{a}).			
R.	Sn.	Pb.	Si.	Ge.	Sn.	Pb.
CH_3	80	–	90	80	30	5
C_2H_5	80	–	90	80	30	5
C_6H_5	90	60	90	80	50	8

(*) La condensation est faite avec un excès de magnésien 100 %.

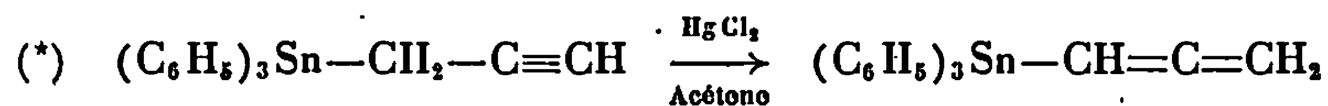
(^{a}) Réf. ([5]).

Plusieurs acides de Lewis ont été utilisés, leur pourcentage en poids par rapport aux dérivés propargyliques variant de 10 à 20 %.

— Une étude quantitative a montré que la vitesse d'isomérisation augmente suivant la séquence : $MgBr_2 < HgCl_2 < ZnCl_2$.

Le chlorure d'aluminium provoque une résinification des produits.

— Une étude cinétique, effectuée en infrarouge sur le triphényl-propargyl étain dans l'acétone en présence de chlorure mercurique, a montré que la vitesse d'isomérisation est du pseudo-premier ordre. Elle est proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisée.



Quantité $HgCl_2$.	$K_{34}.10^{-4}\ s^{-1}$.
2 mg	0,5
4 mg	1

(*) 38,8 mg dans 0,5 cm³ acétone anhydre.

Ces résultats laissent penser à la formation d'un complexe (1 : 1) entre le dérivé propargylique et l'acide de Lewis au niveau de l'insaturation. Un tel complexe a déjà été signalé dans le cas des dérivés allyliques ([6]).

La ramification de la chaîne carbonée en α de l'insaturation entraîne une accélération notable de la vitesse de réaction; par contre, une substitution en bout de chaîne empêche cette dernière. Ainsi, le triphényl stannyl-3 méthyl-3 propyne-1 s'isomérise plus rapidement que le triphényl stannyl-3 propyne-1 en présence de $ZnCl_2$, dans l'éther; traité dans les mêmes conditions, le triphényl stannyl-1 butyne-2 n'évolue pas.

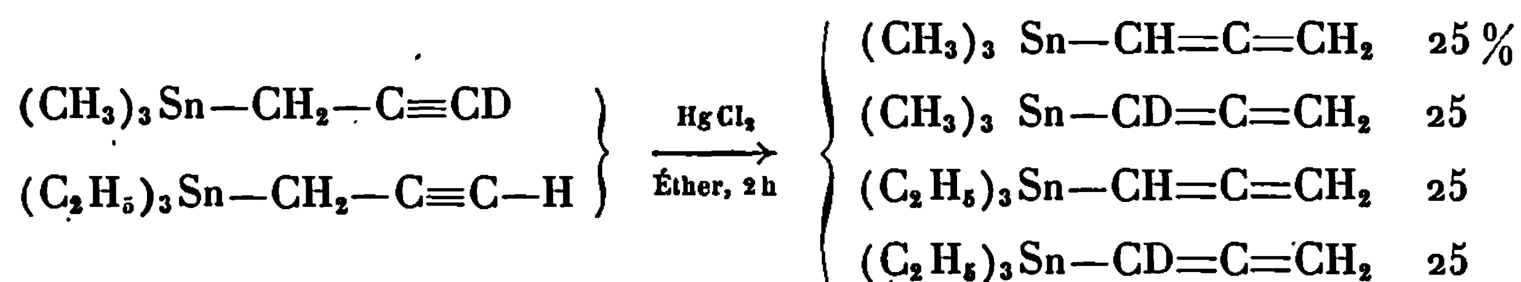
L'action combinée de deux agents isomérisants, solvant donneur d'électrons et acide de Lewis, provoque un accroissement de la vitesse de transposition.

Isomérisation du triphényl stannyl-3 propyne-1 (*).

Agent isomérisant.	$K_{34} . 10^{-4} s^{-1}$.
Pyridine	2,8
Pyridine + $HgCl_2$ (2,85 mg)	6,4

(*) 200 mg dans 0,5 cm^3 pyridine; cinétique suivie en RMN.

Cette transposition implique une rupture de la liaison hétéroatome-carbone propargylique. Elle a été mise en évidence par traitement au chlorure mercurique d'un mélange équimoléculaire de deux composés propargyliques de l'étain, différents par la substitution sur l'hétéroatome et sur celle de la chaîne insaturée.



A l'équilibre, on obtient quatre composés alléniques avec une répartition statistique du deutérium. Il a été vérifié qu'il ne s'agissait pas, dans ce cas, d'une isomérisation par chauffage; l'échange isotopique peut être également exclu.

L'ensemble des résultats précédents suggère un mécanisme débutant par la formation d'un complexe entre l'acide de Lewis et le composé propargylique au niveau de la triple liaison. L'apport d'énergie ainsi réalisé permet la rupture de la liaison polarisable Sn—C. La recombinaison des deux entités ioniques intermédiaires conduit à l'isomère allénique.

Une transposition analogue a été observée pour les dérivés allyliques de l'étain ([4]).

(*) Séance du 3 mars 1969.

([1]) M. Lequan et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 45.
([2]) M. Lequan et G. Guillerm, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 858.
([3]) M. Lequan et G. Guillerm, Communication orale, Orsay, septembre 1967.
([4]) G. Guillerm, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1968.
([5]) J. C. Masson, M. Lequan et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 777.
([6]) R. M. G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 12, 1968, p. 89.

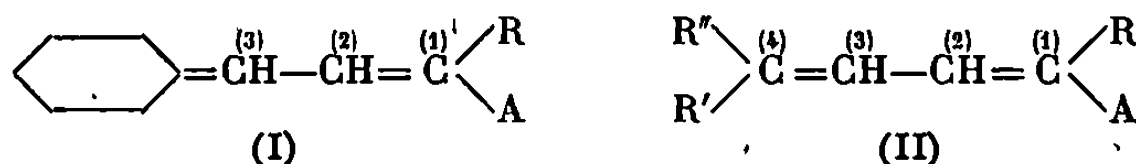
(*Laboratoire de Recherche*
de Chimie organique E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la stéréochimie des diènes fonctionnels. Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques diènes conjugués éthoxylés, aryloxylés, thioéthoxylés,* N, N-*diéthylaminés et chlorés.* Note (*)

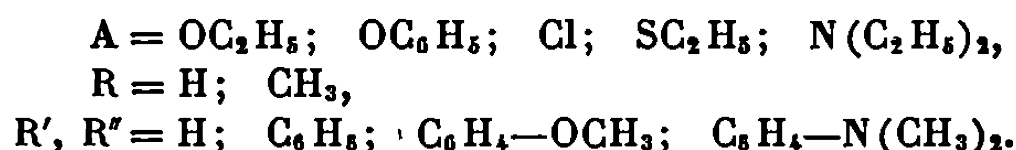
de MM. **Gérard-J. Martin, Gilbert Lavielle, Jean-Paul Dorie, Georges Sturtz** et Mme **Maryvonne-L. Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Les paramètres R. M. N. de stéréoisomères diéniques sont déterminés. L'effet de l'électronégativité des substituants sur les constantes de couplage est précisé et les résultats sont discutés en relation avec les configurations et conformations.

Les travaux que nous effectuons dans le domaine des diènes fonctionnels [(1), (2)] nous ont amenés à réaliser les spectres de résonance magnétique nucléaire de nombreux composés du type :



avec



$A = OC_2H_5$; OC_6H_5; Cl; SC_2H_5; $N(C_2H_5)_2$,
$R = H$; CH_3,
$R', R'' = H$; C_6H_5; $C_6H_4—OCH_3$; $C_6H_4—N(CH_3)_2$.

Nous présentons ici quelques résultats préliminaires concernant les relations entre configuration et conformation de ces diènes et leurs paramètres R. M. N.

Les résultats sont groupés dans les tableaux I et II. Bien que les spectres R. M. N. soient généralement ceux du mélange des stéréoisomères l'attribution des raies a pu être effectuée et une analyse au premier ordre fournit une bonne approximation des paramètres.

Configuration. — Lorsque R' et R'' sont différents les chaînes diéniques sont susceptibles de présenter quatre stéréoisomères.

Si les motifs éthyléniques sont de type H—C=C—H les constantes de couplage J_{1-2} et J_{3-4} permettent de déterminer directement la géométrie de la double liaison, compte tenu de l'influence des électronégativités des substituants sur la grandeur de ces constantes. Ainsi J_{1-2} *cis* varie entre 6,05 Hz pour $A = OC_6H_5$ et 9,3 Hz pour $A = SC_2H_5$ et J_{1-2} *trans* entre 12,4 Hz pour $A = OC_2H_5$ et 14,2 Hz pour $A = SC_2H_5$ (tableaux I et II).

D'autre part, pour $R'' = C_6H_5$, J_{3-4} *cis* est de l'ordre de 11,7 Hz et J_{3-4} *trans* de l'ordre de 15,8 Hz.

Le problème est plus difficile à résoudre lorsque le couplage est de type allylique $H—C=C—CH_3$. Dans ce cas une identification est proposée

TABLEAU I.

Paramètres R. M. N. relatifs aux composés C_6H_5=CH—CH=C(R)(A)

(δ en 10^{-6} par rapport au T. M. S. et J en hertz.)

A......	OC_2H_5.			(*a*).	(*b*).	SC_2H_5.		Cl.	
R......	H.	CH_3.		H.	H.	H.		CH_3.	
Configuration.	*cis.*	*cis.*	*trans.*	*trans.*	*cis.*	*cis.*	*trans.*	*cis* (*).	*trans* (*).
δ_1.......	5,79	1,83	1,83	5,92	6,22	5,75	5,93	2,16	2,16
δ_2.......	5,06	5,17	5,19	4,91	5,54	6,27	6,35	5,72	6,21
δ_3.......	6,02	5,93	5,64	5,50	6,27	5,92	5,68	6,35	6,00
$J_{1\text{-}2}$.....	6,3	1,0	0,7	13,1	6,05	9,3	14,2	1,15	0,9
$J_{2\text{-}3}$.....	11,2	11,2	10,7	10,5	11,5	10,5	10,3	11	10,6

(*) Configuration la plus probable.
Couplages $J_{1\text{-}3}$ non résolus.
(*a*) $N(C_2H_5)_2$; (*b*) OC_6H_5.

sur la base des déplacements chimiques. En effet pour la majorité des composés $\delta_{3(cis)} > \delta_{3(trans)}$, $\delta_{2(cis)} < \delta_{2(trans)}$ et $\delta_{1(cis)} < \delta_{1(trans)}$. Ces attributions sont étayées par une étude générale de l'influence de la géométrie sur les déplacements chimiques et les charges théoriques σ et π dans les systèmes diéniques ([3]).

D'autre part, pour le composé du type (I) avec $A = OC_2H_5$ et $R = CH_3$ par exemple, l'identification à partir des considérations de déplacements chimiques correspond à $J_{CH_3\text{-}2\,cis} > J_{CH_3\text{-}2\,trans}$ ce qui est l'ordre le plus fréquent pour les couplages allyliques.

CONFORMATION. — Lorsque les carbones 2 et 3 portent des hydrogènes, la constante de couplage $J_{2\text{-}3}$ renseigne sur la conformation du système diénique. $J_{2\text{-}3}$ est maximal pour une structure *s trans*. Les valeurs déterminées, comprises entre 9,6 et 11,5 Hz, indiquent donc une prédominance, sinon la présence exclusive de la conformation *s trans*.

L'apparition d'un couplage à longue distance de l'ordre de 1,2 Hz entre les protons 1 et 4 dans le dérivé *cis-cis* pour lequel ($R = H$, $R' = H$, $R'' = C_6H_5$, $A = OEt$) (tableau II) confirme d'ailleurs cette géométrie, puisque de telles valeurs caractérisent généralement une disposition « toute *trans* » du système couplé ([4]).

D'autre part, si la conjugaison tend à imposer une coplanéité des groupements phényles et de la chaîne diénique, cette planéité peut être perturbée par l'intervention de facteurs stériques. Dans les dérivés *trans*-3.4 qui ne présentent pas de contraintes stériques importantes, nous constatons notamment un déplacement de δ_3 vers les champs faibles plus accentué

TABLEAU II.

Paramètres R. M. N. relatifs aux composés R″(R′)C=CH—CH=C(R)(A)

(δ en 10^{-6} par rapport au T. M. S. et J en hertz.)

A	OC_2H_5.									Cl.
R	H.							CH₃.		CH_3.
R′	H.					C_6H_5.		C_6H_5.		H.
R″	C_6H_5.			(*a*).	(*b*).	C_6H_5.		H.	(*c*).	(*c*).
Configuration : 1-2	*cis.*	*cis.*	*trans.*	*cis.*	*cis.*	*cis.*	*trans.*	*trans* (*).	*trans.*	*cis* (*).
3-4	*trans.*	*cis.*	*trans.*	*trans.*	*trans.*			*trans.*		*trans.*
δ_1	5,92	5,95	6,56	5,87	5,81	5,87	6,64	1,96	1,98	2,12
δ_2	5,09	5,64	5,56	5,06	5,05	5,10	5,58	5,31	5,28	6,06
δ_3	7,07	6,72	6,73	6,90	6,84	7,06	6,51	6,77	6,64	7,03
δ_4	6,25	6,25	6,19	6,20	6,15	—	—	6,18	—	6,38
$J_{1\text{-}2}$	6,2	6,2	12,4	6,15	6,2	6,3	12,4	0,6	0,7	1,15
$J_{3\text{-}4}$	15,8	11,7	15,6	15,8	15,8	—	—	15,3	—	15,4
$J_{2\text{-}3}$	10,7	11,1	9,5	10,6	10,5	11,6	11,2	10,1	11,1	9,9
Autres couplages.	J_{1-4} et J_{1-3} $\simeq 0{,}7$	J_{1-4} $= 1{,}2$	J_{2-4} $\simeq 0{,}8$	J_{1-3} $\simeq 0{,}7$	J_{1-3} $\simeq 0{,}7$	J_{1-3} $= 1{,}0$	J_{1-3} +	—	—	—

(*) Configuration la plus probable.
+, couplage non résolu.

(*a*) C_6H_4—*p*-OCH_3; (*b*) C_6H_4—*p*-$N(CH_3)_2$; (*c*) C_6H_5.

que dans le cas des composés alcoylés homologues. Cet effet est sans doute partiellement attribuable à l'anisotropie paramagnétique dans le plan du cycle. De même, le déplacement de δ_2 vers les champs faibles, observé lorsqu'on passe du dérivé *cis*-1.2 *trans*-3.4 au dérivé *cis*-1.2 *cis*-3.4 peut s'expliquer sur cette base. Dans le dérivé *cis*-1.2 diphénylé en 4, δ_2 est inférieur aux valeurs observées dans les dérivés monophénylés *cis-cis*, ce qui peut résulter d'une torsion autour des liaisons C—C_6H_5.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) G.-J. MARTIN, J.-P. GOUESNARD et M.-L. MARTIN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 794; G.-J. MARTIN et J.-P. GOUESNARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (sous presse).
(2) G. LAVIELLE et G. STURTZ, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2679; *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).
(3) Travaux en cours.
(4) A. A. BOTHNER BY et R. K. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3451.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
Faculté des Sciences,
44-Nantes, Loire-Atlantique
et *Laboratoire de Synthèse organique,*
Sorbonne, 75-Paris, 5e.)

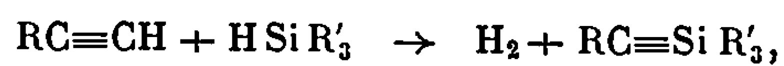
ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 6 janvier 1969.)

Note présentée le 23 décembre 1968, de MM. *Raymond Calas* et *Paul Bourgeois*, Synthèse d'alcynes siliciés : nouvelles méthodes de formation de la liaison Si—C :

Page 72, 24ᵉ ligne, *au lieu de*



$$RC{\equiv}CH + HSiR'_3 \rightarrow H_2 + RC{\equiv}SiR'_3,$$

lire



$$RC{\equiv}CH + HSiR'_3 \rightarrow H_2 + RC{\equiv}CSiR'_3.$$

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet Hall dans les solutions électrolytiques. Dispositif des mesures.* Note (*) de M. CHRISTIAN LONGEVIALLE, Mme GENEVIÈVE MORAND et M. MICHEL PICH, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente nous avons énuméré les caractéristiques générales auxquelles doivent obéir certaines parties de la chaîne de mesures afin d'éviter autant que faire se peut l'apparition de tensions parasites engendrées au cours de la mesure. Ces tensions pourraient être d'un ordre de grandeur dépassant largement celle de l'effet Hall recherché par suite de phénomènes d'électrolyse, de non-homogénéité du champ ou de constante du temps de mesure trop importante par exemple.

Une fois ce premier objectif atteint, la chaîne de mesures doit extraire la tension de Hall de l'ensemble des tensions parasites résiduelles (tension due aux changements de concentration) et des bruits de fond et aléatoires résultant des compensations et filtrages de tensions parasites telles que celles des non alignement des sondes et de boucle.

DISPOSITIF DE PRODUCTION DU COURANT. — Le courant envoyé sur la cellule est émis par un générateur de fonction, soit sous forme d'une onde sinusoïdale entretenue, soit sous forme d'un train d'ondes sinusoïdales synchronisées ou non sur le champ magnétique. Ce signal est ensuite amplifié et régulé en courant ou en tension pour toute variation éventuelle de la charge transmise par l'adaptateur d'impédance existant entre la cellule et l'oscillateur de puissance.

Les caractéristiques de ce dispositif sont les suivantes :

Bande passante à ± 1 % de 0,01 Hz à 10 kHz;

» » ± 3 % de 10 à 100 kHz;

Stabilité : ± 0,5 % en amplitude crête-crête;

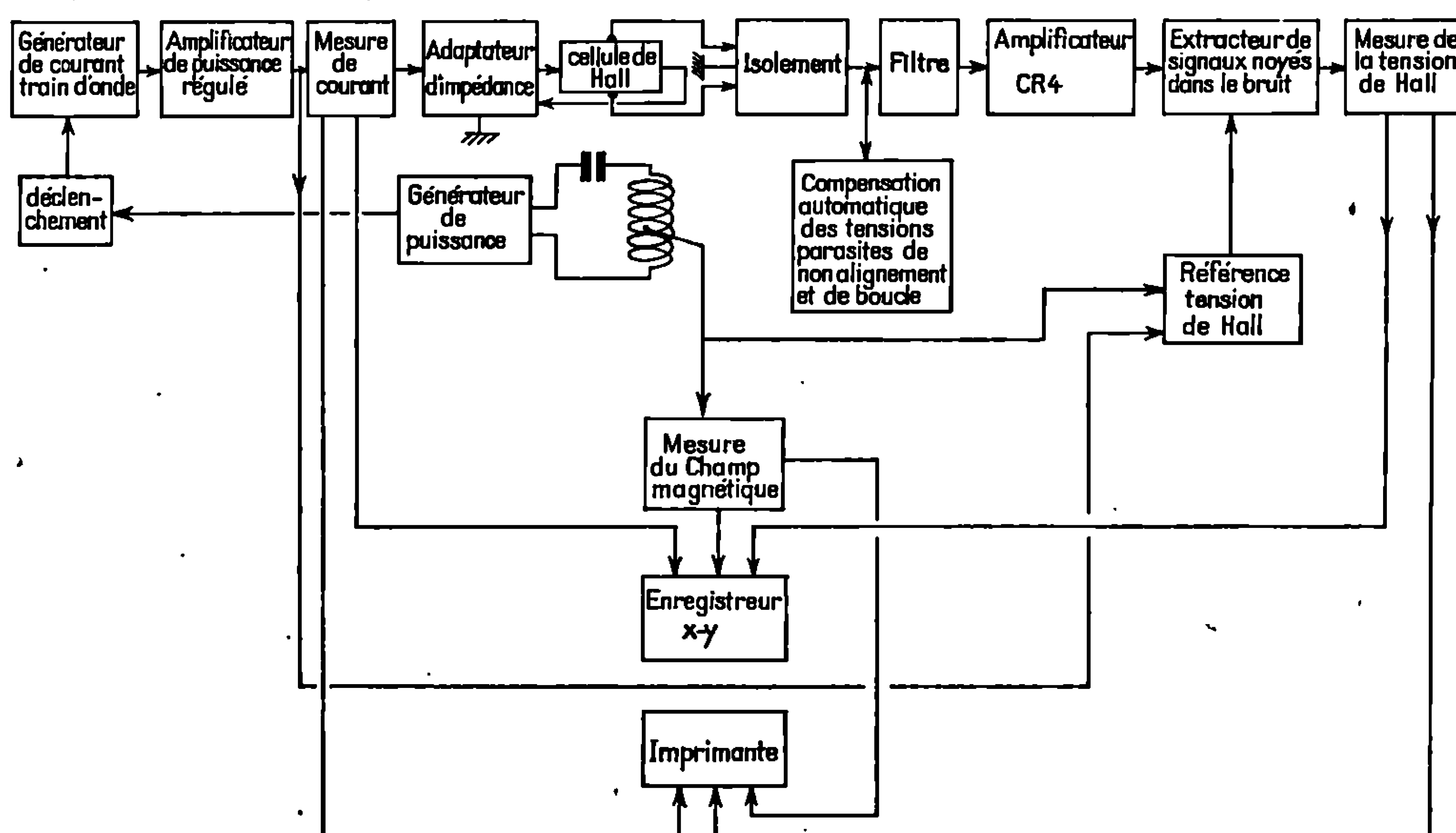
Distorsion : mieux que 0,02 % à 1 kHz;

Gain de l'amplificateur : de 0 à 10;

Sortie de l'amplificateur : 40 V crête-crête 0,5 A pour $0 \leq Z_s \leq 38\ \Omega$.

DISPOSITIF DE PRODUCTION DU CHAMP MAGNÉTIQUE. — L'étude de l'électroaimant que nous utilisons a été effectuée par M. Gondet, Direc-

teur du Laboratoire des prototypes du C. N. R. S. (Bellevue). Ses pièces polaires ont 14 cm de côté, son entrefer variable entre 0,5 et 2,5 cm. Placé dans un circuit résonnant série constitué par un générateur de puissance et une batterie de condensateurs, il produit un champ maximal de 12 000 Gs pour un entrefer de 2,5 cm à 74,8 Hz et de 17 000 Gs à 50 Hz pour le même entrefer. Le champ est homogène à 10^{-4} sur une surface supérieure à 100 cm^2 et dans la totalité de l'épaisseur de l'entrefer de telle sorte que la lame d'électrolyte se trouve entièrement placée dans un champ homogène, ce qui supprime les mouvements hydrodynamiques dus à une hétérogénéité du champ.



Dispositif de détection de la tension de Hall. — Il s'agit, nous l'avons vu, d'extraire un signal de très faible valeur : 10^{-7} V environ de fréquence bien définie noyé dans du bruit de fond et mélangé à un ensemble de signaux parasites d'amplitudes 10^7 fois plus grande mais de fréquences différentes du signal de Hall.

L'impédance d'entrée du circuit de mesure est de $10^{12}\,\Omega$ et la compensation automatique ramène à moins de 1/100 les tensions parasites. Le signal est filtré, les tensions parasites sont alors ramenées à l'ordre de la tension de Hall. Amplifié à l'aide d'un amplificateur à bande étroite de gain variant de 10 à 10^4 par bonds de 10, le signal noyé dans le bruit est envoyé dans un extracteur de signaux de gain de 10 du type échantillonneur multicanaux à mémoire, de constante de temps variant de 1 à 100 s et de bande passante à $\pm$ 1 dB de 1 Hz à 12 kHz, commandé par une tension de référence identique à la tension de Hall.

Le signal ainsi extrait est converti pour être envoyé sur une imprimante et sur des indicateurs de tableau à affichage numérique.

La réalisation de cet ensemble de détection de la tension de Hall est devenue possible grâce au développement récent de l'électronique dans le domaine des amplificateurs et des extracteurs de signaux. La fiabilité et la précision de ce dispositif assurent la reproductibilité des mesures.

Dans une prochaine Note nous donnerons les valeurs des tensions de Hall dans des solutions de HCl à concentrations différentes.

(*) Séance du 17 février 1969.

(Laboratoire de Physique générale, 9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système eau-propanol$_2$.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système eau-propanol$_2$ est étudié systématiquement pour la première fois. Un hydrate à 3 H_2O se manifeste comme phase stable au-dessous de — 37°C. Un pentahydrate entièrement métastable se décompose à — 50°C. Le système présente une petite zone de démixtion liquide avec un point critique supérieur situé à — 12°C.

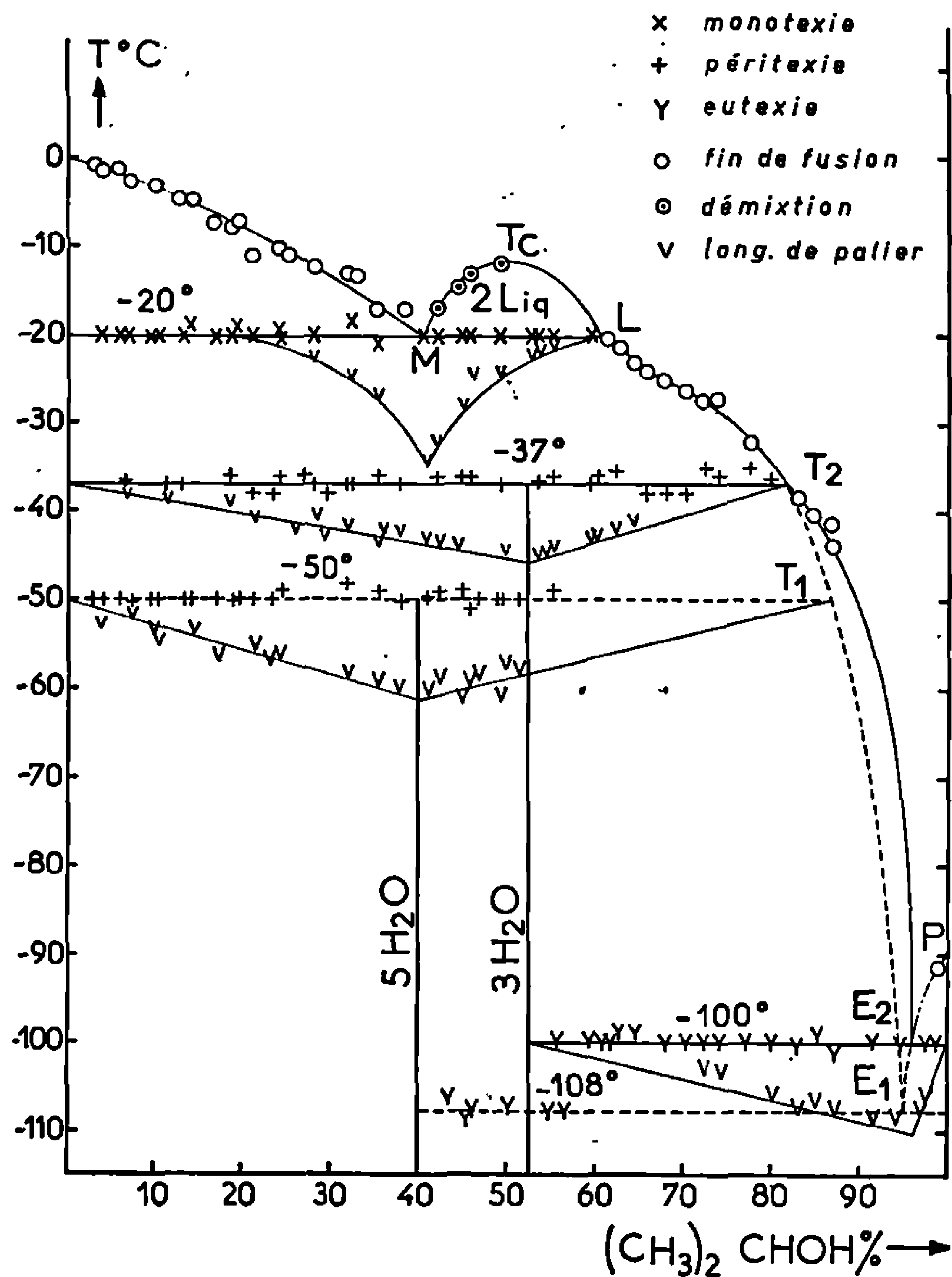
Poursuivant l'étude des systèmes binaires que donnent les alcools et l'eau [(1), (2)] nous avons entrepris d'établir le diagramme de phases du système $H_2O-(CH_3)_2CHOH$. Cette étude s'est révélée intéressante car en plus de deux hydrates nouveaux elle met en évidence un domaine de démixtion liquide dont nous avons pu préciser les limites en température et en composition.

Le propanol utilisé est un produit «Merck». Il contient une petite quantité d'eau (1 %) qui n'a pas été retirée, mais dont il a été tenu compte pour la composition des mélanges. Tel que, le produit cristallise aisément et fond à — 91,5°C. Par contre, la cristallisation des mélanges contenant plus de 20 % d'eau est très difficile. Elle s'obtient après immersion du tube laboratoire dans l'azote liquide. Cette trempe produit la vitrification du mélange. La cristallisation s'amorce au cours du réchauffement. Un recuit de 2 ou 3 jours à température convenable la rend complète. L'analyse thermique à l'échauffement, conduite sur des mélanges entièrement cristallisés, fournit alors des accidents thermiques reproductibles et exploitables. Ces techniques mises au point par Rollet et Vuillard, décrites [(3), (4) (5)] et déjà utilisées [(1), (5), (6), (7)], ont été seules mises en œuvre dans la présente étude.

Le diagramme des équilibres liquide-solide est reproduit sur la figure. Les compositions pondérales sont portées en abscisses et les températures centigrades en ordonnées.

La branche de glace descend jusqu'à — 37°C mais est coupée en deux tronçons par une monotexie. La zone de démixtion liquide responsable de cet invariant est peu étendue; elle avait pour cette raison échappé jusqu'à présent aux investigations des chercheurs (8). Son domaine à — 20°C est compris entre les compositions 40,80 % (M) et 60,0 % (L). Elle présente un point critique supérieur pour la composition 51 % et à — 12°C (point T_c). Les accidents thermiques dus à la monotexie sont aisément repérables à — 20°C sur les courbes d'analyse thermique directe de tous les mélanges

dont la composition est comprise entre 0 et 61 %. L'étude calorimétrique des paliers d'invariance permet de localiser le point M à la composition 40,80 %. Le point L est de même précisé (61 %) par l'annulation de l'effet thermique de la monotexie.



Entre 0 et 41 %, les températures de fusion de la glace s'abaissent régulièrement jusqu'à — 20°C. Entre 41 et 61 % les courbes présentent un ultime accident correspondant à la disparition d'une des deux phases liquides. Cet accident bien que faible est cependant net. C'est un exemple assez rare de courbe de démixtion révélée par l'analyse thermique. Entre 61 et 81,8 % les solutions abandonnent à nouveau de la glace dont la température de fusion s'abaisse régulièrement de — 20 à — 37°C.

L'hydrate à 3 H_2O est la phase stable que laissent précipiter les solutions saturées entre — 37 et — 100°C. La composition de cet hydrate : 52,5 % a été précisée par l'étude calorimétrique des deux invariants auxquels il participe : l'eutexie E_2 à — 100° et la péritexie T_2 à — 37°C.

Les paliers d'eutexie apparaissent à — 100° sur les courbes de tous les mélanges dont la composition est comprise entre 55 et 99 %. Le graphique de Tammann présente un maximum à 96,5 % (point E_2) et s'annule aux environs de 53 %. L'étude de la péritexie T_2 est plus aisée car le phénomène s'étend dans un domaine de composition très étendu : de 0 à 82 %. Pour que l'exploitation calorimétrique en soit possible il a souvent fallu faire subir un recuit à — 45° aux mélanges comportant moins de 25 % d'alcool. En effet dans cette zone le palier métastable à — 50° masquait souvent le phénomène stable et il était nécessaire d'« effacer » cet accident par le

TABLEAU.

Nature de l'invariant.	T(°C).	Composition pondérale $(CH_3)_2CHOH$ (%).	Réaction de l'équilibre invariant.
Eutexie E_2......	—100	96,30	Liq. $E_2 \rightleftharpoons$ trihydrate + $(CH_3)_2CHOH$
Eutexie métastable E_1...	—108	95,2	Liq. $E_1 \rightleftharpoons$ pentahydrate + $(CH_3)_2CHOH$
Peritexie T_2......	— 37	82,0	Trihydrate $\rightleftharpoons$ glace + liq. T_2
Peritexie métastable T_1...	— 50	86,7	Pentahydrate $\rightleftharpoons$ glace + liq. T_1
Monotexie M.....	— 20	40,7	Liq. M $\rightleftharpoons$ glace + liq. L (60,8)
Point critique de miscibilité T_c...	— 12	51,0	—

traitement thermique approprié. Débarrassé du palier parasite les courbes à l'échauffement permettent de construire un graphique de Tammann qui vérifie bien la composition de l'hydrate 53,5 %, et donne celle du liquide T_2 : 81,80 %.

Le pentahydrate bien que métastable dans tout son domaine d'existence cristallise très aisément dans les mélanges contenant moins de 60 % de propanol. Il donne une eutexie à — 108°, l'autre phase solide étant le propanol pur. Le palier d'eutexie se signale faiblement au-delà de la composition du trihydrate, mais entre 40 et 52,5 % il se manifeste nettement. Le pentahydrate subit une décomposition peritectique à — 50° au cours de laquelle il donne la glace et la phase liquide T_1. Cet invariant peut être étudié calorimétriquement sur les courbes d'analyse thermique fournies par les mélanges de composition comprises entre 0 et 53 %. Le graphique de Tammann présente un maximum à 40 % et s'annule à 86 %. Les coordonnées du point T_1 ainsi définies, permettent de tracer les branches de liquidus métastable T_2T_1, (prolongement de la branche de glace) et T_1E_1 (lieu des solutions saturées en hydrate à $5H_2O$). Le propanol anhydre fond à — 89°,50 (8). Les solutions saturées laissent précipiter le pro-

duit pur le long de la branche PE_3 et de son prolongement métastable E_2 E_1.

Le tableau rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 46.
(2) R. Santi et Palet, *J. Phys. et Colloid. Chem.*, 51, 1947, p. 837-859.
(3) A.-P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(4) A.-P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.
(5) G. Vuillard, *Thèse*, Paris, 1957.
(6) G. Vuillard et N. Satragno, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 384.
(7) G. Vuillard et M. Sanchez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1877.
(8) M. Ewert, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 46, 1937, p. 90.
(9) *Handbook of Chemistry and Physics*, 47e édition.

(Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire, Centre universitaire de Marseille-Luminy, 70, rue Léon-Lachamp, 13-Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouveaux types de discontinuités de Grandjean-Cano dans une structure cholestérique et interprétation hypothétique.* Note (*) de M. **Pierre Chatelain** et Mme **Monique Brunet-Germain**, présentée par M. Jean Wyart.

Trois types distincts de discontinuités de Grandjean-Cano ont été mis en évidence dans une préparation de structure cholestérique. Une interprétation hypothétique en est donnée.

Dans une Note précédente (1) nous avons donné les valeurs du pouvoir rotatoire et du pas des mélanges de *p*-azoxyanisole et de benzoate de cholestérol titrant 5/100, 10/100, 15/100 et 20/100 en benzoate de cholestérol.

Les préparations de 5/100 et 10/100 entre plan et lentille cylindrique frottés, utilisées pour mesurer le pas de l'empilement hélicoïdal, présentent des discontinuités de Grandjean-Cano « anormales ». Celles-ci paraissent avoir été trouvées, récemment, pour d'autres mélanges (2).

Ces préparations sont constituées de trois régions, I, II, III, régions qui ne sont pas limitées par des droites parallèles aux génératrices, comme le montrent la figure 1 et la photo 1.

Dans la région I, zone des épaisseurs minimales de la préparation, deux discontinuités successives correspondent, comme l'ont montré R. Cano et P. Chatelain [(3), (4)], à une différence d'épaisseur égale à $p_N/2$, p_N étant le pas de l'empilement hélicoïdal. Ce sont ces discontinuités « normales » qui nous ont permis de mesurer le pas de tous les mélanges.

Dans la région III, deux discontinuités successives correspondent à une différence d'épaisseur égale à p_N.

Le passage de la structure I à la structure III ne se fait pas brusquement. Il existe une zone intermédiaire qui est la région II. Cette région est constituée par l'intervalle entre deux discontinuités correspondant à une différence d'épaisseur de $3/4\, p_N$.

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Schéma des diverses discontinuités. Au-dessus ont été portées en abscisses les distances entre discontinuités. Les ordonnées donnent les différences d'épaisseur correspondantes.

Photo 1. — Discontinuités de type I, II, III, pour le mélange 5/100 en lumière monochromatique. Le phénomène est grossi 100 fois. Les traits fins sont les discontinuités, les franges noires sont des franges d'égal pouvoir rotatoire.

e

P_N

$3/4\ P_N$

$1/2\ P_N$

d

I II III

I II III

Fig. 1.

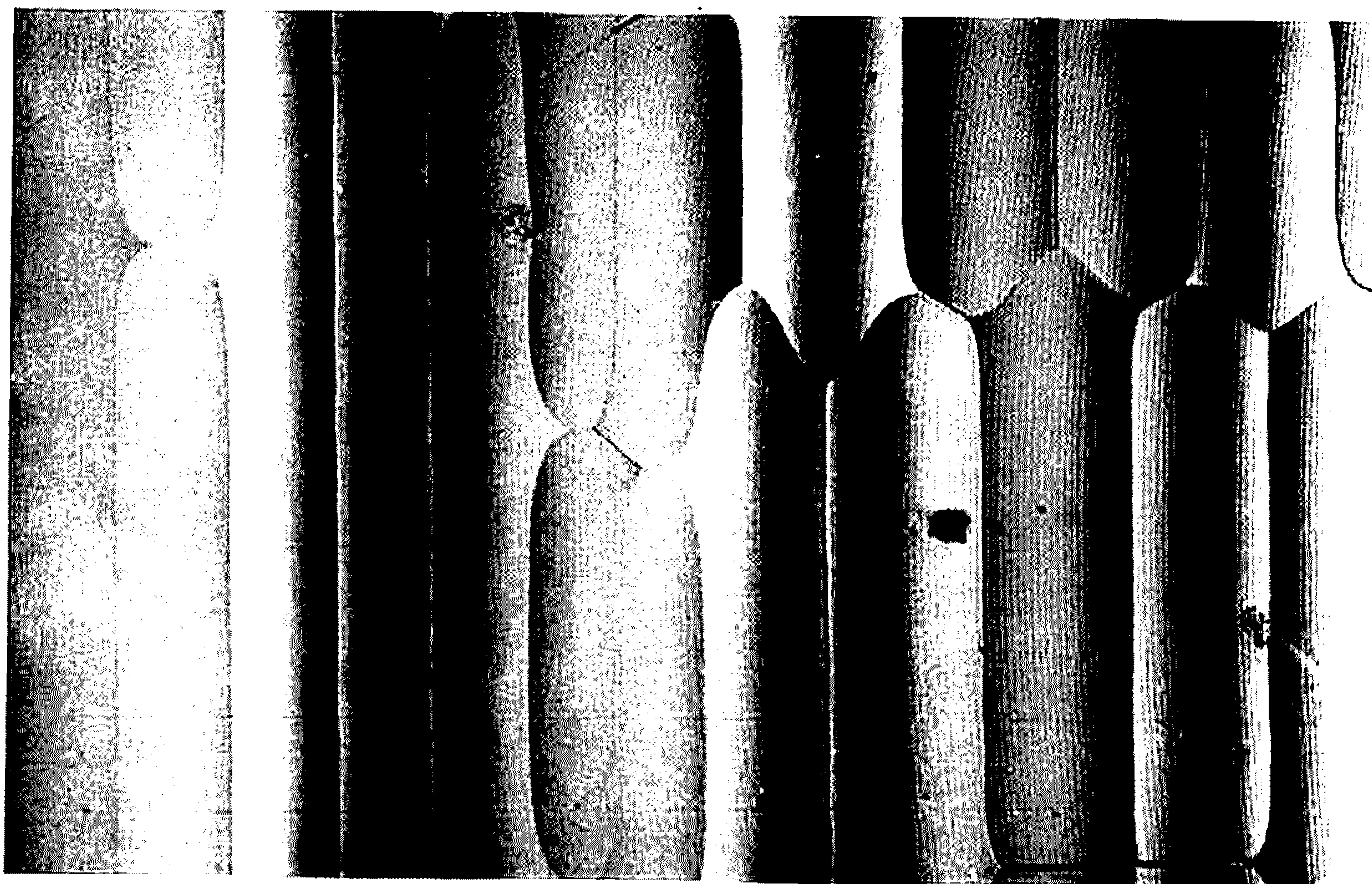


Photo 1.

Comme le montrent la figure 1 et la photo 1, le changement de structure se produit le long d'une discontinuité correspondant à $p_N/2$ dans une partie de la préparation, le long de la discontinuité suivante de même type dans une autre partie de la préparation. C'est pour cela que dans la région III on a deux systèmes de discontinuités décalés.

Pour les préparations de 5/100 le passage à la structure II se fait vers la 10[e] discontinuité environ, pour les préparations de 10/100 vers la 18[e] discontinuité.

Donc le changement de structure se produit, approximativement, pour la même épaisseur puisque le pas du 5/100 est le double du pas du 10/100.

Le tableau donne les différences d'épaisseur pour les discontinuités des régions I, II, III et comparativement, entre parenthèses, $3/4\,p_N$ et p_N calculés à partir des valeurs mesurées de $p_N/2$ (discontinuités I).

	5/100.				10/100.			
	115°.		129°.		115°.		130°.	
I	1,52 μ	–	1,44 μ	–	0,77 μ	–	0,74 μ	–
II	2,25	(2,28)	2,23	(2,16)	1,16	(1,15)	1,11	(1,11)
III	2,99	(3,04)	2,85	(2,88)	1,53	(1,53)	1,57	(1,48)

A mesure que les épaisseurs augmentent, les discontinuités sont de moins en moins régulières; de nombreuses lignes transversales traversent la préparation.

Interprétation possible. — Entre deux discontinuités successives, les conditions aux limites (lames frottées suivant des directions parallèles) imposent une torsion constante.

Dans la zone I, dans le sens des épaisseurs croissantes, au voisinage et à droite de la discontinuité de rang k, c'est-à-dire, sur le bord externe de la discontinuité il y a un supplément de torsion de $+\pi$ par rapport à la torsion normale, qui serait celle du milieu si les conditions aux limites n'étaient pas imposées ($p < p_N$).

Quand l'épaisseur croît le supplément de torsion décroît pour devenir nul ($p = p_N$) au voisinage et à gauche de la discontinuité de rang $k+1$, c'est-à-dire, sur le bord interne de cette discontinuité. D'une discontinuité à l'autre, la variation d'épaisseur est de $p_N/2$.

Ce phénomène se reproduit périodiquement jusqu'à ce qu'on arrive dans la région II.

Au début de la région II — qui ne comprend qu'un seul intervalle entre deux discontinuités — le supplément de torsion est de $+\pi$ par rapport à la torsion normale ($p < p_N$), quand l'épaisseur croît, ce supplément diminue pour devenir nul ($p = p_N$), puis continue à diminuer pour atteindre $-(\pi/2)$ ($p' > p_N$) sur le bord interne de la discontinuité suivante.

D'une discontinuité à l'autre la variation d'épaisseur est de $3/4\,p_N$.

A ce moment se produit le passage dans la région III. Le long de la première discontinuité de cette région il y a variation brusque de la torsion de 2π. Sur le bord externe de cette discontinuité le supplément de torsion serait de $+(3\pi/2)$ $(p < p_N)$, quand l'épaisseur croît, ce supplément décroît, s'annule $(p = p_N)$, continue à décroître jusqu'à la valeur $-(\pi/2)$ $(p' > p_N)$ où une brusque variation de torsion de 2π correspond à une discontinuité. Ce phénomène se reproduit périodiquement. D'une discontinuité à l'autre la différence d'épaisseur est de p_N.

En général, p doit être inférieur à p_N. Ce n'est que si l'épaisseur est assez grande, les variations de p devenant faibles, qu'il devient possible d'avoir un pas p' supérieur à p_N. La brusque variation de torsion de 2π [de $-(\pi/2)$ à $(3\pi/2)$] au passage d'une discontinuité dans la région III, a pour effet non seulement de maintenir les molécules parallèles à la direction de frottement, mais encore, ces molécules étant orientées par suite d'une légère dissymétrie, de les placer de part et d'autre de la discontinuité, parallèles et de même sens. Dans la région I les molécules se placent, de part et d'autre d'une discontinuité, parallèles et de sens contraire.

Tout ceci est hypothétique et des mesures très délicates de la variation du pouvoir rotatoire entre deux discontinuités, actuellement en cours, devraient permettre de confirmer cette hypothèse ou d'en trouver de nouvelles.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) P. CHATELAIN et Mme M. BRUNET-GERMAIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 205.

(2) Groupe d'Étude des cristaux liquides d'Orsay, travail envoyé en communication, à paraître dans *Physies Letters*.

(3) R. CANO et P. CHATELAIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2081.

(4) R. CANO, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 91, 1968, p. 20.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon,* 34-*Montpellier, Hérault.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Études chronoampérométriques et chronopotentiométriques d'une électrode à diffusion d'hydrogène dans l'électrolyte* Li Cl-KCl *solide*. Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie les réactions d'oxydation de l'hydrogène, en milieu solide Li Cl-KCl, à pO^{--} variable, par chronoampérométrie et chronopotentiométrie. On obtient des pics caractéristiques correspondant à l'oxydation de l'hydrogène par les anions O^{--} et Cl^{-}.

Divers travaux antérieurs ont montré la possibilité d'étendre l'électrochimie analytique aux électrolytes à l'état solide [(1), (2)]. Ces travaux ont porté principalement sur l'étude de solutés en faible concentration dans un électrolyte support à l'état solide, soit par chronoampérométrie [(1), (3), (5), (4)], soit par chronopotentiométrie [(3), (6)]. On montre ici que ces techniques en milieu solide peuvent être étendues aux électrodes formées d'une membrane à travers laquelle diffuse un gaz.

L'électrode de travail utilisée est constituée d'un tube de palladium, fermé à son extrémité inférieure, dans lequel circule un courant d'hydrogène. Le dispositif expérimental est analogue à celui employé précédemment en milieu fondu par divers auteurs (7). Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence platine/chlorure de platine, utilisée antérieurement en milieu solide [(1), (2)]. Après avoir plongé l'extrémité inférieure du tube de palladium dans l'eutectique Li Cl-KCl à l'état fondu, ainsi que les électrodes de référence et auxiliaire, on laisse le bain se refroidir jusqu'à une température inférieure à son point de fusion (352°C). Les courbes chronoampérométriques et chronopotentiométriques sont alors tracées avec les électrodes incluses dans le solide. Après le tracé d'une série de courbes successives à une température donnée, le bain est de nouveau fondu, puis refroidi pour une étude à une température différente.

Les courbes chronoampérométriques montrent l'apparition de deux pics d'oxydation dont les maximums se situent respectivement aux alentours de -1100 et -750 mV ($pO^{--} = 2$; *fig.* 1). Les potentiels de pic varient peu en fonction de la température. Les courbes chronopotentiométriques montrent également l'apparition de deux vagues successives correspondant aux résultats chronoampérométriques. Les valeurs des intensités des courants chronoampérométriques, lors du tracé de la première courbe

après refroidissement, montrent des variations importantes en fonction de la température (*fig.* 1).

Le premier pic d'oxydation peut être attribué à la réaction d'oxydation de l'hydrogène par les ions O^{--}, ainsi que cela a lieu en milieu fondu [(1), (8)]. Les valeurs théoriques, calculées à partir des potentiels thermodynamiques pour cette réaction conduisant à la formation de H_2O,

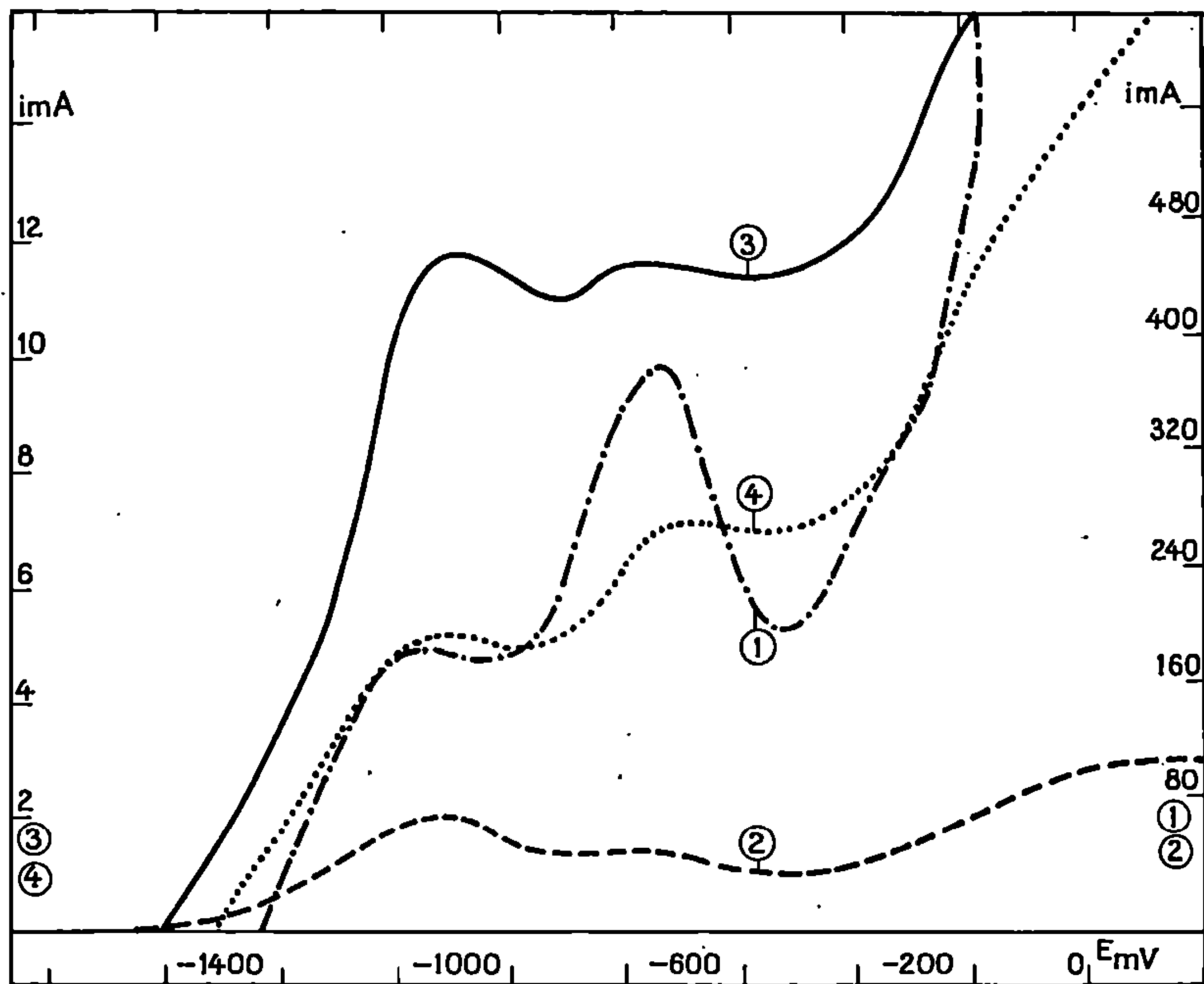


Fig. 1.

Courbes chronoampérométriques d'oxydation de l'hydrogène dans Li Cl-KCl ($pO^{--} = 2$) solide.
Électrode de palladium : 0,25 mm d'épaisseur.
Courbe 1 : 324°C; Courbe 3 : 290°C;
» 2 : 302°C; » 4 : 284°C.

montrent que la polarisation d'activation est faible en milieu solide, ce qui est d'ailleurs suggéré par la forme des courbes d'oxydation. Le second pic d'oxydation peut être attribué, de même qu'en milieu fondu [(1), (8)], à la réaction d'oxydation par les ions Cl^-.

Il semblera intéressant de relier les résultats expérimentaux aux vitesses de diffusion de l'hydrogène dans le palladium aux températures d'étude précédentes. Cependant la reproductibilité de ces résultats électroanalytiques semble difficile à contrôler. Divers auteurs ont d'ailleurs déjà signalé les difficultés inhérentes à ce genre d'étude par suite de l'influence de nombreux paramètres intervenant lors de la diffusion et qui sont difficilement reproductibles [(1), (9)]. La figure 2 montre l'influence des

balayages successifs, pour une température fixe et une circulation constante d'hydrogène, sur les valeurs des courants chronoampérométriques. La courbe 2 (*fig.* 2) est tracée 15 mn après la courbe 1. La diminution du premier pic d'oxydation peut provenir d'un appauvrissement en ions O^{--} au voisinage de l'électrode par suite de la faible vitesse de diffusion de ces ions dans l'électrolyte solide.

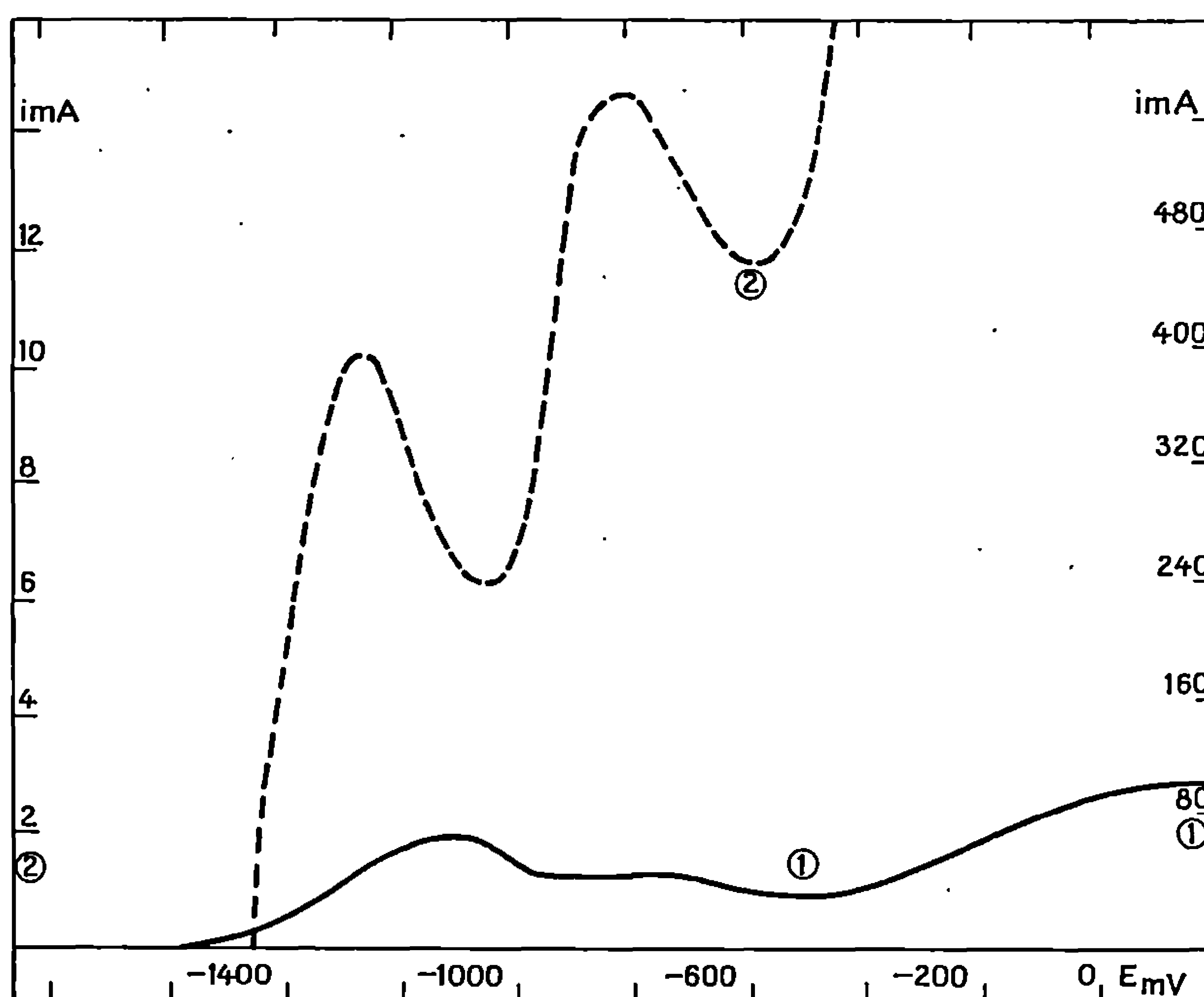


Fig. 2.

Courbes chronoampérométriques d'oxydation de l'hydrogène dans Li Cl-KCl ($pO^{--} = 2$) solide.

Température : 302°C.

Courbe 1 : Courbe initiale après refroidissement;

» 2 : » suivante après retour à l'équilibre (15 mn).

On a déjà montré l'existence de ce phénomène d'appauvrissement lors de l'étude de cations en milieu solide [(1), (2), (5)]. De plus, la décroissance du second pic d'oxydation (*fig.* 2) indique que d'autres phénomènes interviennent simultanément tels que l'épuisement en hydrogène dans la phase métallique ou la diminution de réactivité de l'électrode par suite de l'accumulation des produits d'oxydation résultant de la courbe chronoampérométrique précédente.

Ces résultats préliminaires montrent que les études électroanalytiques des électrodes à diffusion, si elles sont réalisables en milieu solide, sont plus complexes qu'en milieu fondu. De plus, cet exemple d'un type d'oxydation

de gaz montre que l'on peut étendre à de nombreux genres de réaction les techniques d'électrochimie analytique en milieu solide.

(*) Séance du 3 mars 1969.
(1) J. Hladik, *Thèse Doctoral ès sciences*, Paris, 1966.
(2) G. Morand et J. Hladik, *Électrochimie des sels fondus*, Masson, Paris (sous presse).
(3) J. Hladik, J.-C. Fromont et Mme G. Morand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1106.
(4) J. Hladik, Y. Pointud et Mme G. Morand, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 691.
(5) J. Hladik, Y. Pointud et Mme G. Morand, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 113.
(6) J. Hladik, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1399.
(7) G. G. Arkhipov, L. P. Klevtsov et G. K. Stepanov, *Electrochemistry of molten and solid electrolytes*, 5, Consultants Bureau, New York, 1967, p. 111.
(8) J. Polart et P. Degobert, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 2103.
(9) D. P. Smith, *Hydrogen in metals*, The University of Chicago Press, 1948.

(*Laboratoire de Physique générale,*
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.)

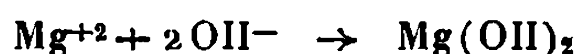
ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la formation cathodique et de la dissolution anodique du film d'hydroxyde sur l'électrode de magnésium en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Georges-Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la formation à des potentiels cathodiques d'un film d'hydroxyde sur l'électrode de magnésium en solution aqueuse, et la dissolution de ce film à des potentiels anodiques. On met en évidence la double origine du film d'hydroxyde par une réaction secondaire de précipitation et la transformation d'une couche formée anodiquement.

Au passage d'un courant anodique, une électrode de magnésium est le siège de plusieurs réactions conduisant à la dissolution de l'électrode et à un dégagement d'hydrogène gazeux. Dans une Note précédente ([1]), on a mesuré l'impédance de cette électrode entre + 0,65 et — 1,35 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Les valeurs élevées obtenues pour la partie réactive de cette impédance montrent la complexité de la réaction et font apparaître probable l'existence d'une couche recouvrant l'électrode à ces potentiels. On a cherché par la suite à déterminer la cinétique de transformation, à des potentiels cathodiques, de cette couche en film d'hydroxyde, et la dissolution anodique de ce film.

Le dispositif expérimental est le même que pour l'étude précédente ([1]). Les mesures sont réalisées sur du magnésium pur dans des solutions 2 N de $Mg(ClO_4)_2$ ou de $LiClO_4$. La valeur stationnaire du courant anodique pour une polarisation de + 0,65 V fournit une valeur de la surface réelle de l'électrode. Celle-ci est ensuite polarisée à un potentiel anodique V'_a compris entre + 0,65 et — 1,35 V jusqu'à stabilité du courant, puis à un potentiel cathodique V_c compris entre — 2,0 et — 4,0 V pendant une durée t_c. Enfin l'électrode est à nouveau polarisée à un potentiel anodique V_a.

La densité de courant $j_c(t)$ au potentiel V_c décroît et tend vers une limite j_∞ pour les temps longs. Sur la figure 1 nous donnons les résultats obtenus en utilisant seulement les valeurs finales $j_c(t_c)$, pour les valeurs $V'_a = +0,65$ V, $V_c = -3,35$ V dans $Mg(ClO_4)_2$, 2 N. La densité de courant, stationnaire j_∞ est obtenue ici vers 12 s. On vérifie que j_∞ est indépendant de V'_a. La décroissance du courant j_c est simultanée à l'épaississement du film d'hydroxyde dont la formation a lieu, au moins partiellement par la réaction



$$Mg^{+2} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$$

à partir de l'excès local d'ions OH^- produits dans l'électrolyse de l'eau. Ce mécanisme, déjà observé dans d'autres cas [2], est confirmé par le fait que le film d'hydroxyde peut également être déposé, dans les mêmes conditions, sur une électrode de platine.

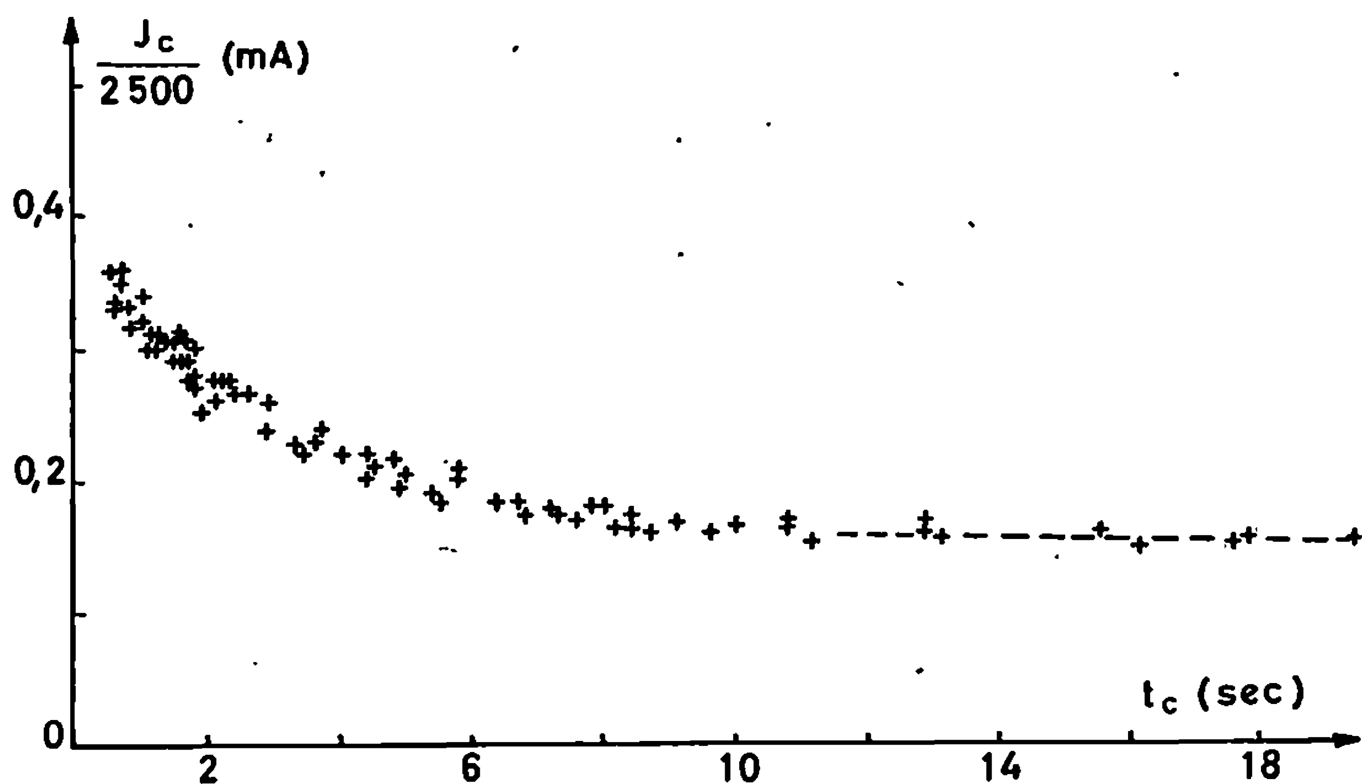


Fig. 1.

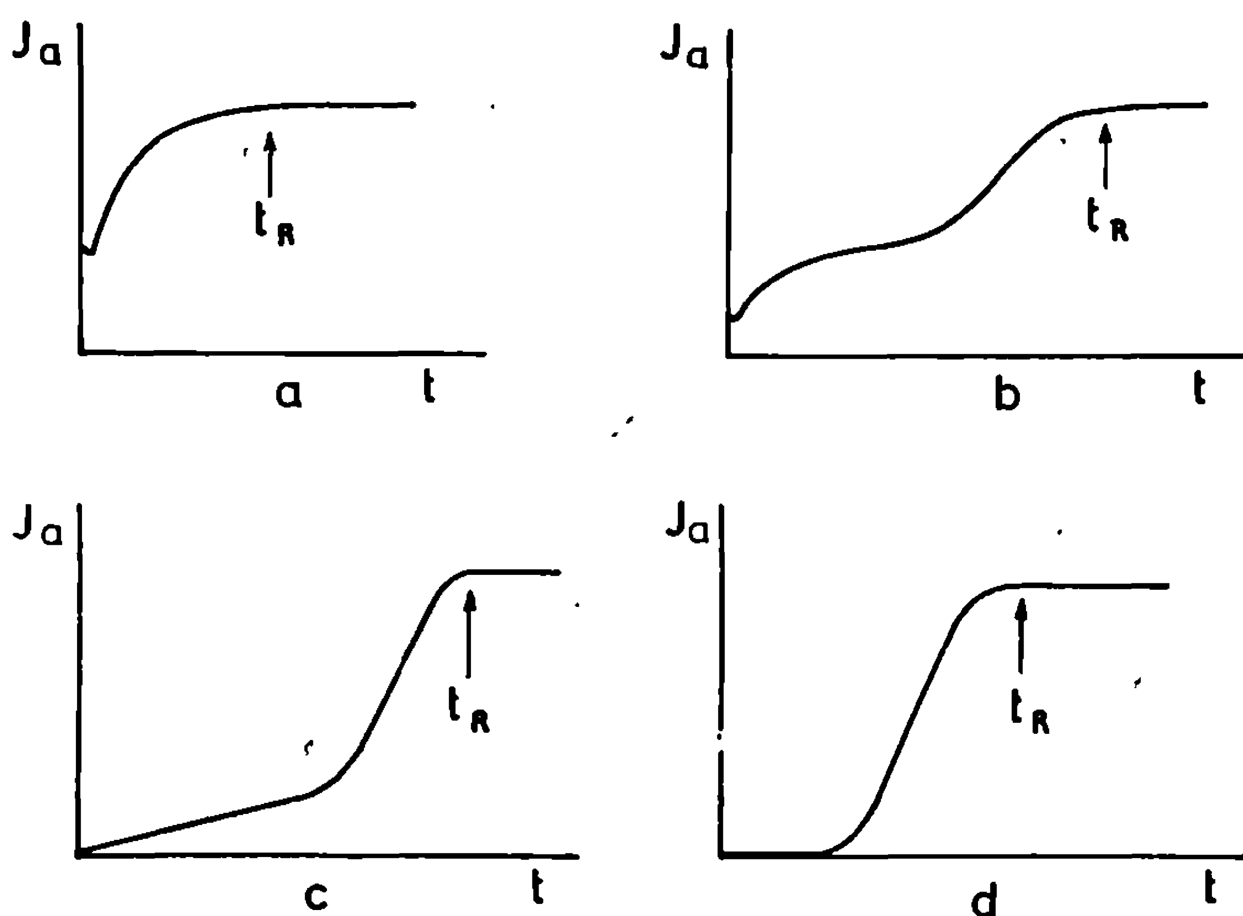


Fig. 2.

On a ensuite étudié la réponse de ce film à une impulsion potentiostatique anodique de haut niveau, et en particulier l'évolution du courant jusqu'à sa valeur stationnaire, en fonction de V_a, V_c et t_c. On constate que le comportement de l'électrode est essentiellement lié à la durée t_c. Pour des durées t_c très brèves on obtient une courbe $j_a(t)$ du type *a* (*fig.* 2). Tout au contraire pour des durées t_c très longues, pratiquement lorsque $j_c(t)$ atteint la valeur j_∞, on obtient des courbes du type *d* (*fig.* 2). Pour des

durées t_c intermédiaires, les courbes $j_a(t)$, types *b* et *c* (*fig.* 2), peuvent être décomposées en deux courbes, respectivement de type *a* et *d* dont les caractéristiques semblent varier indépendamment. On a déterminé les variations en fonction de t_c, de la durée t_R nécessaire pour obtenir le courant stationnaire au potentiel V_a. On donne (*fig.* 3), la courbe $t_R(t_c)$ obtenue pour les valeurs $V_c = -3{,}35$ V, $V_a = -0{,}35$ V dans $Mg(ClO_4)_2$, 2 N. Pour les autres valeurs de V'_a, V_a, V_c les phénomènes observés sont analogues. Il en est de même dans une solution $LiClO_4$, 2 N mais ici il existe une limite cathodique à l'étude due aux réactions propres du lithium.

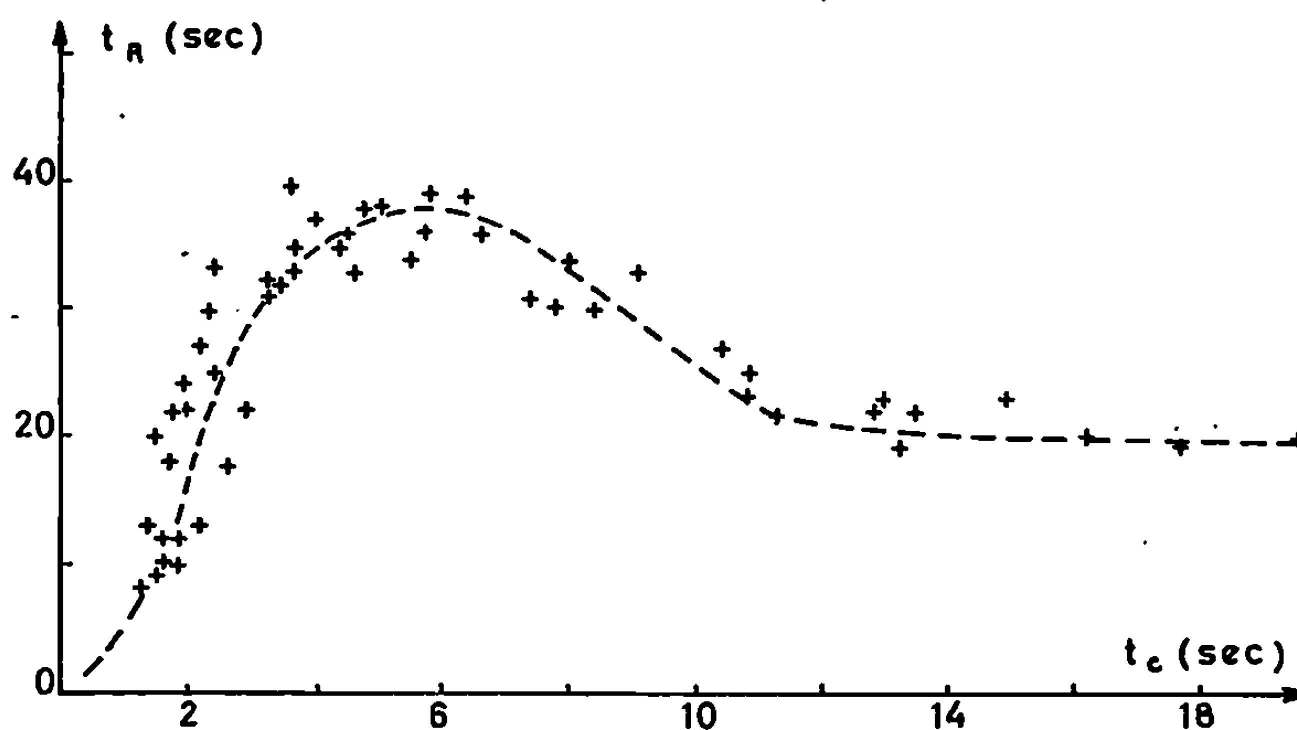


Fig. 3.

Les courbes de type *a* sont observées pour des valeurs de t_c inférieures à 2 s. On remarque que la forme de ces courbes est en fait très proche de celles observées au cours de transitions potentiostatiques entre deux potentiels anodiques [1]. On peut supposer que la couche formée anodiquement est encore peu modifiée et donc que le phénomène correspondant est celui décrit antérieurement [1]. La formation et l'épaississement de la couche d'hydroxyde a pour effet de ralentir l'ajustement de l'impédance de la couche anodique sur l'électrode.

Le palier final de la courbe $t_R(t_c)$ correspond aux courbes de type *d* et $j_c(t)$ constant. On peut en conclure que, dans ce cas, le film cathodique est en équilibre avec les réactions et que les ions OH^- formés sont éliminés par transfert à travers une couche d'électrolyte saturée en hydroxyde. On remarque que le phénomène qui correspond à ce type de courbes s'accélère jusqu'à une vitesse limite avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Ce phénomène pourrait être la dissolution du film d'hydroxyde qui s'effectuerait de plus en plus facilement à mesure que les excès, par rapport à l'équilibre dynamique, des concentrations des ions Mg^{2+} et OH^- au voisinage de l'électrode s'amenuisent.

La transformation complète de la couche anodique correspond donc à l'établissement du film cathodique stationnaire. Cette transformation est lente et doit fournir une contribution à la formation du film d'hydroxyde dont l'origine serait ainsi double. L'étude de ce film, en particulier par des mesures d'impédance, pourrait apporter de nouvelles informations sur l'identité et les modifications subies par la couche anodique.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) G. G. Perrault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 21.

(2) P. Jolibois, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 706; 200, 1935, p. 1469.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

PHOTOCHIMIE. — *Chimiluminescence à partir de combinaisons thermolabiles entre des sensibilisateurs et de l'oxygène.* Note de Mme **Jennifer Canva**, MM. **Claude Balny**, **Pierre Douzou** et **Jean Bourdon**, présentée par M. Francis Perrin.

En utilisant une technique de thermochimiluminescence à partir de températures très inférieures à 0°C, les auteurs ont étudié la formation puis le mécanisme de décomposition des complexes transitoires qui se constituent entre des sensibilisateurs et l'oxygène.

De nombreux travaux ont montré l'importance des réactions qui ont lieu entre des sensibilisateurs à l'état excité triplet, et l'oxygène [(1) à (4)] ainsi que de celles entre ces mêmes molécules et l'oxygène moléculaire excité à l'état singulet produit chimiquement (5). Les premières réactions sont à la base des processus d'oxydation photosensibilisée, les secondes donnant lieu à des phénomènes de chimie luminescence.

La technique de la thermochimiluminescence à basse température (6) devrait permettre d'analyser le processus primaire de ces deux réactions mettant en évidence les espèces transitoires qui auraient pu se former.

Cette étude a été réalisée sur une série de colorants et d'hydrocarbures aromatiques en solution (10^{-3} M/l) dans le chloroforme ou dans des mélanges hydroalcooliques ou hydroacétoniques (tableau).

Le protocole expérimental consiste à irradier dans sa bande d'absorption le composé sensibilisateur en solution fluide oxygénée à basse température (— 50 à — 70°C), puis après suppression de l'excitation, à enregistrer la luminescence éventuelle au cours d'un réchauffement programmé depuis cette température jusque vers + 50°C.

D'autre part, dans une série d'expériences parallèles, les mêmes composés sensibilisateurs en solution à basse température sont utilisés comme accepteurs de l'oxygène singulet produit par la réaction entre ClO^- et H_2O_2 [(7) (8)].

Ces expériences ont permis de recueillir une série d'observations, indiquant que des espèces transitoires instables ont été stabilisées à basse température :

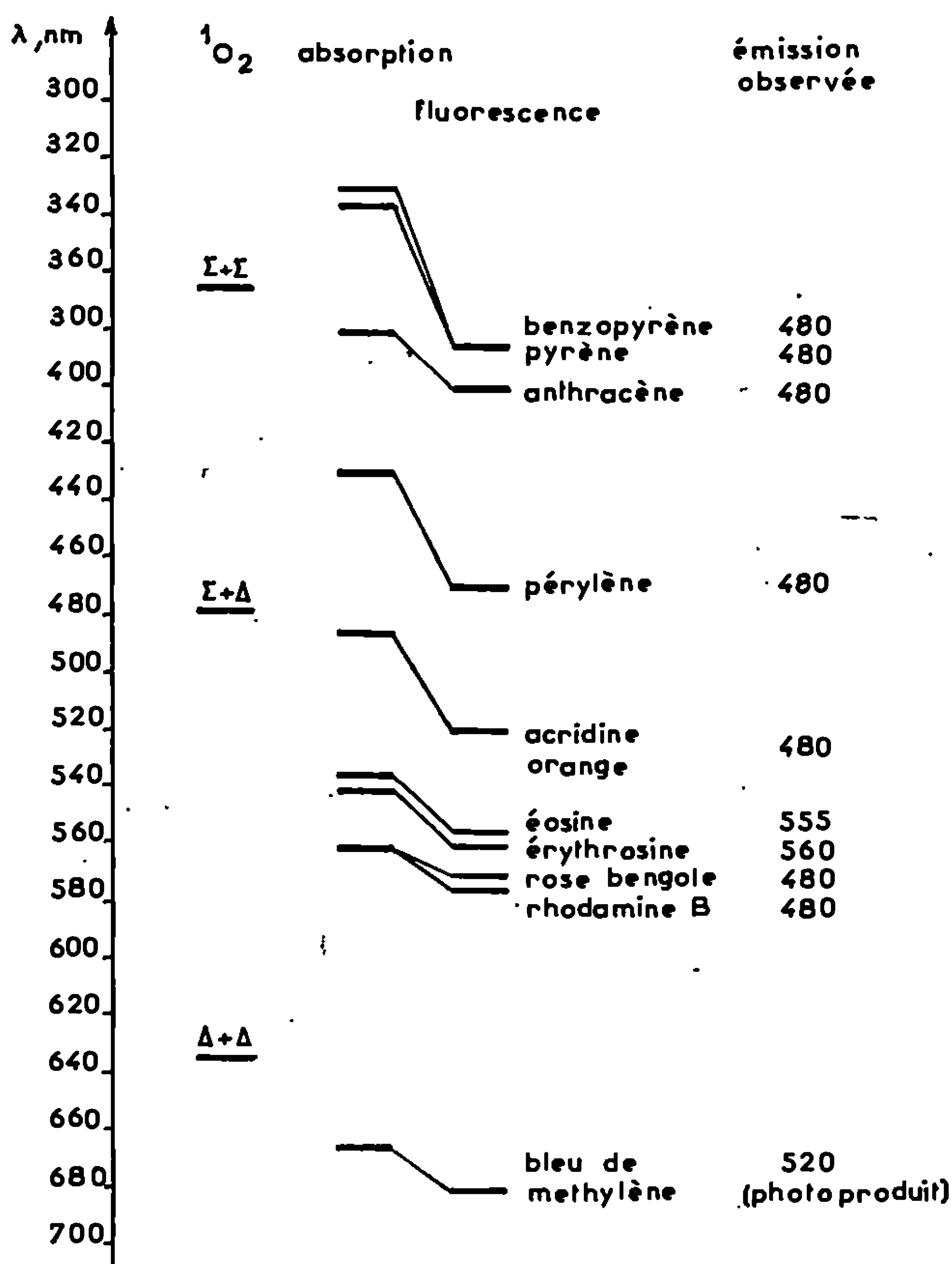
1° Pour un composé donné, considéré, soit comme sensibilisateur, soit comme accepteur, l'émission de luminescence est la même, quel que soit le mode d'excitation.

2° Aucune émission n'est observée lorsque l'excitation photochimique a été effectuée sur une solution dépourvue d'oxygène.

3° L'émission est fortement réduite lorsque la solution à basse température est additionnée, avant ou après irradiation, d'un corps capable de fixer chimiquement l'oxygène singulet tel que le 2.3-diméthyl 2-butène,

le 1.3-cyclohexadiène, le 2.5-diméthylfurane ou le rubrène, observation indiquant la participation de l'oxygène singulet dans les deux processus d'émission.

4° La longueur d'onde du maximum d'émission, analysée par filtres interférentiels correspond, soit à la fluorescence du sensibilisateur (à 555 nm pour l'éosine et à 560 nm pour l'érythrosine), soit, semble-t-il, à celle du dimère [$^1O_4$ ($^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g$)] à 480 ± 10 nm ([6]).



Le bleu de méthylène fait exception; en effet, l'émission observée à 520 nm provient probablement d'un produit d'oxydation de ce colorant.

5° Dans le cas de l'anthracène, l'émission obtenue, localisée à 480 nm, peut être profondément modifiée par addition d'une solution concentrée d'éosine à la fin de l'irradiation et avant d'élever la température : la longueur d'onde du maximum de l'émission est alors déplacée vers celui de la fluorescence de l'éosine et l'intensité de la fluorescence est fortement accrue, signe qu'un transfert d'énergie a lieu depuis l'espèce qui émettait primitivement.

6° La longueur d'onde de l'émission dépend des valeurs respectives des niveaux d'énergie des états excités singulet des sensibilisateurs et du

niveau d'énergie du dimère de l'oxygène excité à son état singulet $[{}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g]$ (tableau).

En effet, il apparaît que la luminescence à 480 nm (2,59 eV), qui correspond à l'émission du dimère $[{}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g]$ ([1]) est observée pour toutes les molécules dont le premier état excité singulet possède une énergie supérieure à environ 2,6 eV. Pour celles dont le niveau singulet est juste en dessous de cette valeur (érythrosine, éosine), condition favorable à un transfert d'énergie, la fluorescence du colorant est alors observée. L'exception que représente l'orangé d'acridine par contre est difficile à expliquer. Enfin avec les sensibilisateurs dont le niveau excité singulet est suffisamment bas pour que les conditions de transfert ne soient plus remplies, la fluorescence du dimère $[{}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g]$ à 480 nm est à nouveau obtenue.

Les dimères $2[{}^1\Delta_g]$ et $2[{}^1\Sigma_g^+]$ semblent n'apporter qu'une très faible contribution à l'émission totale de luminescence.

Conclusion. — La réaction entre un composé sensibilisateur excité à l'état triplet et l'oxygène, de même que la réaction entre l'oxygène moléculaire à l'état excité singulet avec ce même composé semblent donc conduire à la formation d'un complexe excité unique, stabilisable à basse température, l'énergie d'excitation de ce complexe provenant donc, soit de l'un, soit de l'autre protagoniste.

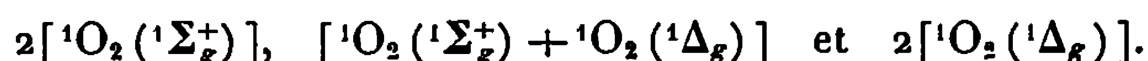
Un mécanisme possible de décomposition de ce complexe peut être proposé :

a. Production d'oxygène singulet :



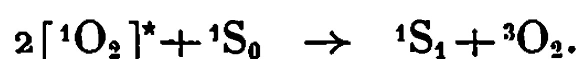
$$[\mathrm{S}\ldots\mathrm{O}_2] \xrightarrow{k\mathrm{T}} {}^1\mathrm{S}_0 + {}^1\mathrm{O}_2[{}^1\Sigma_g^+] \quad \text{puis} \quad {}^1\mathrm{O}_2[{}^1\Sigma_g^+] \rightarrow {}^1\mathrm{O}_2[{}^1\Delta_g].$$

b. Production des dimères de l'oxygène singulet :



$$2[{}^1\mathrm{O}_2({}^1\Sigma_g^+)], \quad [{}^1\mathrm{O}_2({}^1\Sigma_g^+) + {}^1\mathrm{O}_2({}^1\Delta_g)] \quad \text{et} \quad 2[{}^1\mathrm{O}_2({}^1\Delta_g)].$$

c. Transfert à une molécule de sensibilisateurs si les niveaux respectifs d'énergie sont appropriés :



$$2[{}^1\mathrm{O}_2]^* + {}^1\mathrm{S}_0 \rightarrow {}^1\mathrm{S}_1 + {}^3\mathrm{O}_2.$$

d. Émission de luminescence :



$$2[{}^1\mathrm{O}_2]^* \rightarrow {}^3\mathrm{O}_2 + h\nu \quad \text{ou} \quad {}^1\mathrm{S}_1 \rightarrow \mathrm{S}_0 + h\nu_{\mathrm{F}}.$$

Ce mécanisme est suggéré par les récents travaux de Khan et Kasha ([8]), de Khan et Kearns ([9]), et est en accord avec diverses observations [([10]) ([11])]. Sa mise en évidence en est rendue possible ici par l'emploi de la technique des basses températures qui permet de séparer les deux phases du processus réactionnel, à savoir, la phase d'excitation de celle de la décomposition (thermoluminescence).

Cependant, nos conditions expérimentales semblent favoriser l'émission de luminescence et les transferts essentiellement à partir du dimère $[{}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g]$.

Ceci provient probablement de la faible concentration des espèces transitoires qui peuvent être stabilisées à basse température et de la courte durée de vie de la molécule d'oxygène à l'état [$^1\Sigma_g^+$].

Par contre, la plus grande durée de vie de cette molécule à l'état [$^1\Delta_g$] doit favoriser la formation des dimères [$^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g$] et [$^1\Delta_g$]$_2$. Le dernier cité est difficilement observable car son émission se situe dans un domaine de faible sensibilité du photomultiplicateur (633 nm). Les résultats détaillés du présent travail seront publiés prochainement ailleurs ([12]).

([1]) C. S. Foote, *Accounts of Chemical Research*, 1, (4), 1968, p. 108.

([2]) K. Gollnick et G. O. Schenck, *Pare and applied Chem.*, 9, 1964, p. 507.

([3]) J. Bourdon et B. Schnuriger, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, III, John Wiley, New York, 1967, p. 59.

([4]) K. Kawaoka, A. U. Khan et D. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1842.

([5]) A. U. Khan et M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1574; E. A. Ogryzlo et A. E. Pearson, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2913.

([6]) P. Douzou, J. Capette et J.-P. Gout, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 993; P. Douzou, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 167.

([7]) C. S. Foote et S. Wexler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3879.

([8]) I. Kamiya et R. Iwaki, *Bull. Chem. Soc.* (Japon), 39, 1966, p. 264.

([9]) A. U. Khan et D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 3272.

([10]) A. A. Krasnovski et F. F. Litvin, *Biofizika*, 13, 1968, p. 146.

([11]) G. E. Philbrook, J. B. Ayers, J. F. Garst et J. R. Trotter, *Photochem. Photobiol.*, 4, 1965, p. 869.

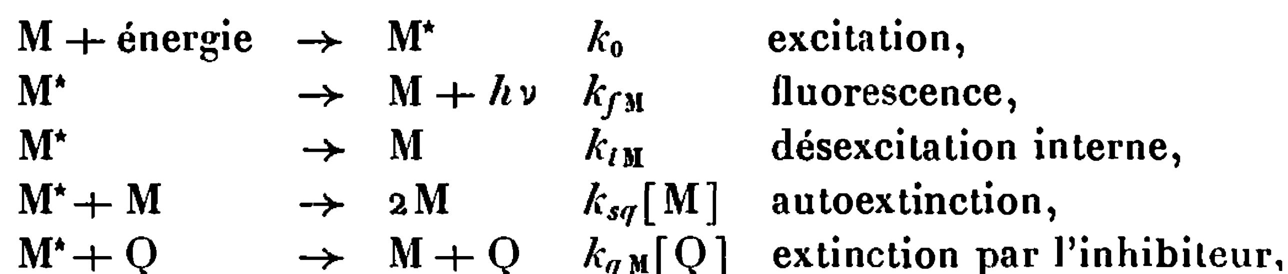
([12]) *Photochem. Photobiol.* (à paraître).

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

PHOTOCHIMIE. — *Efficacité d'extinction, par des agents inhibiteurs, de la fluorescence de substances aromatiques en solution diluée.* Note (*) de M. **Charles Tanielian** [1], présentée par M. Maurice Letort.

L'efficacité d'extinction, par des agents inhibiteurs, de la fluorescence de substances aromatiques en solution diluée varie le plus souvent dans le même sens que la concentration en soluté. Cette observation est reliée à une interprétation de l'autoextinction faisant intervenir la formation d'excimères. On en déduit que la stabilité de ces derniers vis-à-vis des inhibiteurs est moins grande que celle des monomères excités.

On admet généralement que les diverses réactions susceptibles de se produire dans une solution diluée d'un inhibiteur Q et d'un soluté fluorescent excité directement par une radiation ultraviolette de longueur d'onde convenable (à laquelle Q, comme le solvant, est optiquement transparent) sont les suivantes :



M + énergie	→	M^*	k_0	excitation,
M^*	→	$M + h\nu$	k_{fM}	fluorescence,
M^*	→	M	k_{iM}	désexcitation interne,
$M^* + M$	→	2M	$k_{sq}[M]$	autoextinction,
$M^* + Q$	→	M + Q	$k_{qM}[Q]$	extinction par l'inhibiteur,

où M et M^* représentent les molécules de soluté à l'état fondamental et excité, les coefficients k désignant les constantes de vitesse des processus considérés.

L'intensité de fluorescence est alors donnée par

$$I_q = \frac{k_0 k_{fM}}{k_{fM} + k_{iM} + k_{sq}[M] + k_{qM}[Q]}$$

et l'on constate expérimentalement que, dans la plupart des cas, elle décroît bien lorsque la teneur en soluté ou en inhibiteur augmente.

L'importance de la dégradation de l'énergie d'excitation du soluté fluorescent par l'inhibiteur peut être caractérisée par une « efficacité d'extinction » C qui représente la fraction du nombre de molécules excitées dont l'énergie n'est pas émise sous forme de lumière par suite de la présence de Q [2]. On a

$$(a) \qquad C = \frac{k_{qM}[Q]}{k_{fM} + k_{iM} + k_{sq}[M] + k_{qM}[Q]} = 1 - \frac{I_q}{I},$$

où I est l'intensité de fluorescence en absence d'inhibiteur.

D'après la forme de l'expression de C, on peut attendre que, pour une teneur donnée en soluté, la variation de [Q]/C avec la concentration [Q] en inhibiteur soit linéaire et que, de plus, la pente de la droite soit égale à l'unité : c'est effectivement ce que l'on observe [2].

Toujours d'après la relation (*a*), pour une concentration fixe en inhibiteur, l'efficacité C devrait décroître lorsque la teneur en soluté augmente. Une étude de Bar et Weinreb relative à des solutions d'anthracène dans le toluène confirme cette prédiction [3]. Mais une série d'essais [4], réalisés avec des solutés divers, nous a conduit à une conclusion inverse de la leur : la probabilité d'extinction varie dans le même sens que la concentration en substance fluorescente.

Après avoir indiqué les résultats de ces essais, nous interpréterons le sens des variations de $C = f([M])$.

On trouve que :

— dans le cas de solutions de phényl-2 α-naphtyl-5 oxazole (α-NPO), l'inhibiteur étant l'oxygène naturellement dissous dans le solvant, les valeurs de C pour des concentrations en α-NPO de 0,5, 1, 2, 3, 6 et 10 g/l sont respectivement de :

	0,1	0,1	0,106	0,11	0,118	0,127	dans le toluène;
et	0,085	0,092	0,098	0,104	0,118	0,135	dans le cyclohexane;

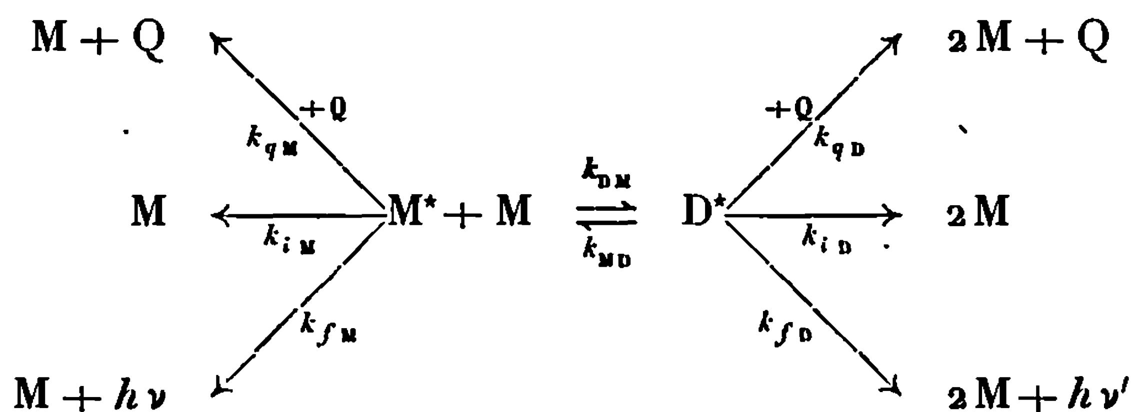
cette observation est en accord avec celle de Laustriat [5];

— avec du méthyl-1 naphtalène en solution dans du cyclohexane en équilibre avec l'air, et en présence de tétrachlorure de carbone (3 ml/l) jouant le rôle d'inhibiteur, l'efficacité C croît de 0,39 à 0,505 lorsque la concentration en soluté passe de 1 à 32 ml/l;

— pour le benzène et ses dérivés méthylés dans le cyclohexane, C augmente également avec la teneur en hydrocarbure aromatique que l'on prenne l'oxygène ou le tétrachlorure de carbone comme inhibiteur [[2], [6]].

L'expression (*a*) n'est donc pas compatible avec nos résultats et il est nécessaire de reconsidérer le processus d'autoextinction. L'équation $M + M^* \rightarrow 2M$ suggère que l'interaction entre molécules excitées et non excitées provoque directement une dégradation non radiative de l'énergie d'excitation. Mais il s'agit là d'une représentation simplifiée puisque l'on sait que, pour les solutés étudiés, l'interaction entre M et M^* conduit d'abord à la formation d'excimères [2]. Le phénomène d'autoextinction serait dans ces conditions lié au fait que le rendement quantique de fluorescence des dimères excités est moins élevé que celui des monomères, alors que dans la formulation initiale on avait fait implicitement l'hypothèse que l'excimère n'émet pas. On voit la nécessité de faire intervenir

un schéma plus complet qui tienne compte, malgré les faibles teneurs en soluté, de la formation d'excimères :



où D* désigne l'excimère, $h\nu$ et $h\nu'$ l'énergie des photons émis par le monomère et le dimère; pour les essais effectués avec des solutions en équilibre avec l'air, les phénomènes d'inhibition dus à l'oxygène peuvent être inclus dans les réactions de désexcitation interne.

Si l'on suppose, comme cela a été montré dans le cas du benzène et ses dérivés alcoylés (6), que

$$k_{MD},\quad k_{DM}[M] \gg k_M = k_{iM} + k_{fD},\quad k_D = k_{iD} + k_{fD},\quad k_{qM}[Q],\quad k_{qD}[Q]$$

les expressions de I_q et C obtenues à partir de ce dernier schéma sont :

$$I_q = \frac{k_0\,(k_{fM} + k_{fD} K_e[M])}{k_M + k_D K_e[M] + k_{qM} + k_{qD} K_e[M]},$$

$$C = \frac{k_{qM}[Q] + k_{qD}[Q]\,K_e[M]}{k_M + k_D K_e[M] + k_{qM}[Q] + k_{qD}[Q] K_e[M]},$$

où $K_e = k_{DM}/k_{MD}$.

En admettant, ce qui est hautement probable, que k_M, k_D, k_{qM} et k_{qD} demeurent constants dans l'étroit domaine de concentrations en soluté considéré, cette dernière expression montre que, lorsque la teneur [M] augmente, l'efficacité d'extinction C doit croître ou diminuer, selon que k_{qD}/k_{qM} est supérieur ou inférieur à k_D/k_M.

Comme ce dernier rapport est supérieur ou égal à 1 pour le benzène et ses dérivés alcoylés (7) ainsi que pour le méthyl-1 naphtalène (8), nos résultats indiquent, puisque l'efficacité C croît avec la teneur en soluté, que, au moins pour ces substances, la valeur de la constante k_{qD} est supérieure à celle de k_{qM} : la stabilité de l'excimère vis-à-vis des agents inhibiteurs (O_2, CCl_4) est moins grande que celle du monomère.

L'observation particulière de Bar et Weinreb doit être liée à la complexité des processus qui apparaissent dans le cas de l'anthracène et qui se traduisent, entre autres, par la photoformation de dimères stables; à la lumière de notre discussion, la décroissance de l'efficacité C lorsque [M] augmente pourrait s'expliquer par le fait que D* est moins sensible que M* à l'action de l'oxygène.

En ce qui concerne l'effet de solvant mis en évidence lors des essais avec α-NPO, il doit être attribué à la superposition de deux phénomènes : dans les hydrocarbures saturés, la probabilité de désexcitation par les inhibiteurs est moins élevée ([9]) et la facilité de formation des excimères est plus grande ([8]) que dans les solvants aromatiques.

(*) Séance du 3 mars 1969.

([1]) La partie expérimentale de ce travail a été effectuée au Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg, Département de Physique des Rayonnements et d'Électronique nucléaire. MM. les Professeurs Coche et Laustriat nous ont prodigué aide et encouragements à cette occasion.

([2]) C. Tanielian, *Thèse Se. Phys.*, Strasbourg, 1965.

([3]) V. Bar et A. Weinreb, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1412.

([4]) La technique expérimentale utilisée au cours de ces essais est exposée dans la référence ([2]).

([5]) G. Laustriat, *Thèse Se. Phys.*, Strasbourg, 1960.

([6]) C. L. Braga, M. D. Lumb et J. B. Birks, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1830.

([7]) C. Tanielian, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1315.

([8]) C. Tanielian, Résultats non publiés.

([9]) C. Tanielian, *Proc. Int. Conf. Luminescence*, Budapest, 1966, p. 468.

(*CERCHAR*, B. P. n° 27,
60-*Creil, Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la résistivité électrique à basse température comme critère de pureté du chrome.* Note (*) de M. **Jean Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans cette Note, nous nous sommes proposé de connaître les conditions dans lesquelles la mesure de la résistivité électrique du chrome à la température de l'hydrogène liquide peut être un critère de pureté pour ce métal. Nous avons constaté que l'azote joue un rôle très important sur la résistivité, le carbone un rôle moindre et l'oxygène ne semble pas intervenir.

Dans de nombreux cas, la mesure de la résistivité électrique à basse température permet d'obtenir des indications sur le degré de pureté d'un métal. Nous nous sommes proposé de connaître les conditions dans lesquelles cette technique peut être significative pour le chrome. Nos mesures ont été faites à l'aide d'une méthode souvent employée au laboratoire (4). On évalue le rapport des résistances d'un échantillon à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante.

TABLEAU.

Analyse et rapport de résistivité électrique des chromes étudiés.

Chromes.	Analyse des principales impuretés (teneurs en 10^{-6}).				Rapport de résistivité électrique $R_{H_2} = \frac{\rho_{20,4\,°K}}{\rho_{293\,°K}}$.
Aluminothermique	Al	1100	C	260	$5\,450.10^{-4}$
	Fe	4500	N	350	
	SiO_2	1200	O	800	
	Al_2O_3	2500	S	220	
Électrolytique industriel	Al	1000	C	140	$4\,000.10^{-4}$
	Fe	2000	N	500	
	SiO_2	300	O	1000	
	Al_2O_3	1000	S	100	
Électrolytique pur	Fe	1–4	C	120–140	$45\text{–}140.10^{-4}$
	Ni	0,2–12,6	N	50–80	
	Cu	0,03	O	1800	
	Sb	0,002	Si	0,9	
Van Arkel	Fe	17,6	C	40–100	$36\text{–}120.10^{-4}$
	Ni	0,8	N	30–75	
	Cu	0,09	O	8	
	Sb	2,3	Si	12	
Zone fondue (5) (à partir du chrome Van Arkel)	Fe	9,2	C	30	48.10^{-4}
	Ni	$\leq 0,26$	N	10	
	Cu	0,14	O	1,8	
	Sb	0,025	Si	1,1	

Pour les métaux ductiles, on effectue les mesures sur des fils ou des plaquettes bien recristallisés. Dans le cas du chrome, le laminage ou le tréfilage sont difficiles et même impossibles quand le métal est impur. Pour faire nos mesures, nous avons préparé des échantillons en fondant par haute fréquence des éclats de chrome dans une nacelle de cuivre refroidie sous atmosphère d'argon pur. Lorsque le bâtonnet est formé, nous coupons le chauffage et le refroidissement se fait en quelques secondes depuis la température de fusion jusqu'à la température ambiante. Il se

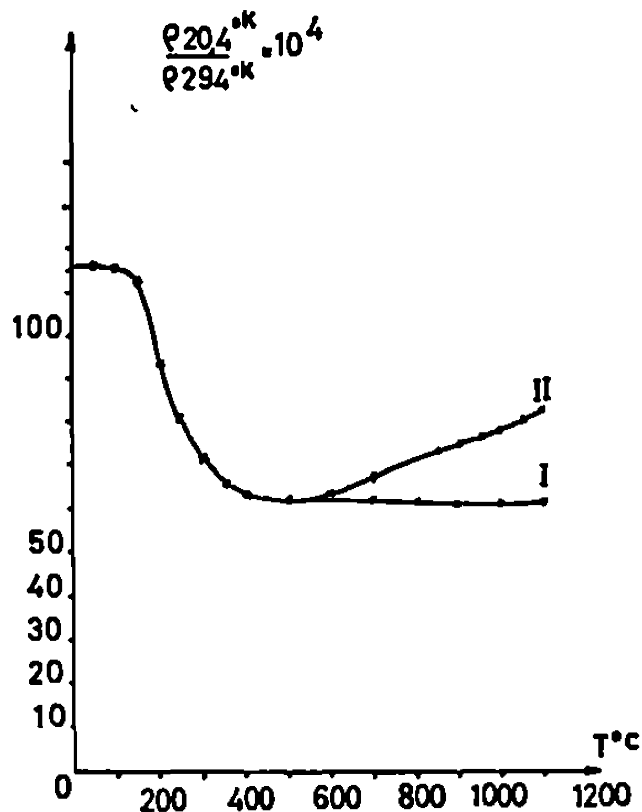


Fig. 1. — Chrome Van Arkel fondu sous argon et trempé dans la nacelle de cuivre refroidie. Évolution de la résistivité électrique du chrome au cours de recuits isochrones de 1 h à des températures croissantes.

I : le recuit est suivi de refroidissement lent;
II : le recuit est suivi d'une trempe à l'air.

produit alors un effet de trempe qui influence la résistivité électrique du métal.

Nous avons étudié l'effet de la trempe qui était à l'origine de la non-reproductibilité des résultats pour un même échantillon.

Nous avons formé un bâtonnet de chrome Van Arkel dont l'analyse est reportée dans le tableau I et nous avons suivi l'évolution du rapport de résistivité au cours de recuits à des températures croissantes sous un vide de 5.10^{-6} torr. Pour chaque température, l'échantillon est recuit 1 h et refroidi lentement dans le four. Nous avons obtenu la courbe I (*fig.* 1). Un second recuit de 1 h est suivi d'une trempe à l'air, on obtient la courbe II (*fig.* 1). Dans les deux cas une durée de recuit supérieure à 1 h n'apporte aucune modification à la valeur de la résistivité, seul le mode de refroidissement intervient.

Lorsque les températures de recuits sont comprises entre 150 et 400°C, on observe une chute de résistivité électrique qui correspond à la précipitation du nitrure de chrome [(2), (3)]. Lorsque la température est supé-

rieure à 400°C, la solubilité de l'azote n'est plus négligeable et cet élément entre de nouveau en solution solide. Si les recuits sont suivis de refroidissement lent, le nitrure reprécipite et les rapports de résistivité sont constants (*fig.* 1, courbe I). Si, à la fin des recuits, on fait un refroidissement plus rapide par trempe à l'air, les rapports de résistivité sont plus grands que précédemment (*fig.* 1, courbe II).

Lorsque la teneur en azote du métal croît, la valeur de la résistivité obtenue après recuit à 400°C s'élève mais d'une manière qui dépend de

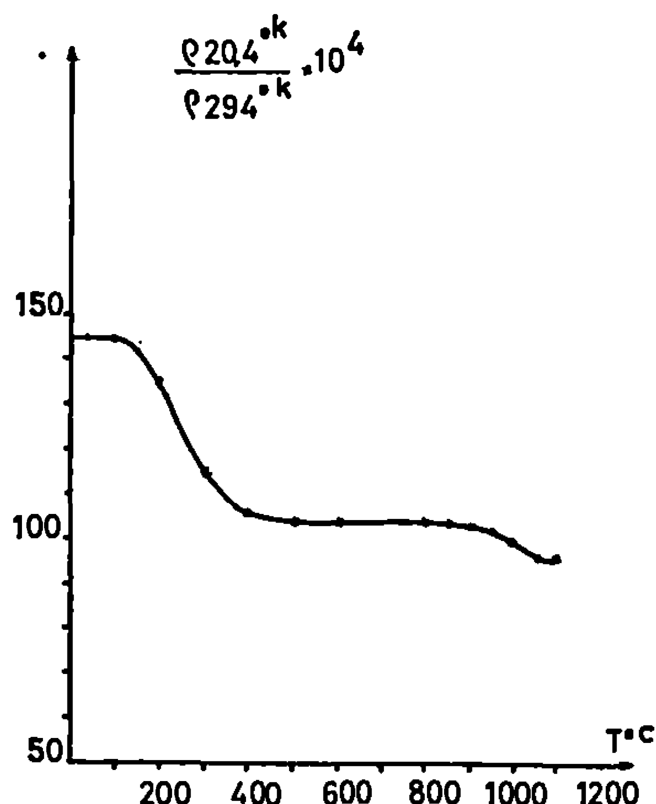


Fig. 2. — Alliage chrome-carbone à 0,06 % fondu et trempé en nacelle de cuivre refroidie Évolution du rapport de résistivité électrique au cours de recuits isochrones de 1 h, suivis de refroidissement lent.

la façon dont s'est effectuée la précipitation. En effet, la dimension et la densité des précipités de nitrure jouent un rôle sur la valeur de la résistivité [2].

Nous avons étudié ensuite l'influence du carbone sur la résistivité électrique du chrome. Pour cela, nous avons préparé, à partir du métal Van Arkel, un alliage chrome-carbone à 0,06 %. Après une trempe en nacelle de cuivre refroidie, nous avons suivi l'évolution du rapport de résistivité de l'alliage au cours de recuits isochrones de 1 h, suivis de refroidissement lent. Les résultats sont présentés sur la figure 2. On observe une première chute de résistivité à 150°C qui correspond à la précipitation du nitrure. Il y a une seconde chute de résistivité entre 950 et 1050°C. Nous n'avons pas observé ce phénomène sur le métal non allié, nous l'attribuerons donc à la précipitation du carbure de chrome.

On voit que malgré la forte teneur en carbone, la résistivité électrique du chrome est peu modifiée : cet élément a beaucoup moins d'influence que l'azote. La précipitation du carbure se fait à une température nettement plus élevée que celle du nitrure.

Ces résultats montrent donc que l'effet de trempe observé après la fusion du chrome en nacelle de cuivre refroidie est dû principalement à la présence d'azote en solution solide.

Nous avons ensuite mesuré la résistivité électrique de chromes de différentes puretés. Comme l'effet de trempe en nacelle métallique refroidie est très irrégulier, nous l'avons éliminé par un recuit de 1 h à 400°C. L'analyse des métaux étudiés ainsi que les rapports de résistivité mesurés sont reportés dans le tableau.

Les valeurs obtenues pour le chrome aluminothermique et pour le chrome électrolytique industriel sont élevées, la présence de fer ([4]) d'aluminium et d'azote augmente le rapport de résistivité électrique. Les valeurs mesurées sur les métaux purs sont du même ordre de grandeur et beaucoup moins élevées que les précédentes. Les teneurs en impuretés métalliques de ces chromes sont faibles, cependant, on dose 1800.10^{-6} d'oxygène dans le chrome électrolytique pur et seulement 8 et 1,8 dans les chromes Van Arkel et de zone fondue. L'oxygène a donc peu d'effet sur la résistivité électrique du chrome. On remarque que pour un même métal les résultats varient suivant les échantillons, ce qui peut être attribué à des différences de pureté locales.

En conclusion, la mesure de la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide permet de classer des échantillons de chrome de puretés très différentes. La comparaison des valeurs obtenues pour des métaux purs sera moins significative, l'effet des impuretés variant suivant leur nature. Le carbone et l'oxygène ont peu d'influence sur la résistivité électrique. Ce critère permet de suivre la purification d'un métal, la nature des impuretés restant la même pour l'ensemble des mesures.

(*) Séance du 3 mars 1969.

([1]) M. CARON, *Pub. scient. et techn. Min. Air*, n° 328.
([2]) C. W. WEAVER, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1151.
([3]) M. J. KLEIN et A. H. CLAUER, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, n° 9, 1965, p. 1771.
([4]) G. DE VRIÈS, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 438.
([5]) J. BIGOT, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 61.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Chromatographie en phase gazeuse à température programmée avec plusieurs fours indépendants.* Note (*) de MM. **Michel Fatscher** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Marcel Prettre.

La nouvelle méthode de chromatographie en phase gazeuse consiste à chauffer la colonne avec plusieurs fours indépendants placés successivement le long de celle-ci. Elle permet ainsi une meilleure séparation et une plus grande souplesse que la chromatographie à température programmée, grâce à deux paramètres supplémentaires qui sont pour chaque four l'instant du démarrage du chauffage et la puissance électrique consommée.

En chromatographie à température programmée, la température est identique en tout point de la colonne, et cela présente un inconvénient majeur. En effet, au début de la montée en température, lorsque la tempé-

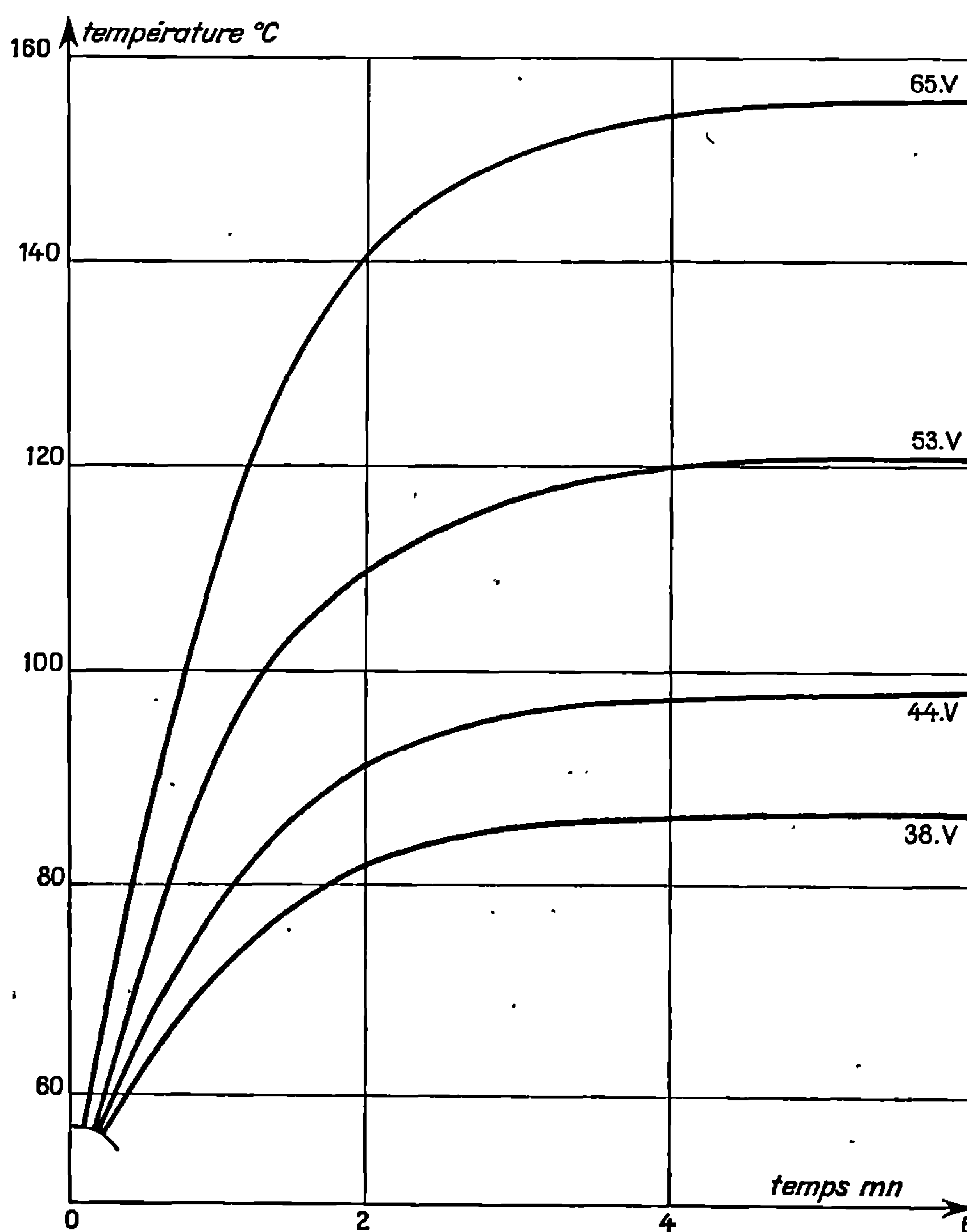


Fig. 1.

rature est suffisamment basse pour permettre une bonne séparation des solutés les plus volatils, la vitesse de l'élution des solutés les moins volatils est très lente, et cela provoque un accroissement du temps de rétention

de ces derniers solutés. Pour remédier à cet inconvénient, nous proposons une méthode utilisant une colonne munie de plusieurs fours placés de façon successive et alimentés électriquement de façon indépendante. Dans cette étude, nous avons employé quatre fours identiques dont la résistance est égale à 51,7 Ω, recouvrant chacun un quart de la colonne. La loi de la

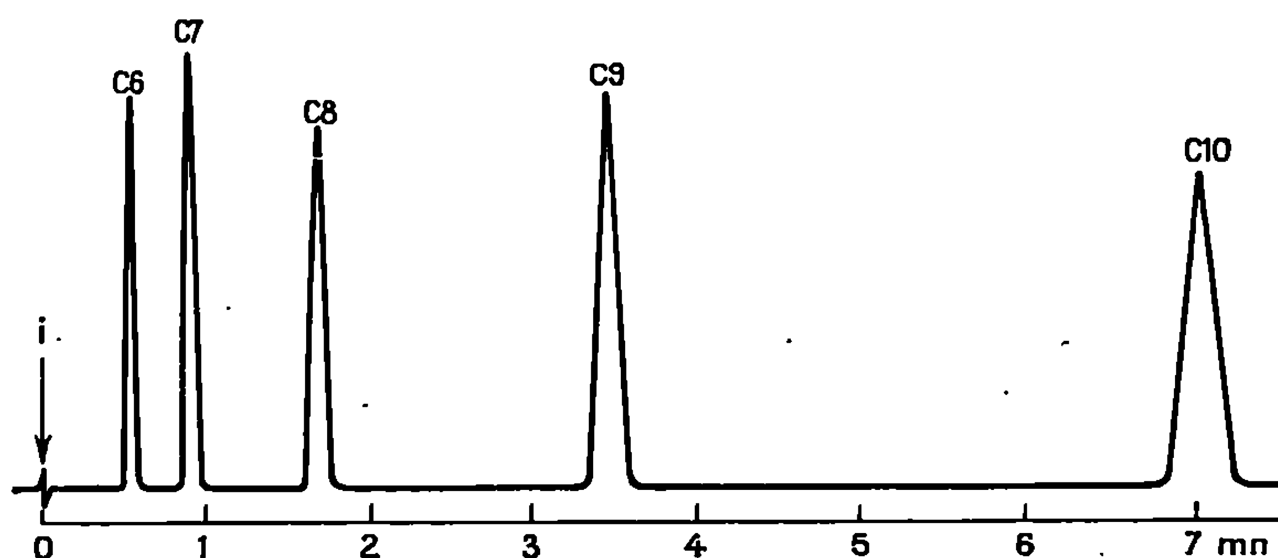


Fig. 2.

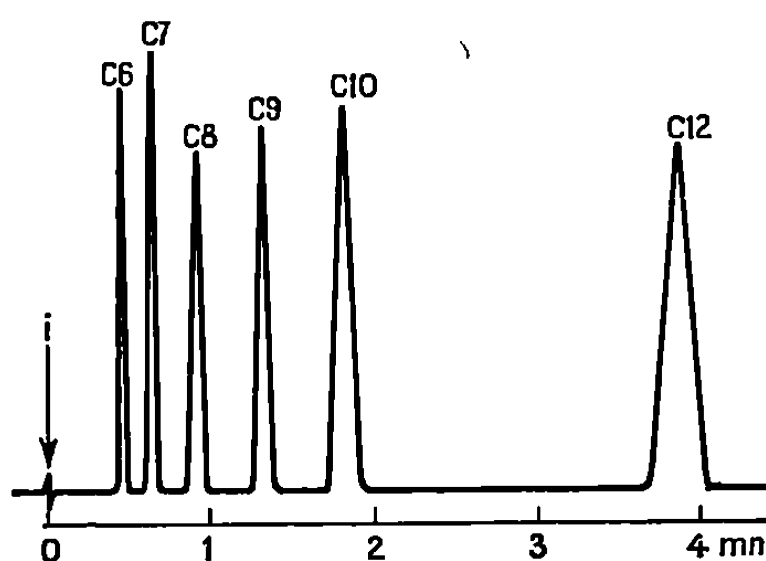


Fig. 3.

montée de la température de chaque four en fonction du temps est représentée sur la figure 1, pour différentes valeurs de la tension électrique appliquée.

Conditions opératoires générales.

Chromatographie : « Microtek » type 2500 R avec ionisation flamme.
Colonne : longueur, 2,10 m; diamètre intérieur : 2,38 mm;
matière : acier inoxydable.
Phase stationnaire : 3,1 g.
Support : chromport 3 X « Microtek », 60/80 mesh.
Liquide stationnaire : 5 % caoutchouc silicone S. E. 30.
Gaz vecteur : hélium : débit, 70 cm^3/mn;
pression entrée : 1,84 atm; pression sortie : 1 atm.
Quantité injectée : 0,5 μl.

Le chromatogramme (*fig.* 2) représente l'élution des alcanes normaux compris entre l'hexane et le décane, réalisée à la température de 45°C.

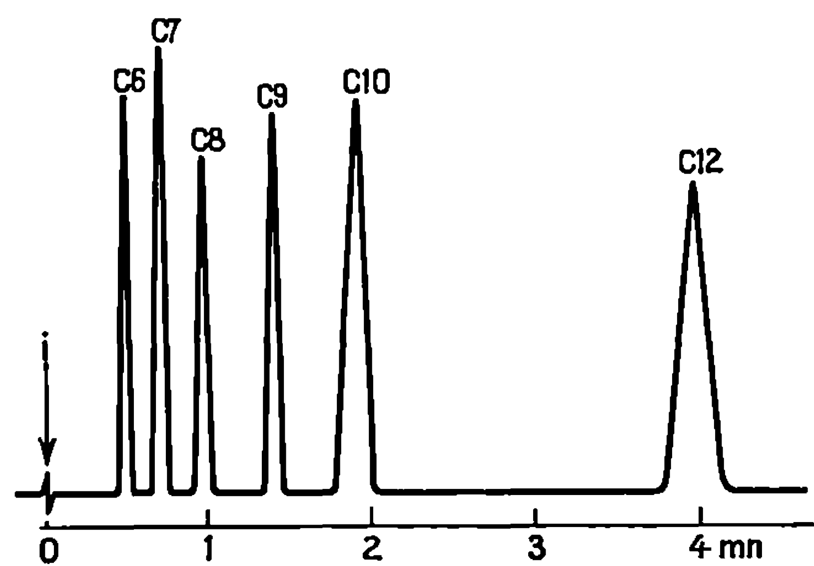


Fig. 4.

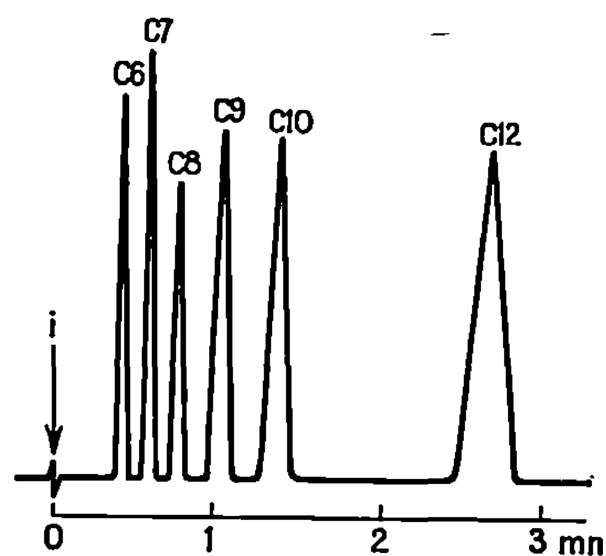


Fig. 5.

Dans le tableau suivant, la valeur du temps de rétention du *n*-dodécane a été calculée en utilisant la loi des indices de rétention.

Temps de rétention en chromatographie à 45°C.

Alcanes	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 12
T_r(s)	34	55,5	101,8	207,9	427,5	1772

Le chromatogramme (*fig.* 3) a été réalisé à température programmée en faisant démarrer simultanément les quatre chauffages au moment de l'injection, avec une tension d'alimentation égale à 38 V pour chacun d'eux, et une température de départ égale à 45°C.

Temps de rétention de la chromatographie à température programmée.

Alcanes	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 12
T_r(s)	29,6	42,3	58,5	84,1	115	238

Le chromatogramme (*fig.* 4) a été réalisé en chauffant successivement les différentes parties de la colonne, selon le programme suivant, la température de la colonne au temps initial étant égale à 45°C.

Programme des opérations et temps de rétention (fig. 4).

Temps (s)........	0	8	12	20	28	
Opérations.......	Q1 = 38 V	Q2 = 38 V	Injection	Q3 = 38 V	Q4 = 38 V	
Alcanes..........	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 12
T_r(s)............	27,4	39,2	55	78,4	108,7	231

Le chromatogramme (*fig.* 5) a été réalisé avec un nouveau programme qui diffère du précédent par les temps de démarrage du chauffage des fours et leur tension. Au temps initial, la température de la colonne est égale à 45°C.

Programme des opérations et temps de rétention (fig. 5).

Temps (s)........	0	8	12	16	22	
Opérations.......	Q1 = 38 V	Q2 = 44 V	Injection	Q3 = 53 V	Q4 = 65 V	
Alcanes..........	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 12
T_r(s)............	25,3	34	45,3	61,9	82,4	157,5

Ainsi, cette méthode offre une plus grande souplesse que la chromatographie à température programmée, puisqu'elle permet de choisir pour chaque four l'instant de démarrage du chauffage et la puissance électrique consommée.

(*) Séance du 10 février 1969.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Alger, Algérie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparée de la solubilité de la magnésie et de l'oxyde ferrique dans la zircone cubique.* Note (*) de M. **Serge Ferrier**, Mlle **Monique Therasse** et M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que la zircone coprécipitée avec l'oxyde ferrique conduit par chauffage à une solution solide cubique pure stable à une température supérieure à 1900°C ou à une solution solide cubique métastable à des températures comprises entre 700 et 800°. La solubilité de l'oxyde ferrique dans cette dernière phase diminue lorsque la température s'élève; les auteurs la comparent à la solubilité dans la zircone cubique stable à haute température et rapprochent ces résultats de ceux qui ont été obtenus au cours de l'étude du système zircone-magnésie.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la solubilité de la magnésie dans la zircone cubique stable à haute température est inférieure à sa solubilité dans la zircone cubique métastable obtenue à basse température. Nous avons montré, en outre, que cette dernière solubilité diminue quand la température s'élève.

Nous avons cherché à établir si les phénomènes précédents présentent un caractère de généralité. Dans ce but, nous avons étudié les solutions solides cubiques formées par l'oxyde ferrique et la zircone et comparé les résultats à ceux qui avaient été obtenus avec le système zircone-magnésie.

Nous avons formé les solutions solides d'oxyde ferrique et de zircone à partir de coprécipités d'oxydes hydratés amorphes obtenus en utilisant une technique décrite par Stocker et Collongues ([2]).

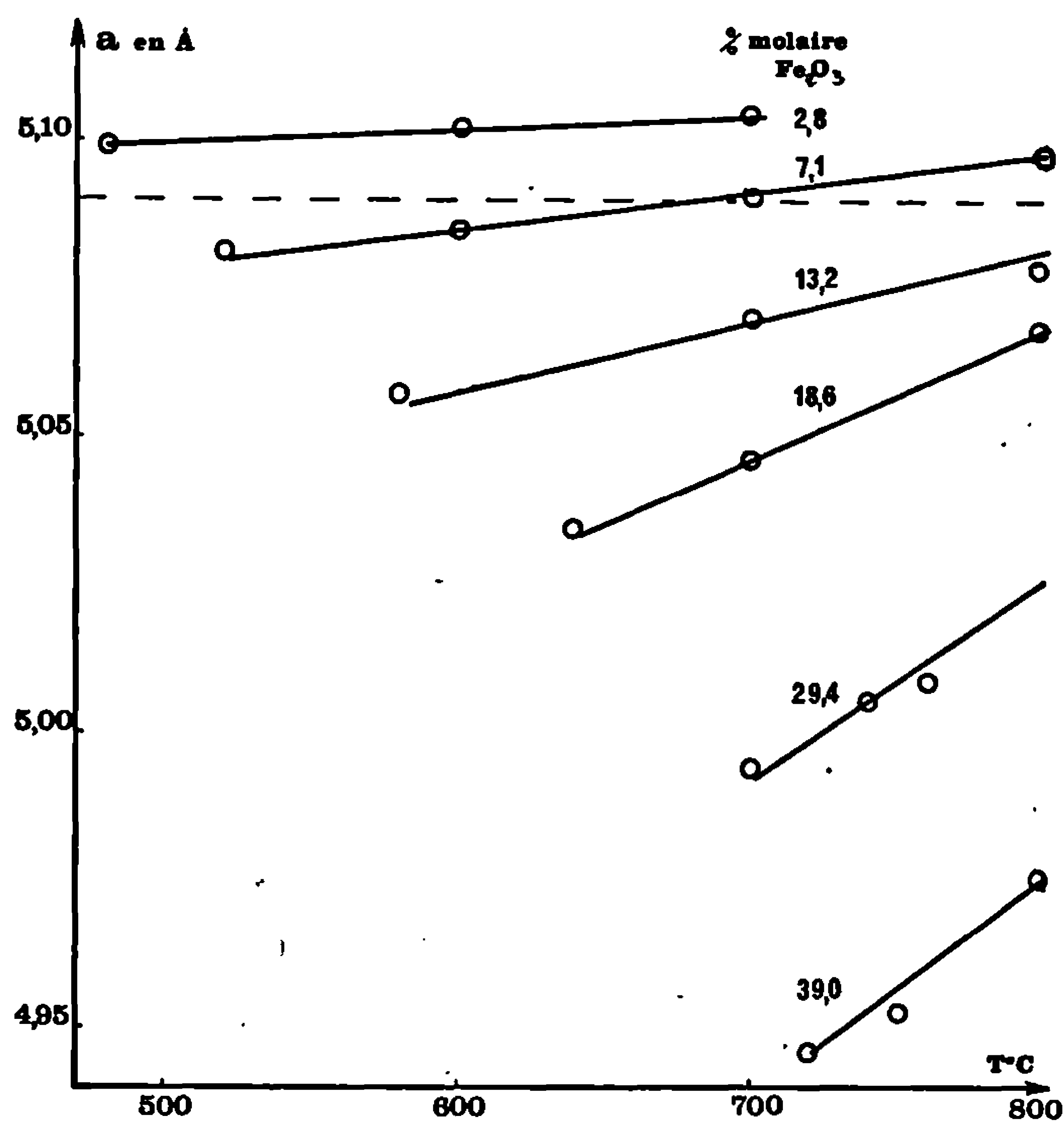
Nous avons contrôlé la composition de nos préparations après dissolution des échantillons dans l'acide chlorhydrique : le fer a été dosé par colorimétrie à l'aide de l'orthophénanthroline ([3]) et le zirconium par absorption atomique en milieu fluorhydrique.

On sait que le chauffage des coprécipités amorphes de zircone et d'oxyde métallique provoque, en général, leur cristallisation sous forme d'une solution solide cubique métastable. Nous avons déterminé par analyse thermique différentielle la température de formation des solutions solides cubiques de zircone et d'oxyde ferrique et nous avons vérifié que cette température augmente de 380 à 700°C lorsque la teneur en oxyde ferrique passe de 0 à 39 % en moles. Au-delà de cette proportion, la température de cristallisation de la phase cubique ne varie plus et l'oxyde ferrique en excès apparaît sous sa forme rhomboédrique.

Nous avons déterminé les paramètres cristallographiques des phases cubiques métastables de différentes compositions lorsqu'elles ont été portées

à des températures comprises entre leur température de formation et leur température de décomposition en phase quadratique et oxyde ferrique (aux environs de 800°C). Les résultats ont été portés sur la figure.

On constate tout d'abord que le paramètre *a* des solutions solides à leur température de formation décroît lorsque la teneur des coprécipités en



Variation du paramètre *a*
des solutions solides métastables d'oxyde ferrique et de zircone
en fonction de la température.

– – – Paramètre de la solution solide cubique saturée en oxyde ferrique à 2 000° et trempée ($a = 5{,}09_0$ Å).

oxyde ferrique augmente : cette observation est compatible avec la différence qui existe entre les rayons des ions Fe^{3+} et Zr^{4+} ($r_{Fe^{3+}} = 0{,}67$ Å, $r_{Zr^{4+}} = 0{,}80$ Å).

On voit, en outre, que le paramètre cristallographique de chaque solution solide augmente linéairement en fonction de la température et que, d'une façon générale, la pente des droites augmente avec la teneur en oxyde ferrique. Ces variations sont beaucoup plus importantes que celles que nous avions obtenues dans le cas du système zircone-magnésie : elles peuvent en effet atteindre 0,04 Å alors qu'elles étaient de l'ordre de 0,01 Å dans le système précédent.

L'étude des solutions solides de magnésie dans la zircone nous avait montré, par ailleurs, que cette solubilité est plus élevée dans la phase cubique métastable que dans la phase cubique stable à haute température. Afin de vérifier si cette observation reste valable dans le cas du système zircone-oxyde ferrique, nous avons été amenés à déterminer la solubilité à haute température de l'oxyde ferrique dans la zircone cubique stable. Cette détermination se heurte à deux difficultés : la première réside dans la valeur élevée (environ 1900°) du point eutectoïde relatif à la solution solide d'oxyde ferrique dans la zircone cubique, ce qui conduit à la nécessité d'une trempe énergique pour conserver la solution solide cubique à la température ordinaire; la deuxième est due à l'importante tension de vapeur de l'oxyde ferrique aux températures voisines de 2 000°C.

Nous avons évité les inconvénients liés à la volatilisation de l'oxyde ferrique à haute température en traitant des échantillons dont la teneur initiale en oxyde ferrique correspondait à un excès par rapport à la composition de la solution solide saturée à haute température. Nous avons ainsi constaté que des teneurs initiales en oxyde ferrique comprises entre 19 et 48 % en moles conduisaient après traitement à haute température à la même solution solide.

Par ailleurs, la détermination des paramètres des solutions solides cubiques saturées a été effectuée par deux méthodes (*) : nous avons, d'une part, utilisé une chambre de diffraction des rayons X à haute température pouvant atteindre 2 000°C. Cette technique conduit à une valeur du paramètre de la solution solide saturée à 2 000°C égal à $5{,}21_3 \pm 0{,}005$ Å. D'autre part, un échantillon fondu au four solaire et trempé énergiquement à l'eau a donné un paramètre $a = 5{,}09_0 \pm 0{,}005$ Å à température ordinaire et $a = 5{,}21_5 \pm 0{,}005$ Å à 2 000°C. Nous avons vérifié que la différence de paramètre entre la température ambiante et 2 000°C était compatible avec les données relatives à la dilatation des solutions solides cubiques de zircone [4].

Ce résultat montre que, d'une façon générale, le paramètre a des solutions solides cubiques métastables les plus riches en oxyde ferrique ($a = 4{,}930$ Å) est très inférieur à celui des solutions solides cubiques saturées de ce même oxyde à 2 000°C et trempées. On peut en déduire que la solubilité de l'oxyde ferrique est nettement plus élevée dans la zircone cubique métastable que dans la zircone cubique stable. Ceci rejoint la constatation faite dans le cas du système zircone-magnésie [1].

Cependant, la variation, en fonction de la température du paramètre a des solutions solides cubiques métastables d'oxyde ferrique dans la zircone, ne se présente pas sous forme d'un ensemble de droites parallèles comme cela était le cas pour le système zircone-magnésie. Cette observation ne nous paraît pas devoir modifier l'interprétation du phénomène que nous

avions donnée en étudiant ce dernier cas ([1]), interprétation qui fait intervenir les phénomènes prémonitoires qui précèdent certaines transformations allotropiques ([5]).

(*) Séance du 10 février 1969.

([1]) M. THERASSE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 495.
([2]) J. STOCKER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
([3]) G. CHARLOT, *Les méthodes de la Chimie analytique. Analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1966, 5e éd., p. 431.
([4]) L. LECRIVAIN, *Rev. Hautes Temper. et Réfract.*, 3, 1966, p. 27.
([5]) A. R. UBBELHODE, *Proc. of the 4th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids*, Amsterdam, 1960; Elsevier Publishing Company, 1961, p. 249.

(*) Ces mesures ont été effectuées au laboratoire des Ultra-Réfractaires de Montlouis.

(*Faculté des Sciences de Toulouse,*
Département de Chimie inorganique,
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une méthode de détermination directe des pressions d'oxygène d'équilibre d'oxydes à 600°C. Application au système molybdène-oxygène.* Note (*) de MM. **Henri Le Brusq**, **Jean-Jacques Oehlig** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination de pressions d'oxygène à 600°C par mesure de la résistance électrique de Cr_2O_3 dans un système statique, permet de délimiter les domaines de stabilité des oxydes de Mo, α, β, γ et δ.

La réalisation continue d'atmosphères gazeuses oxydantes ou réductrices possédant une pression partielle d'oxygène connue comprise entre 1 et 10^{-16} bar à 1000°C a été mis au point au laboratoire [(1), (2), (3)]. Ce générateur utilise les propriétés semi-conductrices des oxydes de cobalt ou de niobium à 1000°C. De ce fait, ses indications doivent subir une correction dans le cas de gaz réducteurs (P_{O_2} inférieures à 10^{-6} bar, soit 1 v. p. m.) portés à la sortie de l'appareil à une température différente de 1000°C. La pression d'oxygène provient de la dissociation thermique de mélanges oxydo-réducteurs (H_2-H_2O ou CO-CO_2) : la pression d'oxygène à T°C est déduite de celle mesurée à 1000°C par calcul thermodynamique.

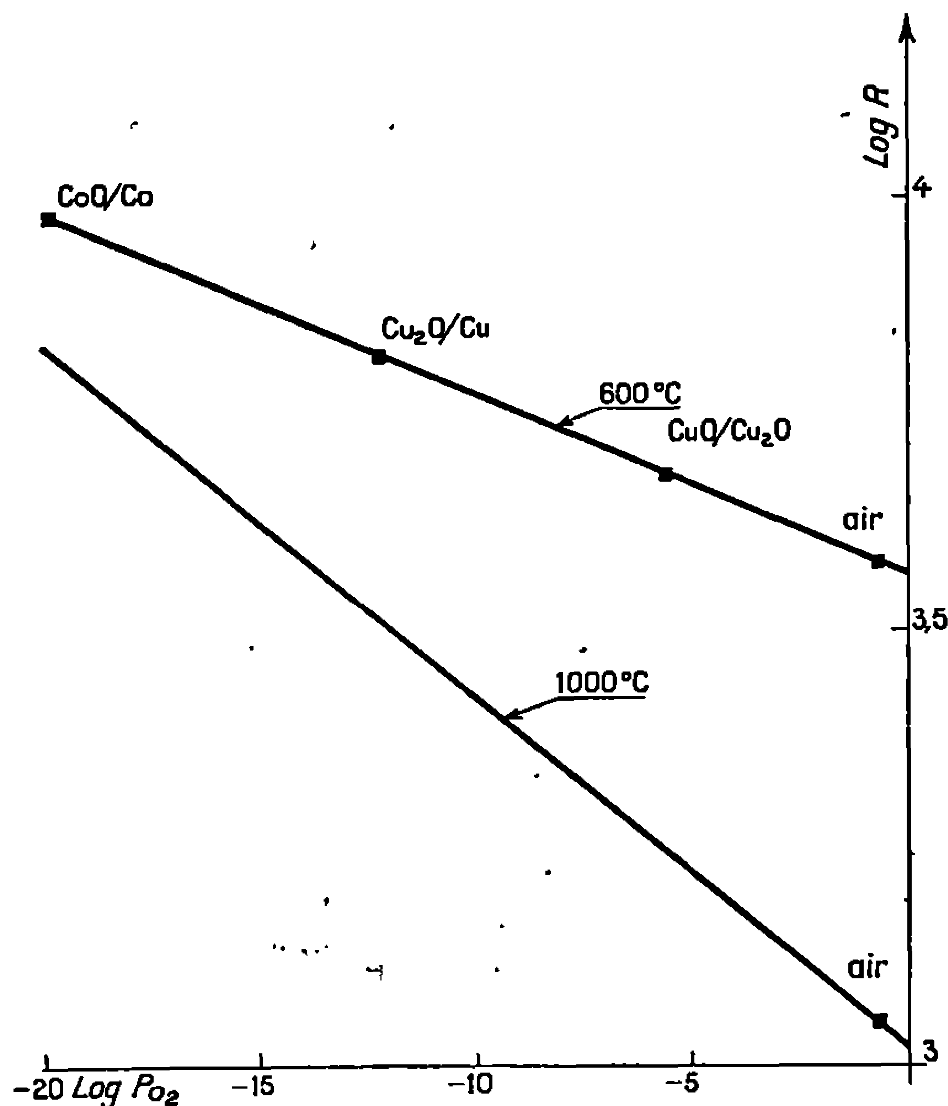
Cependant au-dessous de 700°C, les équilibres ne sont pas atteints par simple circulation des gaz dans un four et il existe un domaine de pressions d'oxygène pratiquement irréalisables en dynamique. Ce domaine se situe à 600° entre 10^{-6} et 10^{-16} bar. En effet, à cette température, 10^{-6} bar correspond à un gaz neutre (N_2 ou gaz rare) contenant 1 v. p. m. d'oxygène, tandis que 10^{-16} bar correspond à un mélange N_2, H_2/H_2O contenant 1 v. p. m. en H_2 (rapport $H_2O/H_2 = 10^4$).

Pour étudier les pressions d'oxygène comprises à 600°C dans cet intervalle, nous avons eu recours à une mesure directe dans un système statique en utilisant les propriétés semi-conductices de l'oxyde de chrome.

Le système statique mis au point se compose essentiellement d'un tube vertical étanche en vicor, la partie inférieure maintenue à 600°C renferme la sonde à oxyde de chrome, un couple thermoélectrique et les oxydes, la partie supérieure froide est munie d'un dispositif magnétique étanche d'introduction des oxydes.

Toutes les manipulations sont effectuées après purge de l'appareil au CO_2 ; ce gaz présente l'avantage de ne pas donner lieu à un changement de volume lorsqu'il apparaît des traces de réducteur (CO) au contact du couple d'oxydes tout en constituant une atmosphère oxydo-réductrice efficace.

Les variations isothermes de la résistance de l'oxyde de chrome semi-conducteur du type p en fonction de la pression partielle d'oxygène sont des droites d'équation $\log R/R_0 = -K \log p_{O_2}$ avec R_0 résistance de l'oxyde pour $p_{O_2} = 1$ bar et K variable avec la température.



Variations isothermes de la résistance électrique de Cr_2O_3 en fonction de la pression partielle d'oxygène.

— L'isotherme 600°C est déterminé en système statique;

— L'isotherme 1000°C est déterminé en dynamique.

K dans l'intervalle 800-1000°C = 0,04;

K 600°C = 0,02.

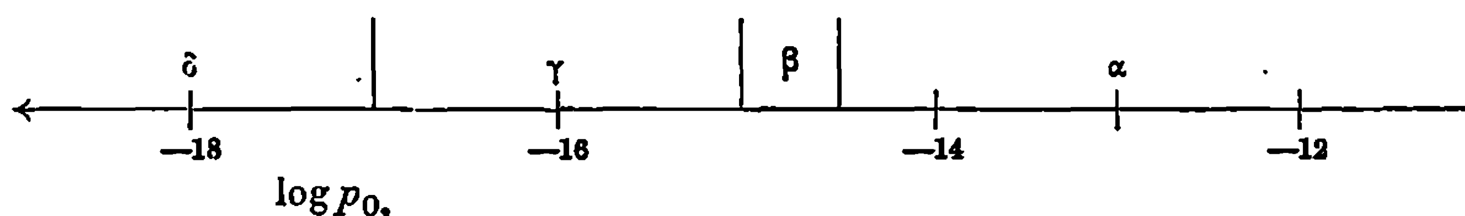
L'étalonnage de la sonde à 600°C est effectué en utilisant les couples suivants : CuO/Cu_2O, Cu_2O/Cu, CoO/Co_3O_4, CoO/Co, oxydes de tungstène α/β, β/γ, γ/δ [(4) et (5)].

Nous avons utilisé ce système statique pour délimiter à 600°C les domaines de stabilité des oxydes de Mo, α, β, γ, δ dans l'échelle des pressions d'oxygène.

En effet, la réduction progressive de l'oxyde α (MoO_3) montre que l'on passe directement de α à l'oxyde δ (MoO_2). Les oxydes intermédiaires β, γ, ne peuvent être préparés que par tubes scellés à partir de mélanges en proportions calculées d'oxydes α et δ (6).

L'introduction dans l'appareil des couples d'oxydes de molybdène α et β (MoO_3 et $MoO_{2,89}$), β et γ ($MoO_{2,89}$ et $MoO_{2,75}$), γ et δ ($MoO_{2,75}$ et MoO_2) permet de déterminer les pressions d'oxygène d'équilibre correspondant à ces couples d'oxydes.

TABLEAU.



Détermination des pressions partielles d'oxygène d'équilibre à 600°C *pour le système* Mo-O.

Équilibre.........	$\alpha \rightleftharpoons \beta$.	$\beta \rightleftharpoons \gamma$.	$\gamma \rightleftharpoons \delta$.
Pression O_2 d'équilibre.........	$10^{-14,5}$	10^{-15}	10^{-17}

Les résultats représentés sur le tableau montrent en particulier que le domaine de l'oxyde β ($MoO_{2,80}$) est très étroit comme l'est celui de l'oxyde β du tungstène [(4) et (5)].

Il n'a pas été possible de poursuivre cette étude à d'autres températures car dès 500°C les équilibres sont trop lents à se réaliser et à partir de 700°C la sublimation des oxydes de molybdène perturbent la mesure de la pression d'oxygène en polluant la sonde à oxyde de chrome.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) J.-P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.
(2) H. Le Brusq, J. J. Oehlig, J.-P. Delmaire et A. Duquesnoy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.
(3) J. J. Oehlig, H. Le Brusq et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1774.
(4) C. Choain-Maurin et F. Marion, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4700.
(5) C. Choain-Maurin et F. Marion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3258.
(6) Kihlborg, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 954.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,* 80-*Amiens, Somme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les monogallates lanthanidiques* $LnGaO_3$. Note (*) de MM. **Guy Sallavuard**, **Gyorgy Szabo** et **René-A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

En pyrolysant des complexes citriques mixtes de gallium et d'éléments lanthanidiques (yttrium compris), les auteurs ont préparé les monogallates correspondants. Outre les formes pérovskites et grenats déjà connues pour ces composés, les auteurs ont mis en évidence, pour les gallates de lanthanides légers (La, Pr, Nd, Sm, Eu) des formes hexagonales de basse température. Les paramètres de ces dernières ont été déterminés à partir des diagrammes de poudre.

Généralement obtenus par réaction directe du sesquioxyde de gallium sur celui de la terre rare, à des températures de 1200-1300°C [([1]) à ([4])] les monogallates lanthanidiques $LnGaO_3$ se présentent sous forme de pérovskites à déformation orthorhombique. Certaines de ces structures ont fait l'objet d'études particulières, le gallate de néodyme par exemple ([4]). Notons enfin que certains auteurs ([5]) ont obtenu ces monogallates par décomposition des grenats correspondants, à température et pression élevées, en phase liquide.

Mettant à profit la pyrolyse de complexes citriques mixtes que deux d'entre nous avaient appliquée à la préparation des aluminates ([6]) et des manganites ([7]) de terres rares (et d'yttrium), nous avons pu synthétiser, à des températures relativement basses, un certain nombre de gallates $LnGaO_3$ et mettre en particulier en évidence, pour certains d'entre eux, des formes hexagonales non encore signalées. Les complexes citriques mixtes, contenant, en proportions égales, les deux cations Ln^{3+} et Ga^{3+} s'obtiennent facilement par évaporation d'une solution ammoniacale de citrate de gallium et de citrate de terre rare mélangés en quantités équimoléculaires.

La pyrolyse de tels citrates mixtes, suivie à la thermobalance (150°/h) se traduit par une décomposition rapide conduisant à un oxycarbonate dont le domaine de stabilité s'étend de 650°C environ à 750-780°C.

TABLEAU I.

Analyse thermique différentielle.

	Gallate de								
	La.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.	Dy.	Y.	Yb.
1er pic (°C)	750	760	750	775	760	780	775	765	780
2e » »	920	930	920	945	900	910	875	–	–

De façon très analogue à ce que l'on observe dans le cas de la formation des aluminates et manganites lanthanidiques, c'est au moment où l'oxy-

carbonate se décompose, en libérant CO_2, que se produit la cristallisation du résidu de pyrolyse (jusque-là amorphe) et que l'on obtient la forme cristalline de $LnGaO_3$ stable à cette température. Mais cette forme, de « basse température » peut se transformer à son tour, par chauffage, en une forme plus stable, ou bien, dans le cas des lanthanides lourds, subir une décomposition. L'analyse thermique différentielle (tableau I) effectuée sur des résidus de pyrolyse obtenus à 650°C indique alors la température de cristallisation (1er pic) et celle de la transformation ou de la décomposition (2e pic) pour la série de gallates que nous avons étudiés.

TABLEAU II.

Distances interréticulaires des gallates hexagonaux.
Chambre Debye-Scherrer; CrK_α; $\lambda = 2{,}2909$ Å.

Gallate de...		Pr. d (Å)		Nd. d (Å)		Sm. d (Å)		Eu. d (Å)	
h k l.	I.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
0 0 2.....	m	5,35	5,35	5,35	5,36	5,35	5,35	5,34	5,34
1 0 0.....	m	3,366	3,372	3,349	3,350	3,304	3,311	3,304	3,311
1 0 1.....	m	3,216	3,217	3,189	3,198	3,157	3,165	3,163	3,163
1 0 2.....	F	2,847	2,854	2,838	2,841	2,813	2,817	2,814	2,815
0 0 4.....	m	2,679	2,678	2,680	2,682	2,675	2,676	2,675	2,675
1 0 4.....	m	2,097	2,097	2,092	2,094	2,081	2,082	2,080	2,080
1 1 0.....	m	1,946	1,947	1,934	1,934	1,912	1,913	1,911	1,911
1 1 2.....	m	1,829	1,830	1,819	1,820	1,800	1,801	1,801	1,800
2 0 0.....	f	1,686	1,686	1,676	1,675	1,655	1,656	1,654	1,655
2 0 2.....	f	1,607	1,608	1,598	1,599	1,582	1,582	1,581	1,582
1 0 6.....	f	1,577	1,577	1,578	1,578	1,572	1,571	1,570	1,569
1 1 4.....	f	–	–	1,569	1,569	1,556	1,556	1,555	1,555
2 0 4.....	m	1,427	1,427	1,421	1,421	1,409	1,408	1,408	1,408
2 1 0.....	f	1,275	1,275	1,267	1,266	1,252	1,252	1,252	1,251
2 1 2.....	f	1,240	1,240	1,233	1,232	1,219	1,219	1,219	1,218

C'est par analyse radiocristallographique que nous avons pu caractériser les phases cristallisées de ces gallates et suivre leur évolution. Il faut essentiellement distinguer deux catégories : les gallates de lanthanides dont le rayon ionique est supérieur ou égal à celui de l'europium, ceux des lanthanides à plus faible rayon ionique.

1. Gallates des lanthanides légers (La, Pr, Nd, Sm, Eu). — En effectuant la pyrolyse des citrates mixtes à la vitesse de 600°/h jusqu'aux températures finales respectivement de 900 (Pr), 890 (Nd), 920 (Sm) et 880° (Eu), on obtient, pour ces quatre gallates, une *phase hexagonale* dans un état de cristallisation suffisant pour permettre l'indexation des diagrammes de poudre (tableau II).

Ces phases hexagonales rappellent celles des aluminates correspondants [(6), (8)]. Elles se transforment ensuite, aux températures indiquées par le deuxième pic d'analyse thermique différentielle (tableau I), soit en phase pérovskite à déformation orthorhombique (gallates de Pr et Nd), soit en un mélange d'une phase grenat et du composé $Ln_4Ga_2O_9$ (gallates de Sm et Eu) selon la réaction



$$7\,LnGaO_3 \rightarrow Ln_4Ga_2O_9 + Ln_3Ga_5O_{12}\ \text{(grenat)}.$$

Il existe également une forme hexagonale pour le gallate de lanthane, mais cette forme est tellement peu stable que nous n'avons pas réussi à l'obtenir pure; elle était toujours souillée du composé $La_4Ga_2O_9$ et de la phase pérovskite. En préparant alors deux solutions solides $La_{1-x}Pr_xGaO_3$ pour lesquelles x était respectivement égal à 0,1 et 0,5, il nous a été possible d'obtenir des raies mieux caractérisées et plus faciles à repérer sur les diagrammes X et de déterminer ainsi les paramètres des phases hexagonales (tableau III).

TABLEAU III.

Paramètres des systèmes $La_{1-x}Pr_xGaO_3$.

	$PrGaO_3$.	$La_{0,5}Pr_{0,5}GaO_3$.	$La_{0,9}Pr_{0,1}GaO_3$.	$LaGaO_3$.
a (Å)	3,893	4,083	4,109	4,138
c (Å)	10,70	10,39	10,38	10,42
$\frac{c}{a}$	2,75	2,54	2,53	2,52
V (Å³)	70,22	75,10	76,22	77,41

Pour l'ensemble du groupe des gallates de lanthanides légers, nous avons rassemblé, sur le tableau IV les valeurs des paramètres que nous affectons aux phases hexagonales.

TABLEAU IV.

Paramètres des phases hexagonales.

Paramètres.	$LaGaO_3$.	$PrGaO_3$.	$NdGaO_3$.	$SmGaO_3$.	$EuGaO_3$.
$(a \pm 0{,}005)$ Å	4,138	3,893	3,870	3,825	3,823
$(c \pm 0{,}02\ )$ Å	10,42	10,70	10,72	10,71	10,70
$\frac{c}{a}$	2,52	2,75	2,77	2,80	2,80

2. GALLATES DES LANTHANIDES LOURDS (Gd, Dy, Y, Yb). — La pyrolyse des citrates mixtes, effectuée à 600°/h, laisse dans ce cas un résidu qui, au moment de sa cristallisation (1er pic, tableau I) apparaît comme une solution solide de grenat $Ln_3(GaLn)(GaO_4)_3$. Il subit ensuite une décomposition, s'étalant sur un domaine de température (2e pic, aplati ou peu visible, tableau I) et conduisant à une solution solide appauvrie

en terre rare, à côté de Ln_3GaO_6 (cas de Gd, Dy et Y) et du sesquioxyde Yb_2O_3 (cas de Yb).

(*) Séance du 3 mars 1969.
(1) T. Moeller et G. L. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6060.
(2) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1219.
(3) S. H. Schneider, R. S. Roth et J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 65 A, 1961, p. 345.
(4) H. Brusset, H. Gillier-Pandraud et J. L. Berdot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1206 et 2886.
(5) M. Marezio, J. P. Remeika et P. D. Dernier, *Mater. Res. Bull.*, 1, 1966, p. 257.
(6) G. Szaro et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1816.
(7) G. Szabo et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 513.
(8) F. Bertaut et J. Mareschal, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 867.

(*Chaire de Chimie minérale*
de la Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux combinaisons réticulaires de formule* $K_8H_2(AsO_4)_2V_2O_7$ *et* $K_8H_2(PO_4)_2V_2O_7$. Note (*) de MM. **Gérard Brun** et **Bernard Peltriaux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'évaporation de solutions aqueuses des sels, pyrovanadate de potassium $K_4V_2O_7$ et orthoarséniate ou orthophosphate de potassium, K_2HAsO_4 ou K_2HPO_4, conduit à la formation des deux solides $K_8H_2(AsO_4)_2V_2O_7$ et $K_8H_2(PO_4)_2V_2O_7$. Ceux-ci sont caractérisés par radiocristallographie et spectroscopie infrarouge.

Les combinaisons réticulaires de formule $K_8H_2(XO_4)X_2O_7$ ont déjà été mises en évidence pour les groupements PO_4, AsO_4 et P_2O_7, As_2O_7 [(1), (2), (3)]. Dans ces dernier groupements de type pyro l'assemblage structural est de la forme $O_3X—O—XO_3$ que l'on retrouve dans les

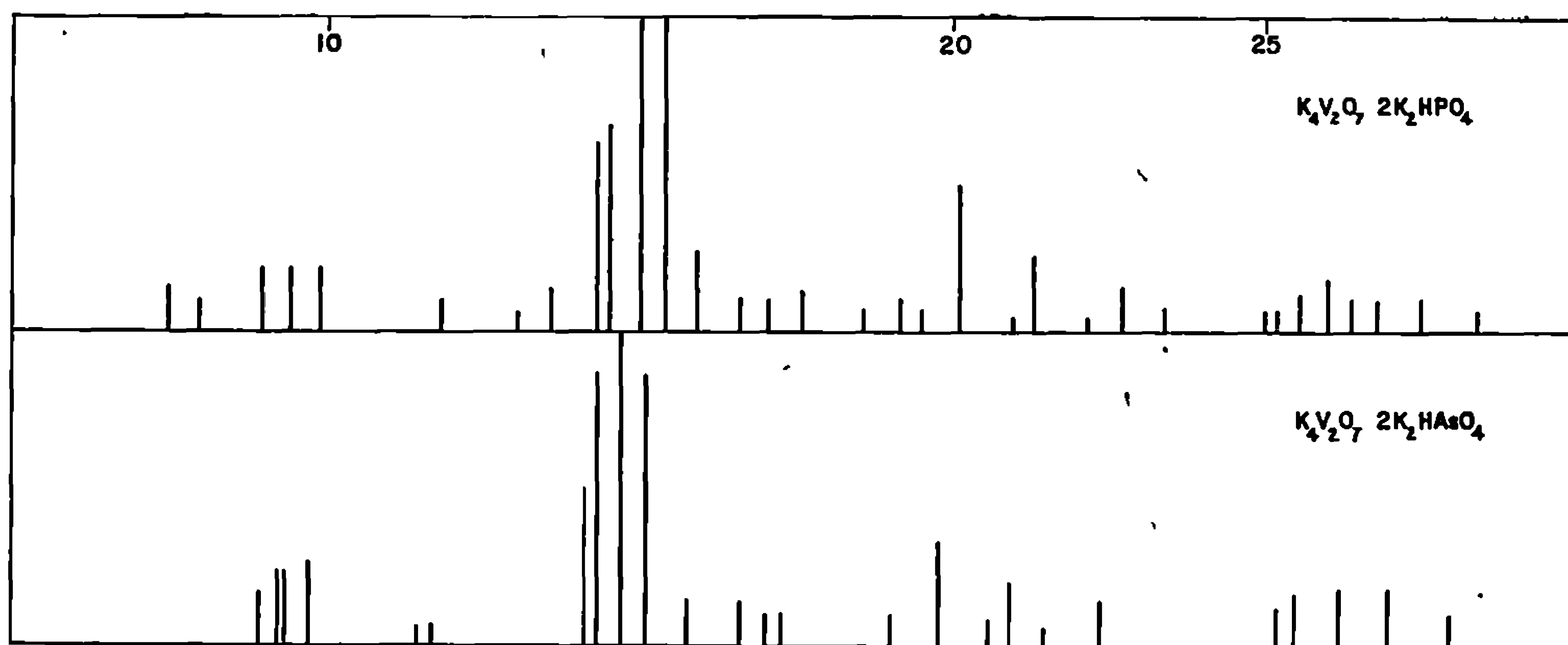


Fig. 1.

pyrovanadates. Il paraissait donc intéressant d'envisager l'existence de combinaisons semblables à celles déjà préparées où interviendraient les groupements V_2O_7.

Nous avons donc dans ce but préparé et étudié tout d'abord le pyrovanadate de potassium. Ce composé est obtenu au terme de la réaction



$$2K_2CO_3 + V_2O_5 \rightarrow K_4V_2O_7 + 2CO_2\nearrow$$

menée à 800°C en nacelle de platine. La perte de poids correspondant au départ du gaz carbonique CO_2 indique la fin de réaction.

L'évaporation lente d'une solution aqueuse de pyrovanadate de potassium $K_4V_2O_7$ conduit à un composé hydraté dont les caractéristiques cristallographiques sont bien déterminées. La thermolyse à l'air de ce produit montre qu'il s'agit d'un dihydrate $K_4V_2O_7$, $2H_2O$ stable jusqu'à 110°C environ. A cette température il perd une molécule d'eau pour donner le monohydrate $K_4V_2O_7$, H_2O qui se décompose à son tour vers 140°C.

Le pyrovanadate issu d'une solution aqueuse n'est obtenu complètement anhydre qu'au-delà de 140°C. Quelques précautions doivent être prises pour éviter l'hydrolyse (absence de gaz CO_2, basse température). Le tableau en fin de Note, indique les distances réticulaires en angströms et les intensités relatives des principales raies des diffractogrammes qui caractérisent les pyrovanadates anhydres et hydratés que nous avons isolés, et à partir desquels nous avons essayé la préparation des composés réticulaires.

Par évaporation sous vide à la température ambiante d'une solution aqueuse des sels, pyrovanadate de potassium et orthoarséniate de potassium dans le rapport un pour deux nous obtenons un solide blanchâtre

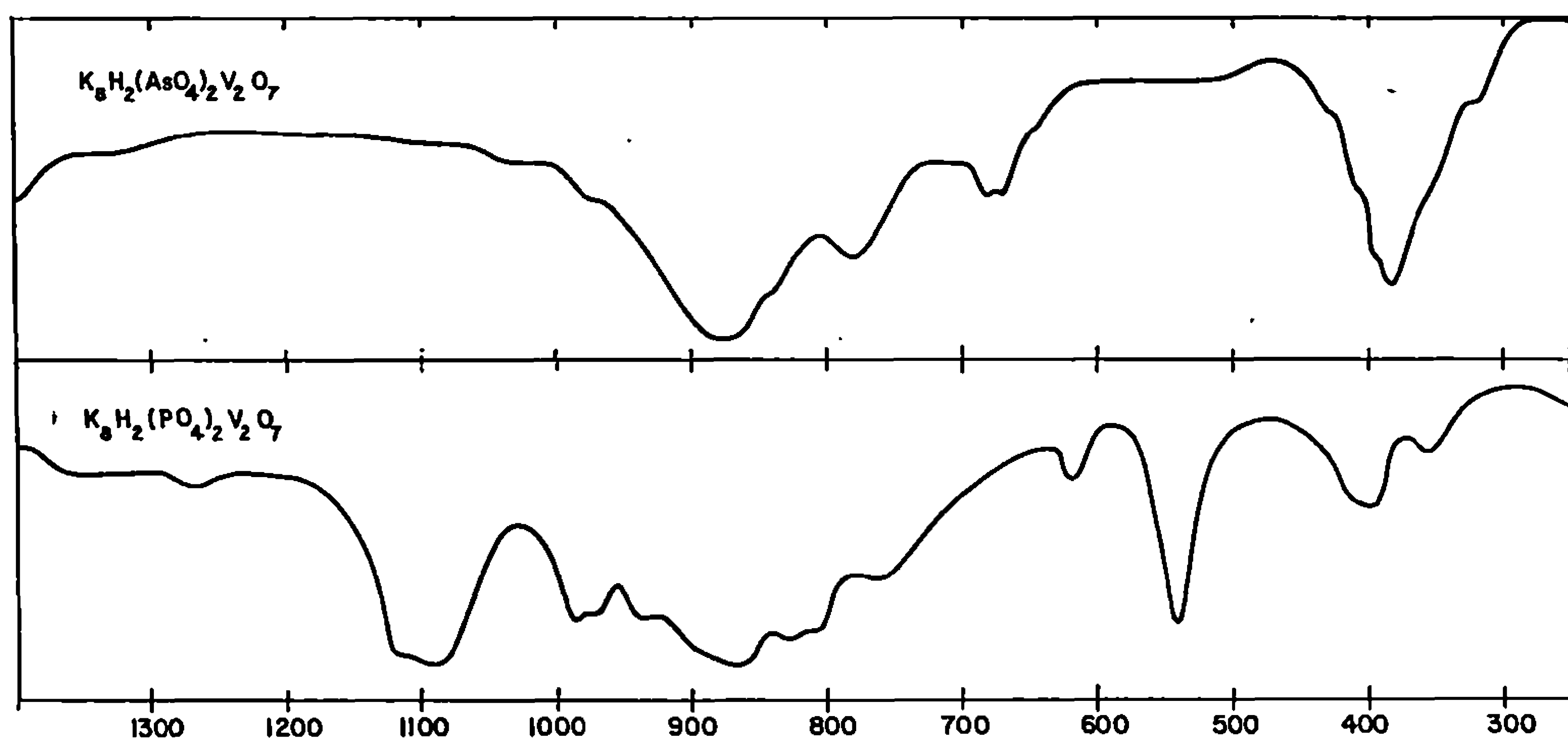


Fig. 2.

mal cristallisé. Celui-ci est alors amené progressivement à 150°C et maintenu à cette température jusqu'à poids constant. Il en résulte un produit blanc I que l'on recueille et broie en boîte sèche.

De la même façon nous obtenons un composé II entre pyrovanadate et orthophosphate de potassium.

L'examen aux rayons X des composés I et II révèle l'existence de combinaisons nouvelles distinctes des vanadates, phosphates et arséniates connus. Par contre, un simple examen comparatif de leur diagramme de poudre, entre eux (*fig.* 1) et avec ceux des combinaisons $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ et $K_8H_2(AsO_4)_2As_2O_7$ permet de relever des analogies très nettes. Ces ressemblances se retrouvent entre les spectres infrarouges de tous ces composés.

Pour le composé I le fait que les vibrations des groupements AsO_3 et VO_3 soient de fréquences très proches conduit à des recouvrements des bandes de vibration correspondantes qui gênent les interprétations. Cette difficulté ne se retrouve pas pour le composé II. Les bandes caractéristiques des

groupements orthophosphate et pyrovanadate se retrouvent avec des glissements de fréquence en tous points semblables à ceux que nous avons notés pour les combinaisons



$$K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7 \quad \text{et} \quad K_8H_2(AsO_4)_2As_2O_7.$$

La figure 2 schématise les spectres obtenus.

La thermolyse des composés I et II se fait en une seule étape correspondant au départ d'une molécule d'eau pour un ensemble de composition finale $K_4X_2O_7.K_4V_2O_7$. Le composé I subit une perte de poids d'abord très lente à partir de 150°C qui s'accélère vers 280° et devient totale à 400°C. Le composé II perd du poids à partir de 340°C. Ces domaines de température correspondent pour chacun d'eux à ce que l'on observe respectivement pour orthoarséniate et orthophosphate lors de la deuxième étape de condensation de ces sels.

L'ensemble des résultats que nous venons de présenter permet d'attribuer aux composés I et II les formules suivantes :



$$\text{(I)} \quad K_8H_2(AsO_4)_2V_2O_7; \qquad \text{(II)} \quad K_8H_2(PO_4)_2V_2O_7.$$

$K_4V_2O_7$: 6,96 (10), 5,27 (10), 4,52 (25), 4,480 (20), 3,766 (10), 3,558 (25), 3,217 (30), 3,107 (40), 2,937 (50), 2,820 (100), 2,664 (5), 2,268 (10), 2,235 (40), 2,096 (5), 1,879 (10), 1,829 (5), 1,763 (5), 1,738 (15).

$K_4V_2O_7, H_2O$: 4,78 (35), 4,54 (35), 4,37 (25), 3,948 (15), 3,830 (10), 3,735 (15), 3,299 (10), 3,118 (100), 3,035 (40), 2,966 (50), 2,891 (20), 2,837 (10), 2,704 (60), 2,619 (10), 2,395 (15), 2,348 (25), 2,220 (20), 2,194 (20), 2,111 (10), 2,042 (10), 1,983 (10), 1,943 (10), 1,882 (5), 1,833 (15), 1,706 (25), 1,657 (30).

$K_4V_2O_7, 2H_2O$: 9,40 (10), 9,01 (10), 6,18 (25), 5,06 (10), 4,79 (10), 4,548 (15), 4,349 (10), 3,863 (5), 3,630 (15), 3,503 (5), 3,373 (50), 3,263 (50), 3,065 (15), 2,882 (100), 2,794 (45), 2,712 (15), 2,619 (5), 2,561 (10), 2,414 (5), 2,301 (10), 2,257 (15), 2,204 (10), 2,159 (20), 2,074 (20), 2,060 (20), 2,029 (10), 2,017 (20), 2,008 (30).

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) G. Brun et P. Silber, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4223; 261, 1965, p. 5512.
(3) G. Brun, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 856.
(2) G. Brun, B. Peltriaux et M. Maurin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 171.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la fixation de l'ion uranyle en solutions sulfurique et sulfonitrique sur échangeur d'anions.* Note (*) de Mme **Marthe Kikindai**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié l'influence de la présence d'acide nitrique, sur la fixation de l'ion uranyle des solutions sulfuriques, sur un échangeur d'anions, et montré que, dans une opération de fixation sur colonne, il existe un rapport $(SO_4)/(NO_3)$ pour une solution d'uranyle donnée, à partir duquel on observe un maximum de rétention en fonction du volume de solution passé.

L'ion uranyle UO_2^{++} est facilement complexé par un grand nombre d'anions et particulièrement par l'ion sulfate avec lequel il forme des complexes anioniques. Ces complexes sont à la base de l'extraction de l'uranium des solutions de lixiviation des minerais par les résines échan-

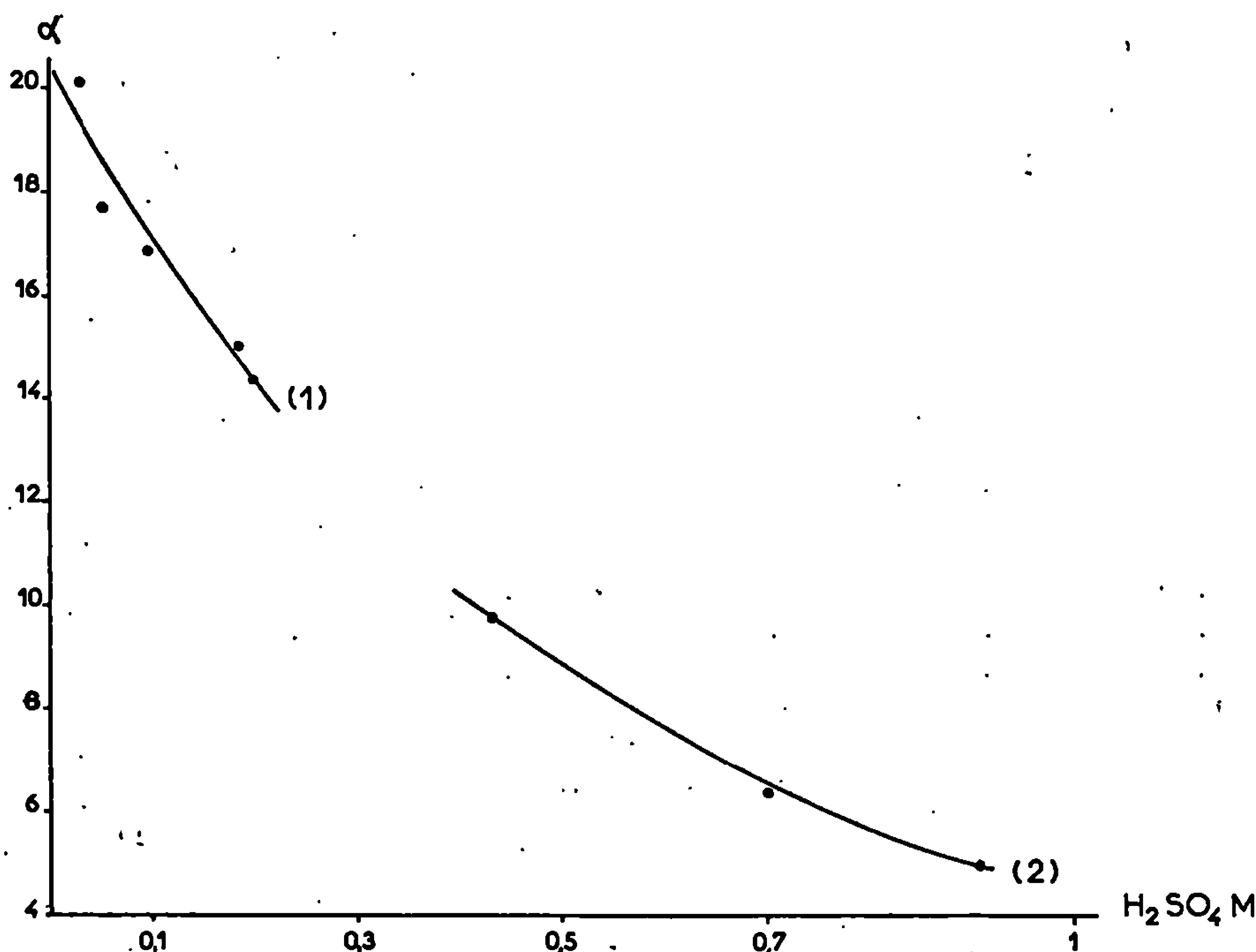


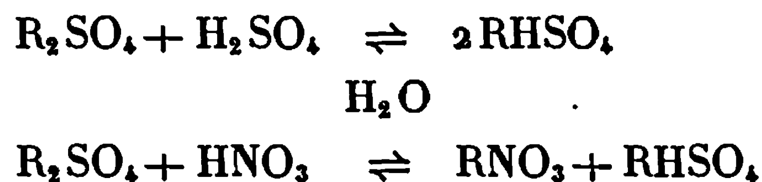
Fig. 1.
(1) 0,1 M en UO_2^{++}; (2) 0,2 M en UO_2^{++}.

geuses d'anions fortement basiques, l'uranium étant ensuite élué par une solution acidifiée chlorhydrique ou nitrique, puis précipité. La fixation de l'uranium sur l'échangeur peut être perturbée par la présence de certaines substances qui agissent sur les équilibres, telle celle des ions nitrates.

La fixation sur échangeur d'anions de l'uranium en solution sulfurique dépend de différents facteurs : les concentrations des composants de la solution, le pH de celle-ci : ces facteurs agissent sur la nature des complexes existant en solution ou se formant sur la résine.

Nous avons confirmé ou précisé un certain nombre de points : La résine utilisée — ici la « Dowex 2 » — traitée sur colonne est amenée à l'état bisulfate par une solution d'acide sulfurique, puis à l'état sulfate par lavage à l'eau. Les essais concernent des expériences en pots dites « à l'équilibre », effectuées à partir de résine en état « SO_4 ».

— Cette résine en état « SO_4 » équilibrée avec une solution d'acide sulfurique, se transforme partiellement à l'état bisulfate, équilibrée avec une solution d'acide nitrique, elle se transforme partiellement en nitrate et bisulfate suivant les équilibres



$$R_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,RHSO_4$$

$$H_2O$$

$$R_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons RNO_3 + RHSO_4$$

Le nitrate se fixe mieux que le bisulfate, le bisulfate mieux que le sulfate.

— La résine équilibrée avec des solutions de concentrations croissantes en sulfate d'uranyle 0,06, 0,10 et 0,20 M (avec un excès d'acide sulfurique 0,2 M) retient des quantités croissantes d'uranium; pour des volumes de solutions 25 cm³ par gramme de résine en état « SO_4 », elles sont de 0,72, 0,92 et 1,46 mmoles par gramme de résine. Mais le coefficient de distribution α (millimoles d'uranyle fixées par gramme de résine/concentration en moles par litre de l'uranium dans la solution à l'équilibre) diminue dans les mêmes conditions de 24 à 15 et 9,6.

— Pour une solution de sulfate d'uranyle de concentration fixée, la rétention de l'uranium sur la résine et le coefficient de distribution décroissent quand on augmente la concentration en acide sulfurique de la solution (*fig.* 1), la proportion d'ion bisulfate sur la résine augmentant simultanément. La fixation de l'uranium pouvant s'expliquer, soit par formation du complexe disulfurique, soit par celles des complexes di- et trisulfuriques.

C'est ainsi qu'on peut avoir, pour des solutions 0,1 M en UO_2SO_4 et 0,3, 0,05, 0,1, 0,18 et 0,20 M en H_2SO_4.

TABLEAU I.

Nombre de milliéquivalents de résine occupés par		
$R_2(SO_4)_2UO_2$.	$RHSO_4$.	R_2SO_4.
2,20	0,04	0,96
2,18	0,18	0,84
2,03	0,39	0,78
1,95	0,83	0,42
1,86	1,41	0

TABLEAU II.

Nombre de milliéquivalents de résine occupés par		
$R_2(SO_4)_2UO_2$	$R_4(SO_4)_3UO_2$.	$RHSO_4$.
1,24	1,92	0,04
1,34	1,68	0,18
1,25	1,56	0,39
1,53	0,84	0,83
1,86	0	1,41

Les travaux de Watson (¹) et ceux de Arden et Rowley (²) sont en faveur de la première hypothèse dans ce domaine de concentrations, ceux de Arhland (³) et ceux de Arden et Wood (⁴) en faveur de la seconde.

INFLUENCE DE L'ACIDE NITRIQUE. ÉTUDE EN FONCTION DE V/r. — Des séries d'équilibres entre résine en état « SO_4 » et des solutions ont été réalisées pour différents rapports volume de solution V/poids de résine sèche *r*. Pour une solution de sulfate d'uranyle de concentration 0,1 M et une teneur en acide sulfurique 0,2 M, la quantité d'uranyle retenue sur la résine croît avec le rapport V/r.

Des séries d'expériences semblables ont été faites avec des solutions ayant même concentration en UO_2^{++} que précédemment et même concentration en acide mais dans lesquelles on remplace progressivement l'anion sulfurique par l'anion nitrique $(SO_4^{--}) + (NO_3^-) = 0{,}6$ N. En passant d'une série à la suivante (*fig.* 2) l'accroissement de la quantité d'uranium retenue

quand on augmente V/*r* diminue, on a ensuite un rapport $(SO_4)/(NO_3) \# 1,2$ pour lequel la fixation d'uranyle sur la résine est constante, puis pour des valeurs du rapport inférieures à 1,2, la quantité d'uranyle fixée diminue.

Pour un rapport V/*r* donné, on a une diminution de la quantité d'uranium retenue et du coefficient de distribution quand on passe, de la solution

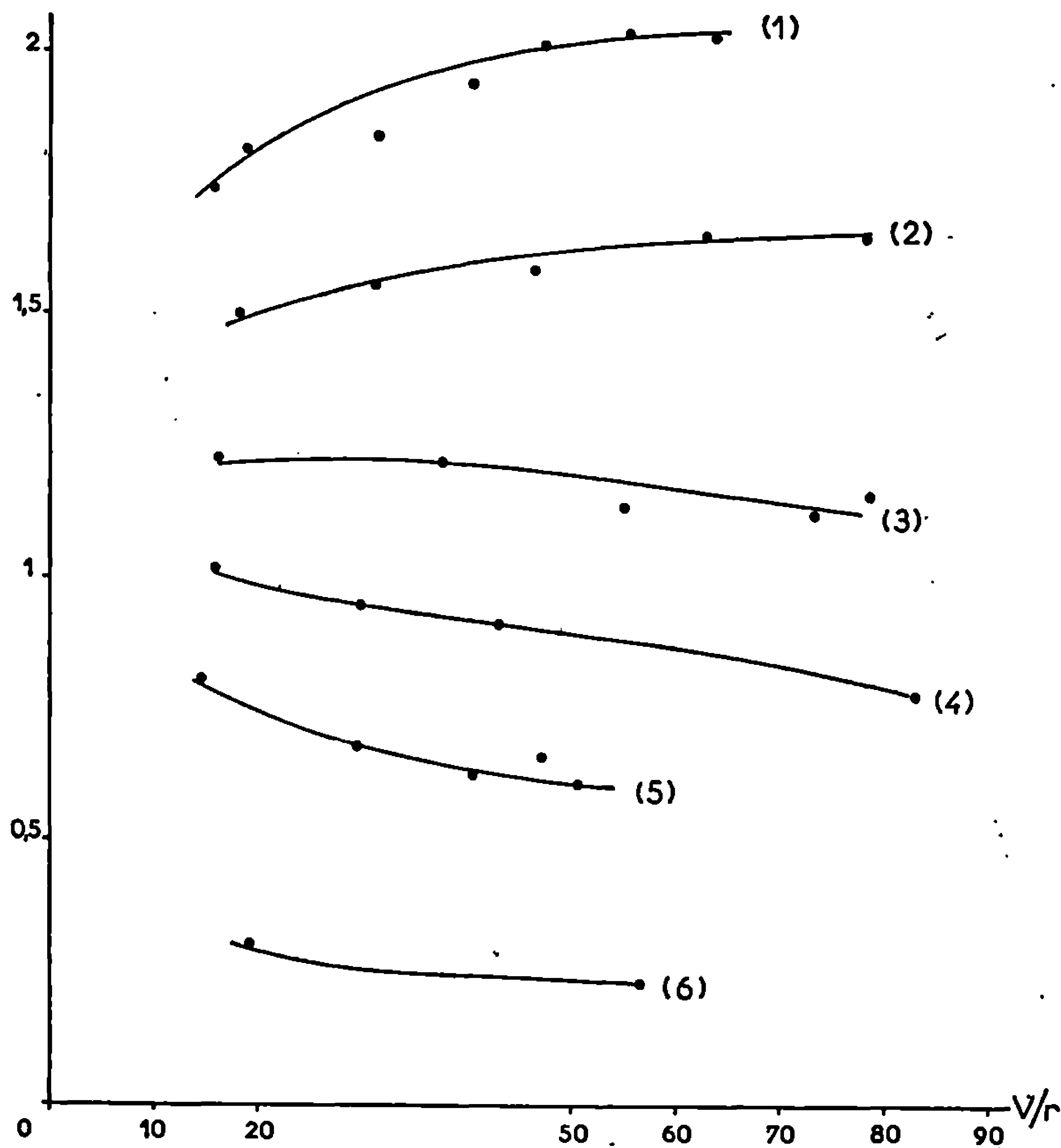


Fig. 2. — Concentrations molaires en UO_2^{++}, SO_4^{--}, NO_3^-.
(1) 0,1; 0,3; 0,0. (2) 0,1; 0,25; 0,1. (3) 0,1; 0,2; 0,2.
(4) 0,1; 0,15; 0,3. (5) 0,1; 0,1; 0,4. (6) 0,1; 0,0; 0,6.

sulfurique à la solution nitrique; par exemple pour 25 cm³/g l'uranium fixé passe de 0,92 à 0,13 mmoles par gramme de résine en état « SO_4 » et α passe de 15,04 à 4,47, tandis que la fixation à partir d'une solution de nitrate d'uranyle (0,1 M en UO_2^{++}, 0,6 M en NO_3^-) sur résine en état « NO_3 » est de 0,075 mmoles/g. La rétention de l'uranyle est donc bien pratiquement le fait du complexe sulfurique.

En conclusion on voit que pour les solutions sulfonitriques d'uranium on peut déterminer une valeur du rapport sulfate molaire/nitrate molaire tel que, en fonction de V/*r*, la quantité d'uranium fixée soit constante. Pour cette valeur l'augmentation de la fixation due à l'augmentation du volume est annulée par la présence de l'acide nitrique.

En diminuant la quantité d'acide nitrique par rapport à cette valeur l'uranium fixé augmente avec le volume de solution, et si l'on augmente la quantité d'acide nitrique, la fixation diminue.

Au moment de l'échange dans le système solution résine, le rapport sulfate/nitrate se trouve modifié par rapport à la solution initiale du fait

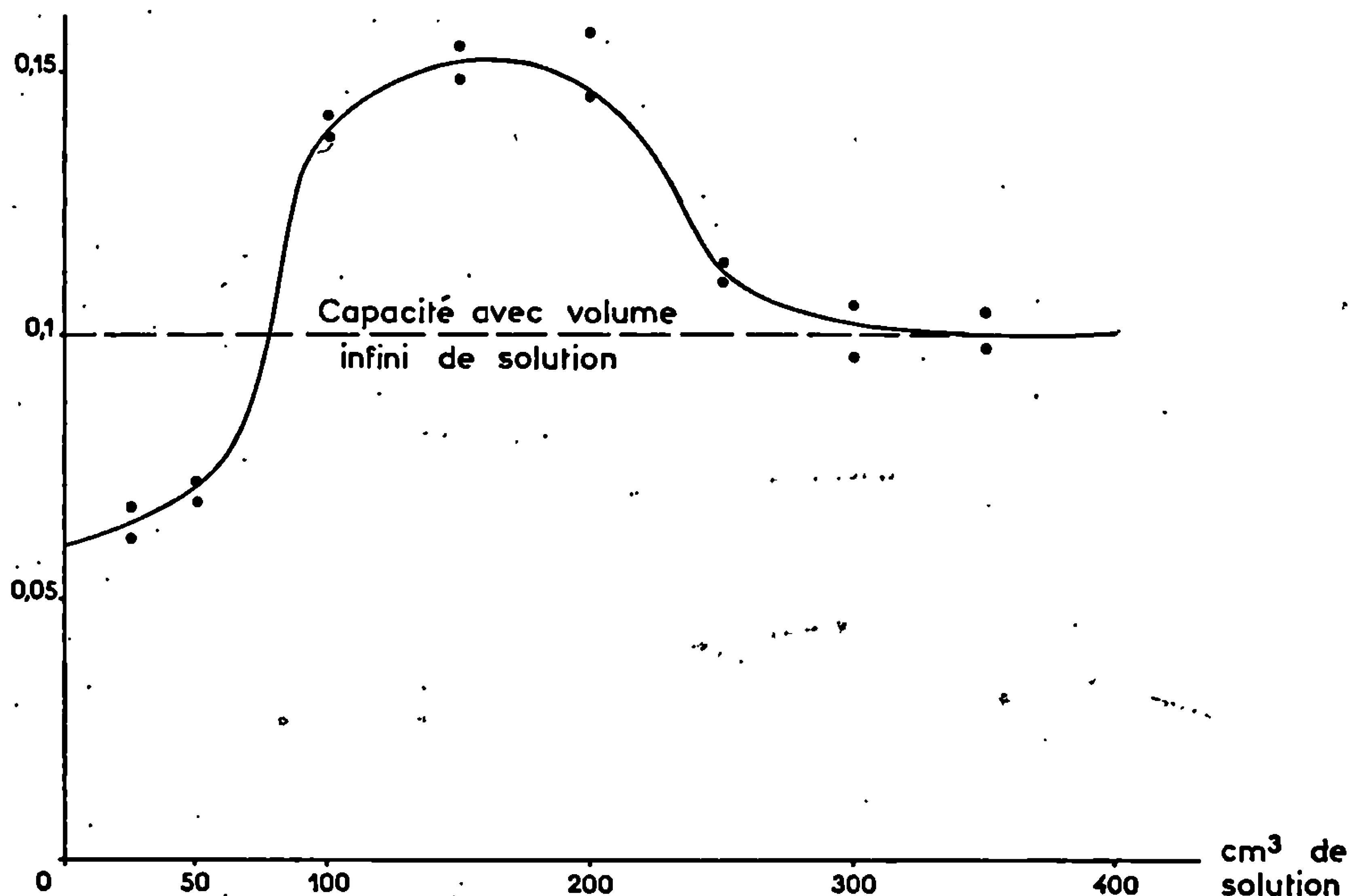


Fig. 3. — Élution par 100 cm³ d'acide nitrique 0,5 N de l'uranium retenu sur une colonne de « Dowex 2 » en état « SO_4 » à partir de différents volumes du mélange 0,1 M en UO_2^{++}, 0,1 M en SO_4^{--}, 0,4 M en NO_3^-. (Les points représentent les résultats expérimentaux.)

des ions sulfates se trouvant sur la résine. Il est donc évident qu'en travaillant sur colonne avec une résine sous forme « SO_4 » et avec des solutions telles que $(SO_4)/(NO_3) < 1,2$ qu'au début du passage de la solution la colonne fixera plus d'uranium qu'il n'en restera lorsque l'équilibre (solution entrante identique à la solution sortante) avec la solution initiale sera établi.

Le phénomène est démontré sur l'expérience effectuée avec une solution 0,1 M en UO_2, 0,1 M en SO_4 et 0,4 M en NO_3 sur une colonne de résine en état SO_4. On voit bien sur la figure 3 que la capacité de la résine envers UO_2^{++} passe par un maximum.

(*) Séance du 10 mars 1969.

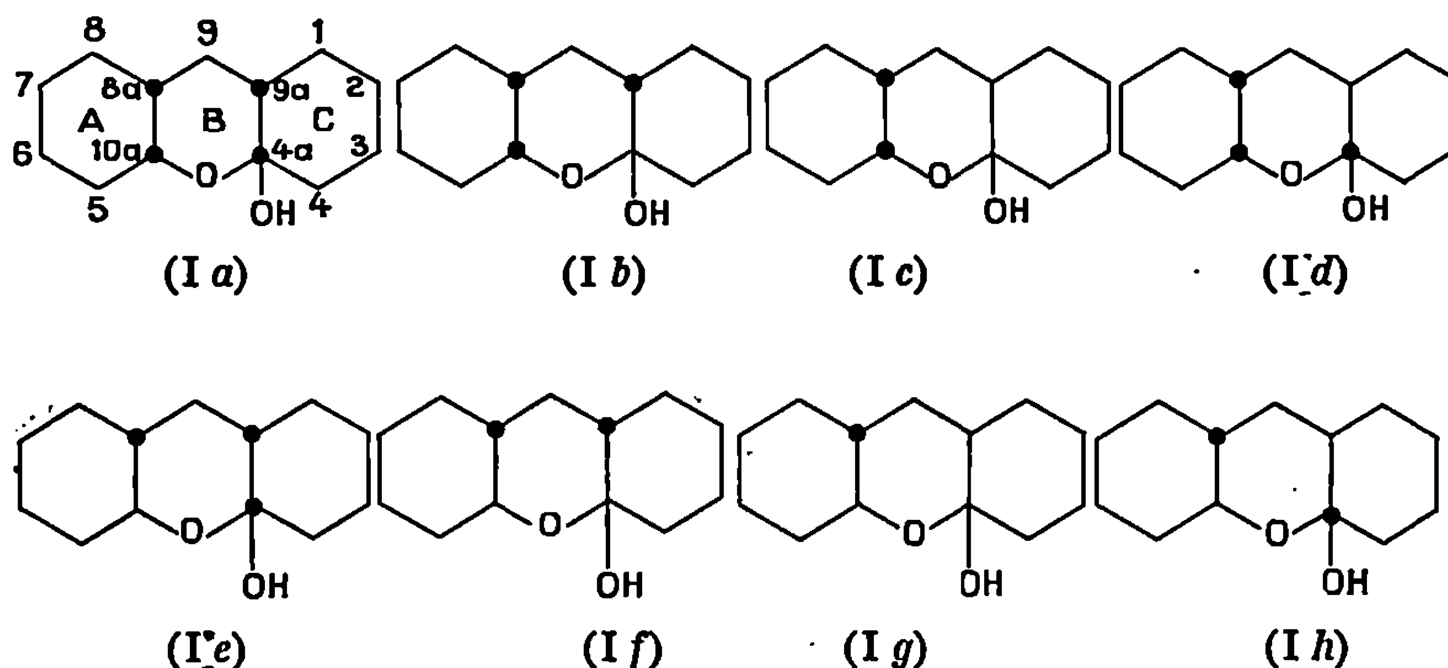
(1) J. S. Watson, *O. R. N. L.*, 1962, p. 3296.
(2) T. V. Arden et M. Rowley, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1709.
(3) S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 1151.
(4) T. V. Arden et G. A. Wood, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1596.

(*École Centrale des Arts et Manufactures,*
1, rue Montgolfier, 75-Paris, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination de la configuration des hydroxy-4 a dodécahydroxanthènes.* Note (*) de MM. **Jean Mounet**, **Jean Huet** et **Jacques Dreux**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les configurations des quatre hydroxy-4 *a* dodécahydroxanthènes obtenus à partir des dioxo-2.2′ dicyclohexylméthanes méso et thréo ont été établies. Ces déterminations ont été effectuées par relation avec les dicétones précédentes et avec les décahydroxanthènes *cis* et *trans* ainsi que par spectrographies infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

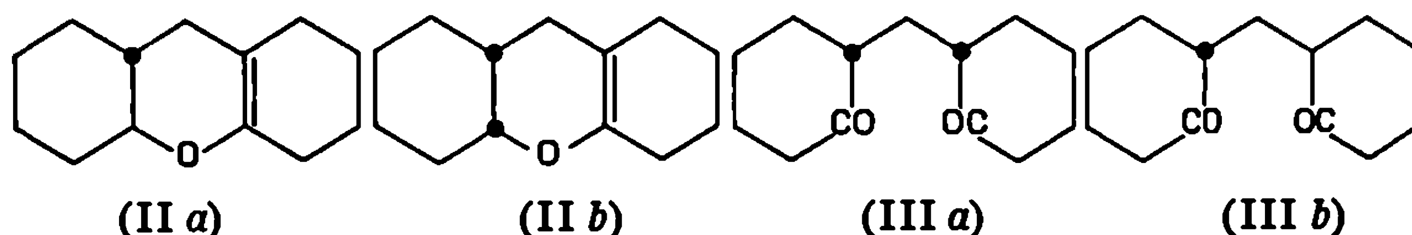
Par suite de la présence de quatre carbones asymétriques, 4 *a*, 8 *a*, 9 *a*, 10 *a*, l'hydroxy-4 *a* dodécahydroxanthène peut exister sous huit formes diastéréoisomères : *cis*-syn-*cis* (I *a*), *cis*-syn-*trans* (I *b*), *cis*-anti-*cis* (I *c*), *cis*-anti-*trans* (I *d*), *trans*-syn-*cis* (I *e*), *trans*-syn-*trans* (I *f*), *trans*-anti-*cis* (I *g*) et *trans*-anti-*trans* (I *h*).



(I *a*) (I *b*) (I *c*) (I *d*)
(I *e*) (I *f*) (I *g*) (I *h*)

Quatre isomères ont été jusqu'ici isolés : (I *b*) (F 122°) ([1]), (I *d*) (F 138°) [([1]) et ([2])], (I *f*) (F 141-144°) [([1]), ([3])] et (I *g*) (F 108°) ([2]).

La déshydratation du semi-acétal (I *g*) ([2]) conduit au décahydroxanthène *trans* (II *a*), ce qui permet d'affecter une fusion *trans* aux cycles A et B; de même à la suite de la déshydratation des semi-acétals (I *d*) ([2]) et (I *b*) en décahydroxanthène *cis* (II *b*), on retient une fusion *cis* pour les cycles A et B de ces derniers composés.



(II *a*) (II *b*) (III *a*) (III *b*)

Les configurations relatives des carbones 8 *a* et 9 *a* des semi-acétals (I *b*), (I *d*) et (I *g*) sont fixées si l'on remarque que ces semi-acétals peuvent être obtenus par réduction non épimérisante des deux dioxo-2.2' dicyclohexylméthanes. (III *a*) [2] pour (I *b*) et (III *b*) pour (I *d*) et (I *g*).

Dans une Note précédente [3] nous avons établi la configuration *trans*-syn des carbones 8 *a*, 9 *a* et 10 *a* du semi-acétal (I *f*).

Pour les quatre semi-acétals isolés, les configurations relatives des carbones 4 *a* et 9 *a*, c'est-à-dire la nature de la fusion des cycles B et C a été déterminée par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire.

On sait [4] qu'en série cyclohexanique, un hydroxyle axial présente une bande de vibration ν(C—O), de fréquence nettement inférieure à celle d'un hydroxyle équatorial; si l'on remarque que les groupes hydroxyles des quatre semi-acétals isolés ne peuvent être qu'en position axiale-équatoriale ou axiale-axiale en relation avec la fusion *cis* ou *trans* des cycles B et C, on peut déduire les configurations relatives des carbones 4 *a* et 9 *a*. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I, la détermination des bandes ν(C—O) a été effectuée par effets de solvants [4].

TABLEAU I.

Semi-acétal.	F (°C).	ν(C—O) (cm^{-1}). CCl_4.	ν(C—O) (cm^{-1}). CH_3COCH_3.	OH.
(I *b*)	122	957 949	960 953	*a-a*
(I *d*)	138	952 936	960 939	*a-a*
(I *f*)	141	958 949	960 954	*a-a*
(I *g*)	108	1008	1010	*a-e*

Les résultats précédents sont confirmés par l'examen des spectres de R. M. N.; les protons des groupes hydroxyles équatoriaux ont un déplacement chimique (δ) plus important que ceux des groupes axiaux [5]. Les mesures effectuées dans le D. M. S. O. deutérié (60 MHz, référence T. M. S.) sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Semi-acétal.	δ (OH).	OH.	Configuration.
(I *b*)	5,05	*a-a*	*cis*-syn-*trans*
(I *d*)	4,97	*a-a*	*cis*-anti-*trans*
(I *f*)	5,03	*a-a*	*trans*-syn-*trans*
(I *g*)	5,23	*a-e*	*trans*-anti-*cis*

Les configurations ainsi déterminées sont en accord avec les résultats que l'on peut déduire de calculs thermodynamiques en tenant compte des différentes interactions intramoléculaires possibles pour les huit semi-acétals envisagés. Les résultats de cette étude seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) R. Allwinn, J. Colonge, R. Criegee et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1178.
(2) A. Palsky, J. Huet et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 557.
(3) J. Mounet, J. Huet et J. Dreux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 557.
(4) G. Chiurdoglu et W. Masschelein, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 70, 1961, p. 307.
(5) B. Casu, M. Reggiani, G. Gallo et A. Vigevani, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2839.

(*Département de Chimie organique,*
Laboratoire de Synthèse organique, E. S. C. I. L.,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée d'alcools aromatiques et d'alcools-phénols lors de leur phénylation par le benzène en présence de chlorure d'aluminium; application à la préparation du métabenzylphénol.* Note (*) de Mme Noëlle Lamartine-Balme, MM. Roger Lamartine et Robert Perrin, présentée par M. Georges Champetier.

A la température ordinaire, la condensation en présence de chlorure d'aluminium des alcools aromatiques avec le benzène ne peut être réalisée que lorsque la fonction alcool est proche du noyau. La même condensation effectuée avec les trois alcools-phénols les plus simples a lieu uniquement dans le cas de l'alcool métahydroxybenzylique; ainsi a été préparé pour la première fois le métabenzylphénol. Les modifications de réactivité observées semblent difficilement explicables dans le cadre des mécanismes actuellement retenus pour les réactions de Friedel et Crafts.

L'action à la température ordinaire du benzène, réactif et solvant, sur divers alcools aromatiques et alcools-phénols conduit en présence de chlorure d'aluminium à la phénylation de la chaîne latérale portant la fonction alcool; le groupe hydroxyle est remplacé par le groupe phényle.

Les travaux de J. U. Nef (1) avaient déjà mis en évidence la formation à 25°C de 50 % de diphénylméthane au bout de 48 h lorsque les proportions molaires de benzène, alcool benzylique, $C_6H_5-CH_2-OH$, et chlorure d'aluminium étaient respectivement 2, 0,15 et 0,1. D'autre part, Huston et Friedmann (2) indiquent avoir obtenu avec l'alcool phényléthylique, $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$, à 10°C et au bout de 8 jours, 65 % de diphényl-1.1 éthane, et à partir de l'alcool hydrocinnamique $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, 40 % de diphényl-1.1 propane, les proportions molaires relatives étant dans les deux cas : 5, 1 et 0,5.

Dans les conditions où nous avons opéré, la réaction conduit au bout de 1 h à un seul produit, le diphénylméthane pour l'alcool benzylique, le diphényl-1.2 éthane pour l'alcool phényléthylique. Aucune transformation n'a été observée au bout de 3 h avec l'alcool hydrocinnamique. Nous pouvons rapprocher ce fait de la non-réactivité de l'alcool éthylique dans les mêmes conditions. Lorsque le groupe hydroxyle est séparé du noyau aromatique par plus de deux groupes $-CH_2-$, il présente le même comportement que l'hydroxyle des alcools aliphatiques. Notons, d'autre part, qu'avec l'alcool phényléthylique la substance obtenue est le diphényl-1.2 et non le diphényl-1.1 éthane comme le montrent le point de fusion et le spectre de résonance magnétique nucléaire.

Dans le cas des alcools-phénols, seul l'alcool métahydroxybenzylique est transformé dans les conditions adoptées; nous obtenons le métabenzylphénol. Les alcools ortho et parahydroxybenzyliques ne donnent lieu à aucune transformation. La réaction effectuée avec l'alcool métahydroxybenzylique est remarquable puisqu'elle conduit sélectivement au métabenzylphénol qui n'avait jamais été obtenu à ce jour. En effet, la

benzylation du phénol ordinaire par le chlorure de benzyle ou l'alcool benzylique donne, quel que soit le catalyseur, un mélange d'isomères substitués exclusivement en ortho et para. De même, contrairement aux résultats obtenus par A. S. Hay [3] avec l'orthophénylphénol qui, en présence de chlorure d'aluminium, s'isomérise en métaphénylphénol, l'orthobenzylphénol ne donne pas le métabenzylphénol.

Partie expérimentale. — Une mole d'alcool, une mole de benzène et une mole et demie de chlorure d'aluminium sont mises en présence à la température de 25°C. La réaction est arrêtée par hydrolyse au bout de 1 h. Une simple évaporation suffit à éliminer le benzène restant; par distillation sous pression réduite, nous obtenons des produits assez purs pour l'analyse.

L'alcool benzylique conduit au diphénylméthane $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$.

Analyse : calculé %, C 92,85; H 7,14; trouvé %, C 93,00; H 7,09.

R. M. N. — Effectué avec l'appareil « Varian A-60 », T. M. S., spectre caractéristique avec le pic des deux protons benzyliques à $3,8.10^{-6}$ et le massif des dix protons aromatiques à $7,2.10^{-6}$.

L'alcool phényléthylique conduit au diphényl-1.2 éthane



$$C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$$

qui cristallise aussitôt. Le point de fusion trouvé est celui donné dans la littérature, 52°C [4].

Analyse : calculé %, C 92,30; H 7,69; trouvé %, C 92,45; H 7,80.

R. M. N. — Pic des quatre protons benzyliques à $2,8.10^{-6}$ et celui des dix protons aromatiques à $7,2.10^{-6}$.

L'alcool métahydroxybenzylique conduit au métabenzylphénol.

Identification. — Point de fusion : 51-52°C.

Analyse : calculé %, C 84,78; H 6,52; trouvé %, C 84,78; H 6,55.

Chromatographie. — Les chromatogrammes du produit présentent un pic correspondant à un temps de rétention égal à celui du parabenzylphénol.

Spectrographie infrarouge. — Les spectres effectués avec du produit pur entre deux pastilles de bromure de potassium ne présentent pas les bandes caractéristiques de l'isomère para à 500 et 590 cm^{-1} pas plus que celle de l'isomère ortho à 610 cm^{-1}, mais possèdent une bande très caractéristique à 960 cm^{-1}.

R. M. N. — Pic des deux protons benzyliques à $3,85.10^{-6}$, cinq protons benzéniques à $7,18.10^{-6}$, massif des quatre protons du noyau phénolique à $6,6\text{-}7,1.10^{-6}$, enfin, hydrogène du groupe hydroxyle à $7,81.10^{-6}$.

Spectres de masse. — Le spectre de masse du métabenzylphénol présente cinq grands pics : le pic parent M = 184 avec les pics correspondants M + 1 et M + 2, M — 1, (M — 1) — 18, (M — 1) — 77, M — 93 et une succession de pics plus petits M — 31, M — 107, M — 119, M — 133 et M — 145. Cette succession de pics apparaît pour les trois benzylphénols isomères.

Les positions respectives des substituants sur le cycle aromatique n'ont qu'une légère influence sur les intensités relatives des pics. Les cinq grands pics M, M — 1, (M — 1) — 18, (M — 1) — 77 et M — 93 sont de grandeurs sensiblement égales. Notons cependant la très nette supériorité du pic (M — 1) — 77 pour le dérivé ortho et l'intensité assez faible du pic (M — 1) — 18 pour le dérivé para. Le pic (M — 1) — 18 provient de la perte d'une molécule d'eau. La présence d'un pic métastable $m^* = 61,39$ nous montre la filiation des pics M — 1 et (M — 1) — 77, c'est-à-dire qu'après perte d'un proton la molécule perd directement un groupe C_6H_5.

(*) Séance du 10 mars 1969.

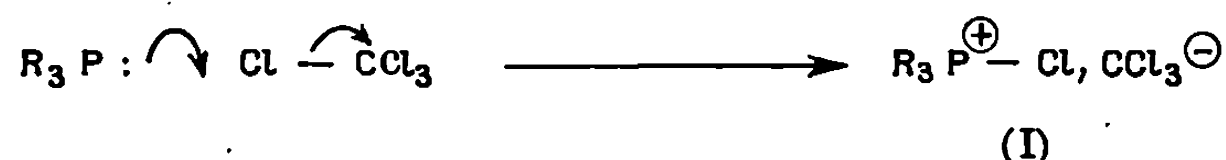
(1) J. U. Nef, *Ann. Chem.*, 298, 1897, p. 254.
(2) R. C. Huston et T. E. Friedmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1918, p. 785.
(3) A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3577.
(4) Smith et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3772.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Groupe de recherches sur les phénols,
43, *boulevard du Onze-Novembre-*1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbanions gem-halogénés : réaction du trichlorométhylure de trisdiméthylaminochlorophosphonium sur la fonction carbonyle.* Note (*) de MM. **Bertrand Castro**, **Ramon Burgada**, **Gilbert Lavielle** et **Jean Villiéras**, présentée par M. Henri Normant.

Le trichlorométhylure de chlorophosphonium formé intermédiairement par attaque nucléophile de la trisdiméthylaminophosphine (TDAP) sur un atome de chlore de CCl_4 est piégé par des composés carbonylés. Les produits et les intermédiaires de réaction sont identifiés, étayant un mécanisme de réaction.

L'action des dérivés du phosphore trivalent sur les composés à « halogène positif » est bien connue. Elle consiste en une attaque nucléophile sur l'halogène, libérant ainsi un anion ([1]). En particulier, l'action sur le tétrachlorure de carbone conduit dans une étape intermédiaire à la formation d'un carbanion gem trichloré :

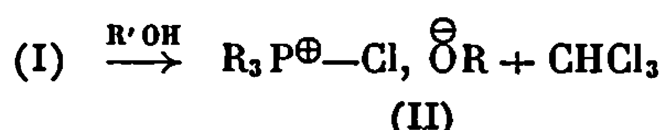


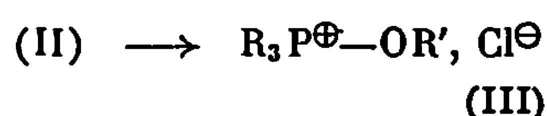
lequel substitue ensuite l'atome de chlore fixé au phosphore.



Ce carbanion peut être piégé *in situ* par un alcool ([2]).

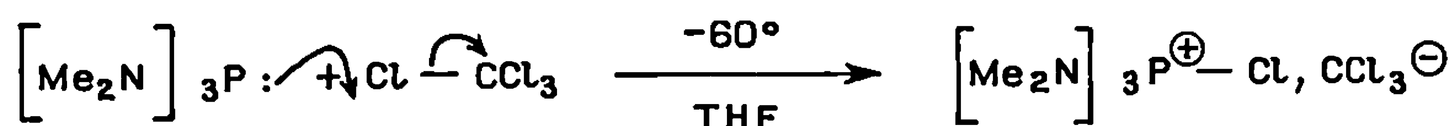
Les réactions observées avec les alcools primaires sont alors les suivantes :

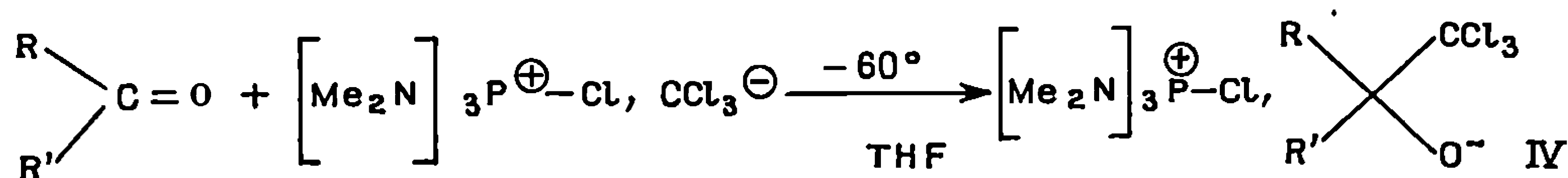






Nous avons entrepris l'étude de la réaction de (I) avec les composés carbonylés. La trisdiméthylaminophosphine (TDAP) a été utilisée comme agent nucléophile.

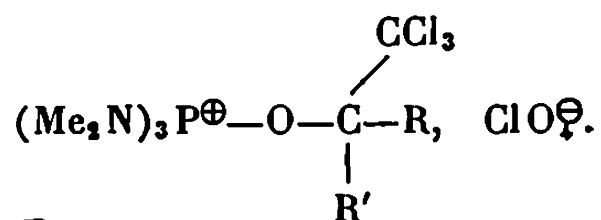




(IV) → produits.

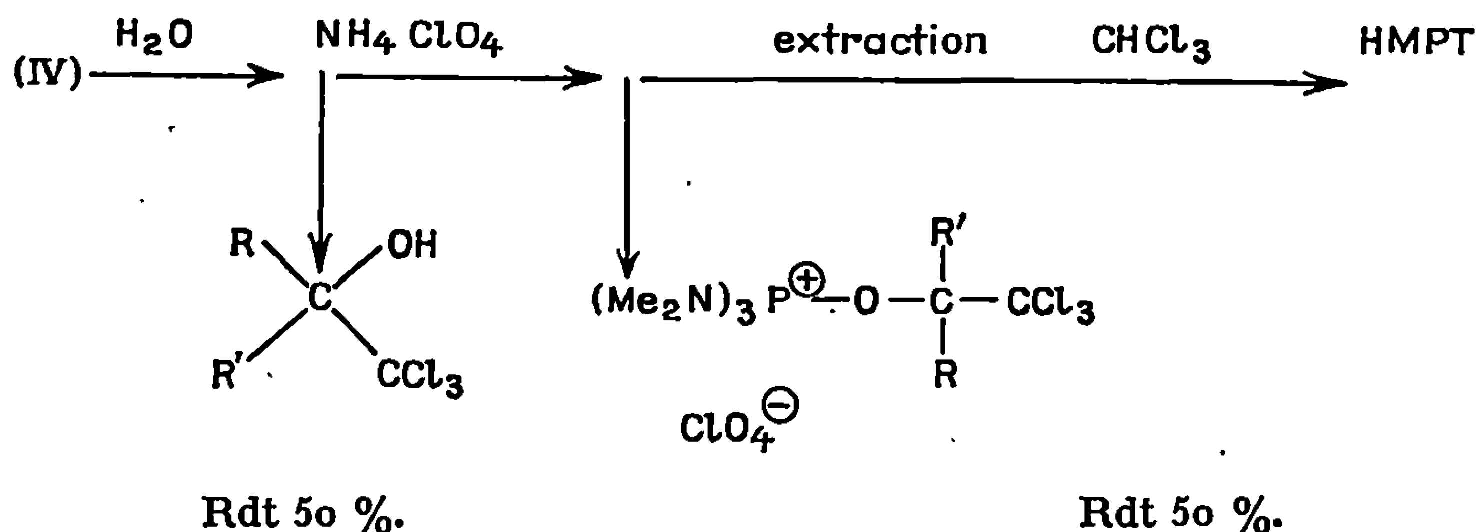
La réaction très exothermique à — 60° est suivie d'hydrolyse neutre. On isole le carbinol $R(R')\,C(OH)-CCl_3$ avec un rendement voisin de 50 %.

Le reste des composés phosphorés organiques soluble dans l'eau est précipité à l'état de perchlorate



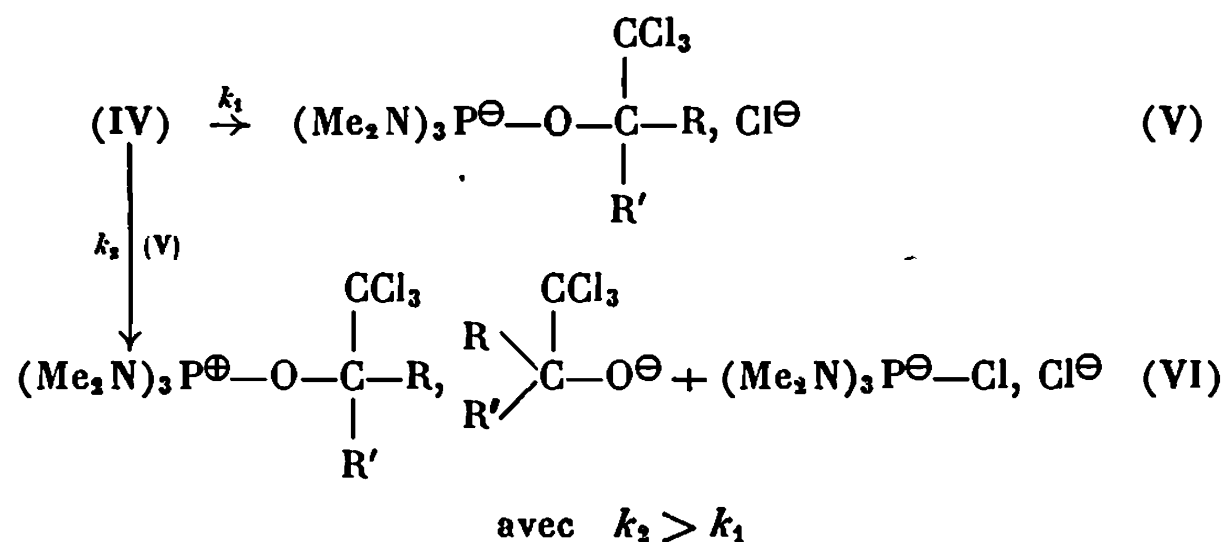
On isole finalement du HMPT par extraction au chloroforme. Le bilan en composés phosphorés est ainsi équilibré.

Produits issus de IV :

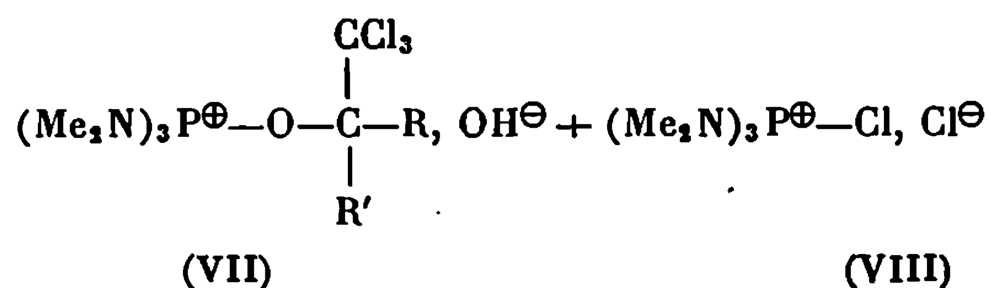


D'autre part, l'étude en R. M. N. ^{31}P du milieu réactionnel avant hydrolyse révèle la présence de deux composés phosphorés résonants à — 33.10^{-6} et — 53.10^{-6}. Après hydrolyse et extraction à l'éther de l'alcool formé, le spectre R. M. N. de la solution aqueuse montre le remplacement du pic à — 53.10^{-6} par le pic à — 23.10^{-6} du HMPT. Le pic à — 53.10^{-6} a été identifié à celui de $(Me_2N)_3P^{\oplus}$—Cl, $Cl^{\ominus}$ préparé directement par action du chlore sur la TDAP ([4]).

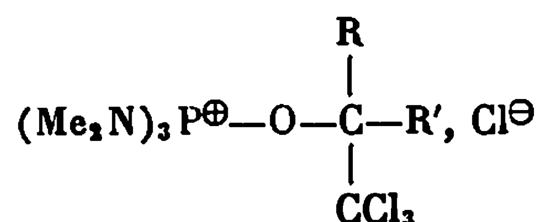
Nous sommes donc amenés à présenter un schéma de l'évolution de (IV).



L'hydrolyse neutre du mélange (VI) libère l'alcool R(R')C(OH)—CCl_3 et



Le milieu est alors basique. Cependant l'action rapide de $OH^{\ominus}$ de (VII) sur (VIII) conduit à la formation de HMPT, HCl et



(lequel peut être précipité à l'état de perchlorate); le milieu devient alors acide.

Le tableau décrit quelques essais.

TABLEAU.

R(R')C=O.	Solvant.	Température de réaction (°).	Température d'hydrolyse (°).	Alcool obtenu (Rdt %).	
C_6H_5CHO	THF	—70	—70	C_6H_5—CHOH—CCl_3	(45)
	»	—70	—20	»	(50)
	Et_2O	—70	—70	»	(19)
iso-C_3H_7CHO	$CHCl_3$	—70	—70	»	(50)
	THF	—70	—70	iso-C_3H_7—CHOH—CCl_3	(43)
cyclohexanone (=O)	THF	—40	—40	1-(OH)-1-(CCl_3)cyclohexane	(60)

Le schéma réactionnel décrit interprète parfaitement nos résultats. Nous avons mis en évidence et nous dégagerons au cours de nos publications suivantes la réactivité d'un type d'intermédiaire jusqu'à présent mal défini : les « ylures non associés » ou « carbanions amétalliques ».

La première dénomination les oppose aux ylures classiques où une liaison covalente associe déjà les partenaires ioniques. La seconde aux carbanions organométalliques classiques liés de façon plus ou moins covalente à un cation métallique. Ici on peut assurer que l'interaction avec le partenaire est purement ionique, ce qui confère à ces anions une réactivité particulièrement élevée, qui n'est limitée que par la cinétique de leur réaction sur le cation.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) B. MILLER, *Topics in phosphorous Chemistry*, Interscience Publishers, 2, 1965, p. 133.

(2) R. F. HUDSON, *Structure and Mechanism in Organophosphorous Chemistry*, Academic Press, 1965, p. 151.

(3) I. M. DOWNIE, S. B. LEE et M. F. S. MATOUGH, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1350.

(4) A. MICHAELIS, *Chem. Ber.*, 31, 1898, p. 1037; H. NOTH et H. J. VETTER, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1109.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interactions intramoléculaires* (1). *Moments dipolaires d'une série de trichloro-1.1.1 halogéno-3 et dihalogéno-3.3 alcanes.* Note (*) de Mmes **Micheline Carles-Lorjou** et **Annick Goursot-Leray**, présentée par M. Henri Normant.

Les moments dipolaires de seize polyhalogéno alcanes ont été mesurés; pour les trichloro-1.1.1 halogéno-3 butanes, il est montré qualitativement que les isomères de rotation à halogène et groupement Cl_3C anti sont énergétiquement favorisés dans les conditions expérimentales de cette étude (solvant cyclohexane).

Dans le cadre d'une étude conformationnelle d'alcanes polyhalogénés [(2), (3)], à contraintes stériques progressives, nous avons déterminé les moments dipolaires des composés groupés dans le tableau. Les calculs des moments dipolaires des isomères de rotation seront envisagés ultérieurement pour accéder à une estimation quantitative des équilibres conformationnels; cette estimation sera alors confrontée avec celles effectuées à partir des anisotropies optiques moléculaires et des constantes de couplage en R. M. N. Néanmoins, les résultats expérimentaux du tableau peuvent, dès maintenant, être analysés qualitativement.

Les moments dipolaires des trois premiers composés (1, 2 et 3) sont comparés à ceux de la série $CF_3-CH_2-CH_2X$ (3); X = Cl (1,59 D); X = Br (1,44 D); X = I (1,37 D). Pour les deux séries, le moment dipolaire décroît lorsqu'on augmente la taille de l'halogène X; l'importante différence entre les deux séries résulte de la plus grande polarité du groupement CF_3 (CF_3CH_3, 2,3 D) par rapport à celle du groupement Cl_3C (*cf.* tableau, composé 16).

Les équilibres conformationnels des composés 4 et 5 peuvent être approximativement estimés (dans les deux cas, 70 % d'isomère de rotation A, *fig.* 1, R = CH_3) à la suite des hypothèses suivantes :

a. Les moments dipolaires des isomères de rotation 4 A et 5 A (*fig.* 1, R = CH_3) sont évalués respectivement à 1,2 et 0,7 D, c'est-à-dire les valeurs expérimentales des composés 1 et 2 pour lesquels les isomères de rotation B et C (*fig.* 1, R = H) sont certainement peu peuplés comme dans le cas des composés $CF_3-CH_2-CH_2X$ (3);

b. Les moments dipolaires des isomères de rotation 4 B et 5 B (*fig.* 1, R = CH_3) sont évalués respectivement à 2,40 et 2,37 D, c'est-à-dire les valeurs expérimentales des composés 6 et 7 pour lesquels seul l'isomère de rotation B [*fig.* 1, R = $C(CH_3)_3$] doit être présent; en effet, pour les deux autres il existe un fort empêchement stérique dû à l'encombrement des groupements Cl_3C et $C(CH_3)_3$;

c. Le peuplement des isomères de rotation C (*fig.* 1, $R = CH_3$) des composés 4 et 5 est négligeable compte tenu de l'intervention des deux interactions $X \ldots Cl_3C$ et $CH_3 \ldots Cl_3C$, et de l'impossibilité d'une déflexion d'angle dièdre ([5]) pour diminuer conjointement ces interactions.

La première hypothèse est certainement la plus criticable; néanmoins, l'erreur qu'elle introduit ne peut remettre en question la conclusion qualitative, à savoir la préférence conformationnelle pour l'isomère de rotation A (*fig.* 1, $R = CH_3$); celle-ci ne peut être justifiée par les encombrements respectifs du groupement méthyle et du chlore; il est donc nécessaire de considérer que les interactions coulombiennes (entre Cl_3C et X) se superposent à ces interactions stériques et provoquent ainsi le renversement de la préférence conformationnelle.

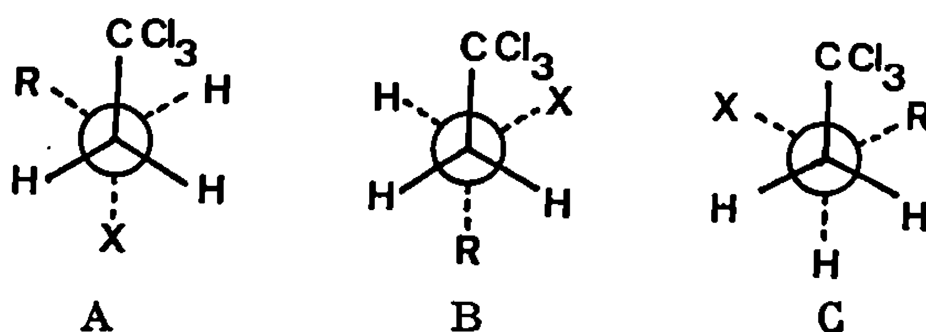


Fig. 1. — Isomères de rotation des trichloro-1.1.1 halogéno-3 alcanes.

Pour les composés 8 et 9, le même phénomène doit régir les équilibres conformationnels; en effet, une influence unique de l'effet stérique entraînerait des populations égales pour les trois formes A, B et C. Or, les moments dipolaires calculés pour une répartition statistique sont supérieurs aux moments expérimentaux de ces composés.

La série des composés à deux halogènes géminés (10 à 14) sera particulièrement importante pour contrôler la méthode de calcul des moments dipolaires ([3]), et tout particulièrement l'estimation de l'interaction électrostatique ([6]) entre une liaison C—Cl du groupement Cl_3C et la liaison C—X en position gauche par rapport à ce groupement. Cette interaction électrostatique se manifeste fortement pour le composé 15; en effet, les moments dipolaires calculés (par simple addition vectorielle) pour les trois isomères de rotation sont nettement supérieurs (de 1,6 à 2,4 D) à la valeur expérimentale; la correction que peut apporter l'effet inductif à travers les liaisons (tel qu'il est estimé par la méthode de Smith et Eyring) est très certainement insuffisante pour justifier cette différence; par contre, l'interaction électrostatique entre la liaison C—Br du carbone central, et, d'une part le groupe Cl_3C, et d'autre part, l'autre liaison C—Br, pourra certainement rendre compte de cette différence.

Les synthèses des composés du tableau ont essentiellement mis en jeu des additions radicalaires de polyhalogénométhanes (CCl_4 et CCl_3Br) sur les alcènes appropriés. Pour les composés 2, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 l'initiateur est le peroxyde de benzoyle; à 80°C, le temps de chauffage (dans un auto-

TABLEAU.

Moments dipolaires ([a]) *d'une série d'alcanes et d'alcènes polyhalogénés.*

Composés.	a_ε ([b]).	a_n ([b]).	$\lvert\vec{\mu}\rvert$ ([c]).
1. $Cl_3C—CH_2—CH_2—Cl$	–	–	1,22 ([d])
2. $Cl_3C—CH_2—CH_2—Br$	0,283 ± 0,002	0,100 ± 0,007	0,70 ± 0,02
3. $Cl_3C—CH_2—CH_2—I$	0,251 ± 0,001	0,140 ± 0,005	0,60 ± 0,02
4. $Cl_3C—CH_2—CHCl—CH_3$	1,307 ± 0,010	0,077 ± 0,005	1,68 ± 0,01
5. $Cl_3C—CH_2—CHBr—CH_3$	0,818 ± 0,002	0,104 ± 0,006	1,42 ± 0,01
6. $Cl_3C—CH_2—CHCl—C(CH_3)_3$	2,158 ± 0,007	0,100 ± 0,005	2,40 ± 0,01
7. $Cl_3C—CH_2—CHBr—C(CH_3)_3$	1,815 ± 0,006	0,122 ± 0,006	2,37 ± 0,01
8. $Cl_3C—CH_2—CCl(CH_3)_2$	1,480 ± 0,014	0,091 ± 0,005	1,85 ± 0,01
9. $Cl_3C—CH_2—CBr(CH_3)_2$	1,023 ± 0,002	0,117 ± 0,004	1,65 ± 0,01
10. $Cl_3C—CH_2—CHFCl$	0,612 ± 0,003	0,028 ± 0,004	1,17 ± 0,01
11. $Cl_3C—CH_2—CHCl_2$	0,465 ± 0,010	0,097 ± 0,004	1,08 ± 0,02
12. $Cl_3C—CH_2—CHFBr$	0,513 ± 0,002	0,081 ± 0,007	1,11 ± 0,01
13. $Cl_3C—CH_2—CHBrCl$	0,401 ± 0,002	0,113 ± 0,009	0,94 ± 0,02
14. $Cl_3C—CH_2—CCl_2—CH_3$	0,803 ± 0,014	0,103 ± 0,004	1,38 ± 0,02
15. $Cl_3C—CHBr—CH_2Br$	0,430 ± 0,003	0,133 ± 0,008	1,03 ± 0,02
16. $Cl_3C—CH_2—CH_3$	1,983 ± 0,007	0,030 ± 0,003	1,84 ± 0,01
17. $Cl_3C—CH=CH_2$	1,481 ± 0,008	0,058 ± 0,008	1,56 ± 0,01
18. $Cl_3C—CH_2—C(CH_3)=CH_2$	1,645 ± 0,004	0,079 ± 0,003	1,79 ± 0,01

([a]) Exprimés en debyes à 25,0 ± 0,02°C dans le solvant cyclohexane.
([b]) a_ε et a_n sont respectivement les pentes des droites

$$\varepsilon_{\text{solution}} - \varepsilon_{\text{solvant}} = f(*) \quad \text{et} \quad n^2_{\text{solution}} - n^2_{\text{solvant}} = f(*).$$

Le calcul du moment dipolaire du soluté en solution diluée se fait par la formule de Hedestrand :

$$\mu^2 = \frac{27kT}{4\pi N_A} \times \frac{1}{d_1(\varepsilon_1+2)^2} \times (a_\varepsilon - a_n) \times M_2,$$

avec
ε_1 = Cte diélectrique du solvant;
d_1 = densité du solvant;
M_2 = masse moléculaire du soluté;
T = 25,00°C.

(*) f est mis pour $f_{(\text{concentration})}$.
([c]) L'erreur exprimée est l'erreur expérimentale.
([d]) Dans le benzène à 25°C ([4]).

clave avec agitation) est d'autant plus long (de 4 à 24 h) que l'alcène utilisé est plus encombré; pour un excès de 50 % de polyhalogénométhane par rapport à l'alcène, les rendements sont de 50 à 90 %. Pour les composés 10 à 14, l'addition de CCl_3X sur l'halogénure vinylique approprié s'effectue en présence du couple Cu^+/Cu^{++}, selon un mode opératoire similaire à celui de Asscher et Vofsi ([7]); le temps de chauffage (dans une ampoule de « pyrex » scellée sous une pression inférieure à 1 mm de mercure) est de l'ordre de 15 h.

La rupture exclusive de la liaison C—Br dans l'addition de CCl_3Br au fluorure et au chlorure de vinyle est prouvée par étude R. M. N. des

produits : le déplacement chimique du proton CHFBr du composé 12 est nettement différent de celui du proton correspondant du composé 10; le spectre du composé 13 est de type ABX et non A_2X (cas de $CCl_2Br-CH_2-CHCl_2$).

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) Partie VII : A. Caristan, H. Bodot et P. Bothorel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) H. Bodot, M. Carles-Lorjou et L. Pujol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2132.

(3) H. Bodot, A. Leray et L. Pujol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 251.

(4) H. B. Thompson et C. W. Lawson, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1788-1789.

(5) H. Bodot, J. Fedière, G. Pouzard et L. Pujol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3260.

(6) A. Caristan, P. Bothorel et H. Bodot, *J. Chim. phys.* (sous presse).

(7) M. Asscher et D. Vofsi, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 1887.

(*Laboratoire de Synthèse,*
Structure et Réactivité des systèmes contraints,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, Centre de Saint-Jérôme,
13-*Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation du vinyl-phényl-glycol, par catalyse homogène, sur le* cis-*dichloro-bis-(triphénylphosphine)-palladium* (II). Note (*) de MM. **André Marbach** et **Yves Louis Pascal**, présentée par M. Henri Normant.

Le complexe *cis*-$PdCl_2(P\Phi_3)_2$ est utilisé en solution homogène, dans différents solvants, pour l'isomérisation du phényl-1 butène-3 diol-1.2. On obtient un seul produit, le cétol : phényl-1 butanol-1 one-2. Les meilleurs rendements sont obtenus avec le diméthylformamide, et atteignent 100 %.

Depuis quelques années, les réactions homogènes catalysées par des complexes de métaux de transition prennent une rapide extension. A côté des nombreuses réactions d'hydrogénation et de polymérisation homogènes connues [(1), (4)], les études d'isomérisation semblent se réduire, pour le moment, aux isomérisations *cis-trans* et aux migrations de double liaisons (2).

A la suite de nos travaux sur les transformations de glycols du type Ar—CHOH—CHOH—CH=CH_2 sur des catalyseurs hétérogènes au palladium (3), nous avons essayé des transformations en phase homogène à l'aide du *cis*-dichloro-bis-(triphénylphosphine)-palladium (II), $PdCl_2(P\Phi_3)_2$, bien connu pour ses propriétés de catalyseur d'hydrogénation, surtout en présence de $SnCl_2$ comme co-catalyseur (4).

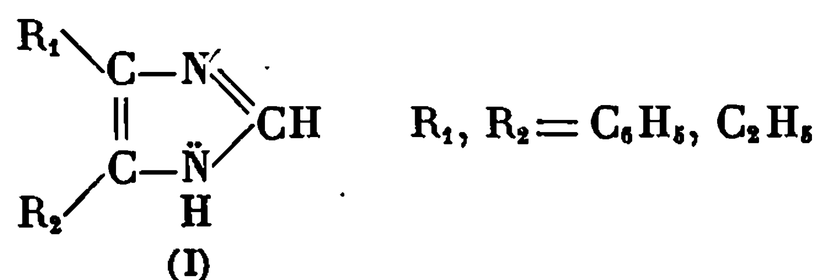
Ce complexe a été préparé suivant une méthode décrite (4). La réaction est simplement effectuée dans un ballon muni d'un réfrigérant et contenant le glycol, le catalyseur et le solvant, dans lequel on fait barboter un gaz inerte pour homogénéiser le mélange.

Un bain métallique d'alliage de Wood fondu permet d'effectuer la manipulation à température constante. A la fin de la réaction, le solvant est éliminé, ainsi que le catalyseur, et le mélange est séparé par distillation.

Avec le phényl-1 butène-3 diol-1.2 (vinyl-phényl-glycol) et les différents solvants du catalyseur que nous avons utilisés, le seul produit obtenu est toujours le cétol : phényl-1 butanol-1 one-2, que nous avons caractérisé par spectroscopie R. M. N. et infrarouge (tableau).

La réaction a également été faite avec le formamide, mais on obtient la glyoxaline (I) (5), résultat de l'action du formamide sur le cétol qui

s'est formé. Cette méthode de préparation particulièrement simple, en une étape, peut présenter un intérêt.



Pour les expériences décrites ci-dessus, nous avons utilisé le catalyseur avec des concentrations $PdCl_2(P\Phi_3)_2$/solvant/glycol de 20-25 mg/5 ml/1 g. La concentration catalyseur/glycol n'est pas critique, car avec le DMF, le glycol est encore transformé avec 75 % de rendement pour 5 mg/g de

TABLEAU.

Solvant.	Durée de l'expérience (h).	Tempé-rature. (°C).	Rendement % en C_6H_5–CHOH–CO–C_2H_5.
$CHCl_3$	18	60	10–12
C_6H_6	15	80	0
CH_3—NO_2	21	100	1
CH_2OH—CH_2OH	5	150	20–25
Diglyme	5	150	0
DMF	5	150	85–100 (*)
HMPT	5	160	25– 30

(*) Ce rendement est pratiquement acquis au bout de 2 h.

glycol. En dessous de 5 mg/g le rendement décroît rapidement; à 3 mg/g il n'est plus que de 28-30 %, et est pratiquement nul à 2 mg/g.

Pour le gaz de barbotage, on peut prendre indifféremment de l'anhydride carbonique ou de l'azote, les rendements étant identiques à condition que les gaz soient secs. L'humidité dans le mélange réactionnel occasionne un précipité de palladium métallique.

Nous avons effectué des expériences identiques avec le (thiényl-2)-1 butène-3 diol-1.2 et le (furyl-2)-1 butène-3 diol-1.2 pendant 2 h dans le DMF à 150°. On obtient ainsi les cétols Ar—CHOH—CO—C_2H_5, mais les rendements ne dépassent guère 30 % et l'on obtient, dans les deux cas, des polymères abondants.

Des expériences faites avec des glycols semblables, mais sans liaison éthylénique, C_6H_5—CHOH—CHOH—C_6H_5 et C_6H_5—CHOH—CHOH—C_2H_5 n'ont donné aucun résultat dans des conditions analogues; dans les deux cas, on récupère le produit de départ inchangé. Ceci semble montrer que l'isomérisation ne se fait qu'en présence d'une double liaison, par l'intermédiaire d'un complexe π-métallique.

Des expériences ont été effectuées, dans les mêmes conditions, avec les catalyseurs correspondants contenant du nickel (II) ou du platine (II), et n'ont donné aucune transformation.

D'autres réactions de ce type ont été étudiées, et feront l'objet de communications ultérieures, ainsi que les mécanismes de l'isomérisation et les effets des solvants.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) H. Halpern, J. F. Harrod et B. R. James, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5150; J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1966, p. 1711; P. Cossee, *J. Catal.*, 3, 1964, p. 80; R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4717.

(2) M. Orchin, *Advances in Catalysis*, 16, 1966, p. 1.

(3) Y. L. Pascal, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 277; A. Marbach et Y. L. Pascal, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 540 et 990.

(4) H. Itatani et J.-C. Bailar, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 44, 1967, p. 147.

(5) A. Novelli, *Anales soc. quim. argentina*, 27, 1938, p. 161; I. J. Krems et P. E. Spoerri, *Chem. Rev.*, 40, 1947, p. 279.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences,* Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, 75-Paris,* 5e.)

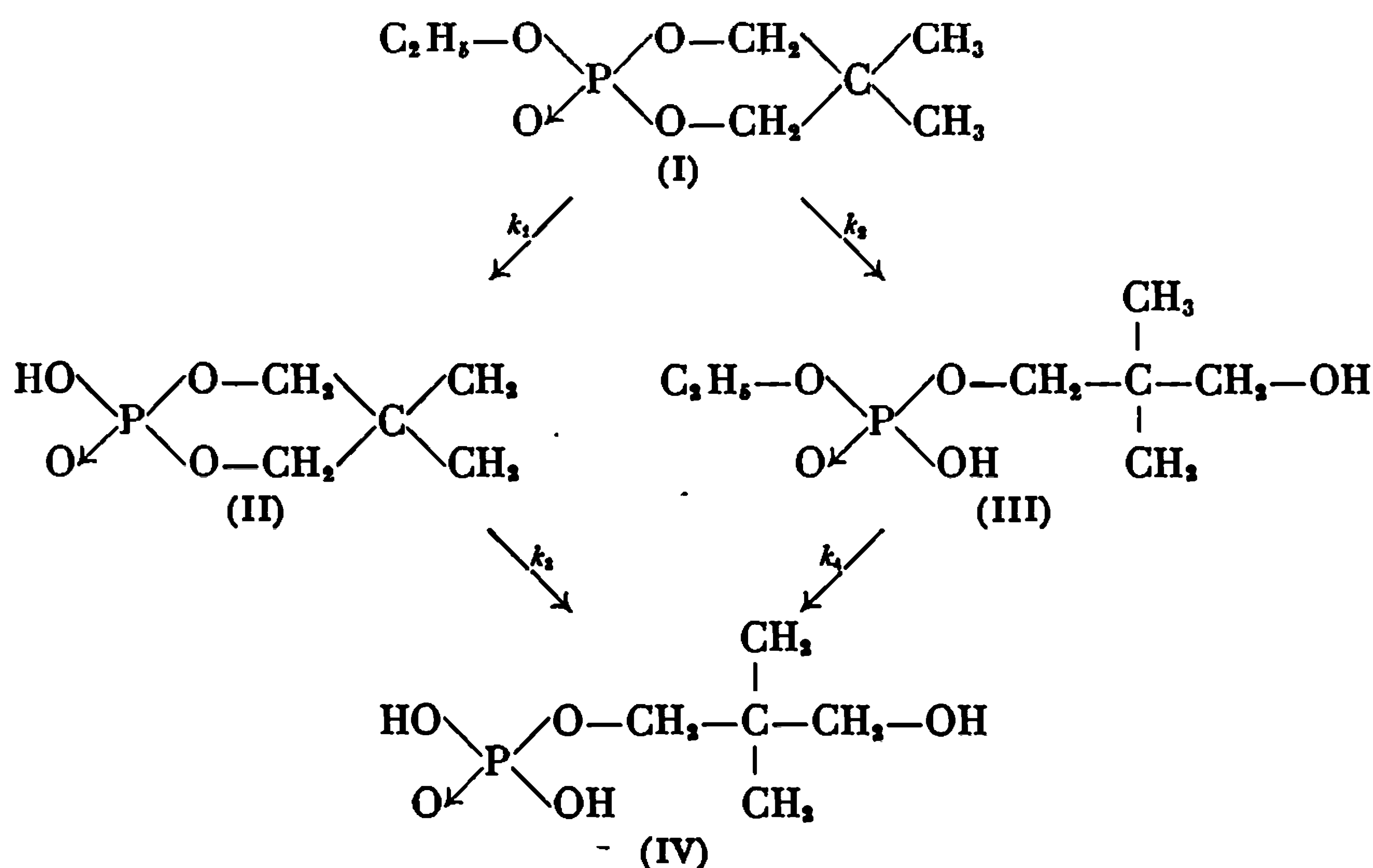
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la cinétique de l'hydrolyse à pH 1 de l'oxo-2 éthoxy-2 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinane-1.3.2.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Majoral, Jean Devillers** et **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

L'hydrolyse à pH 1 de l'oxo-2 éthoxy-2 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinane-1.3.2 conduit à l'oxo-2 hydroxy-2 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinane-1.3.2 et au phosphate monoéthylique et mono (diméthyl-2.2 hydroxy-3 propylique). Ces deux composés sont ensuite hydrolysés à leur tour en phosphate mono (diméthyl-2.2 hydroxy-3 propylique). La cinétique de l'ensemble de ces réactions est étudiée et les valeurs des différentes constantes de vitesse sont calculées.

Poursuivant nos travaux sur les esters phosphoriques cycliques, nous avons étudié la cinétique de l'hydrolyse à pH 1 de l'oxo-2 éthoxy-2 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinane-1.3.2 (I).

Les solutions de départ (0,2 M) — 7,76 g de ce phosphate I et 200 cm^3 de solution tampon à pH 1 (acide chlorhydrique + glycocolle) — sont introduites dans des ampoules en verre qu'on scelle et qu'on plonge dans un bain d'huile dont la température (100°C) est stabilisée à ± 0,02°C par un thermostat. Ces ampoules y sont maintenues pendant des temps variables, puis retirées et rapidement refroidies dans le mélange éthanol-neige carbonique.

L'hydrolyse de l'oxo-2 éthoxy-2 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinane-1.3.2 conduit dans ces conditions à trois composés : l'oxo-2 hydroxy-2 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinane-1.3.2 (II), le phosphate monoéthylique et mono (diméthyl-2.2 hydroxy-3 propylique) (III) et le phosphate mono (diméthyl-2.2 hydroxy-3 propylique) (IV).



Le composé IV est hydrolysé ultérieurement en acide orthophosphorique mais on n'en décèle la présence qu'après 50 h. Les produits résultant de l'hydrolyse sont isolés sous forme de sel d'ammonium. La figure 1 représente les courbes de variation de concentration de ces composés en fonction du temps.

On peut raisonnablement considérer les concentrations en eau et en ions H^+ comme constantes tout au long de l'expérience et les réactions

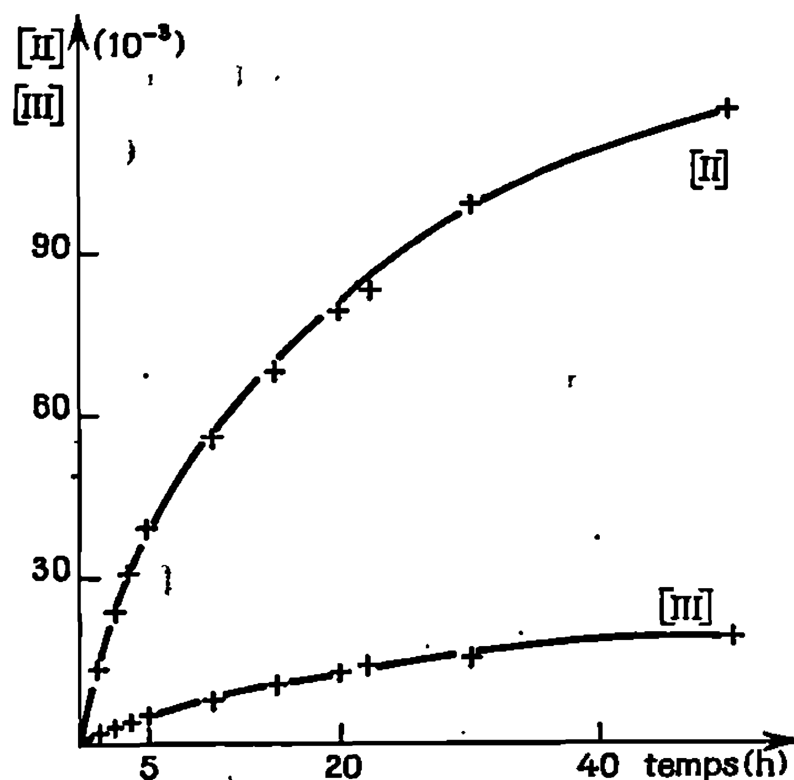


Fig. 1.

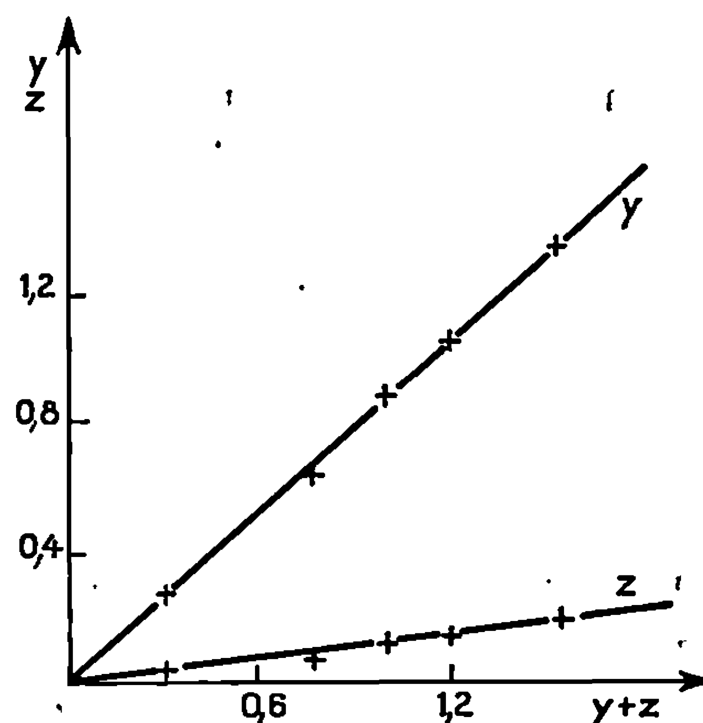


Fig. 2.

concurrentes et succesives comme d'ordre apparent 1. La vitesse de disparition du phosphate cyclique (I) s'écrit :

(a) $$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = -(k_1 + k_2)[\mathrm{I}].$$

La courbe donnant $\log_{10}[\mathrm{I}]$ en fonction de t est une droite, ce qui est en accord avec l'hypothèse de l'ordre 1. On en déduit

$$k_1 + k_2 = 5,307.10^{-4}\,\mathrm{mn}^{-1}.$$

Durant les cinq premières heures de l'hydrolyse, la quantité de l'ester phosphorique (IV) est négligeable, ce qui permet de traiter les réactions (I) → (II) et (I) → (III) comme si elles se produisaient seules. Le rapport des concentrations reste constant pendant cette même durée et égal à k_1/k_2 (*voir* la figure 2). y et z représentent les concentrations en moles par litre respectivement du phosphate cyclique (II) et de l'ester phosphorique (III).

On en déduit : $k_1/k_2 = 6,61$, d'où

$$k_1 = 4,61.10^{-4}\,\mathrm{mn}^{-1}, \quad k_2 = 0,697.10^{-4}\,\mathrm{mn}^{-1}.$$

Ce rapport k_1/k_2, ainsi que la somme k_1+k_2, a été calculé à partir des droites obtenues par la méthode des moindres carrés.

Les vitesses de formation du phosphate cyclique (II) et de l'ester phosphorique (III) s'écrivent respectivement

$$(b) \qquad \frac{d[\mathrm{II}]}{dt} = k_1[\mathrm{I}] - k_3[\mathrm{II}];$$

$$(c) \qquad \frac{d[\mathrm{III}]}{dt} = k_2[\mathrm{I}] - k_4[\mathrm{III}].$$

On peut résoudre facilement le système différentiel constitué par les équations (*a*), (*b*) et (*c*) en utilisant, par exemple, la transformation de Laplace. Nous obtenons finalement

$$x = x_0\, e^{-(k_1+k_2)t},$$

$$y = \frac{k_1 x_0}{k_1+k_2-k_3}\left[-e^{-(k_1+k_2)t} + e^{-k_3 t}\right],$$

$$z = \frac{k_2 x_0}{k_1+k_2-k_4}\left[-e^{-(k_1+k_2)t} + e^{-k_4 t}\right],$$

avec

$$x = [\mathrm{I}], \qquad x_0 = [\mathrm{I}]_0, \qquad y = [\mathrm{II}], \qquad z = [\mathrm{III}]$$

et

$$k_3 \neq k_1 + k_2, \qquad k_4 \neq k_1 + k_2.$$

Les deux dernières expressions peuvent se mettre sous la forme

$$k_3 = f(k_3, y, t),$$
$$k_4 = g(k_4, z, t),$$

k_1, k_2 et x_0 étant connus, on peut, pour chaque couple de valeurs de y et t ou z et t, tracer le graphe de $\mathrm{Y} = f(k_3, y_i, t_i)$ et celui de $\mathrm{Z} = g(k_4, z_i, t_i)$. Leurs intersections respectivement avec les droites $\mathrm{Y} = k_3$ et $\mathrm{Z} = k_4$ donnent les solutions de ces équations. A côté des solutions étrangères $k_3 = k_1 + k_2$ et $k_4 = k_1 + k_2$, on obtient la valeur de k_3 et celle de k_4, valeurs que l'on peut calculer avec plus de précision par itération. En raison des erreurs expérimentales et de l'imprécision sur k_1 et k_2, on constate une certaine dispersion des valeurs de k_3 et k_4 selon les couples y_i, t_i et z_i, t_i utilisés. Néanmoins les résultats sont suffisamment bons pour nous permettre de donner un ordre de grandeur pour k_3 et k_4,

$$k_3 = 0,66.10^{-4}\ \mathrm{mn}^{-1}, \qquad k_4 = 1,65.10^{-4}\ \mathrm{mn}^{-1}.$$

Des essais de plus longue durée entrepris pour terminer cette étude cinétique nous posent certaines difficultés pour séparer le phosphate

mono(diméthyl-2.2 hydroxy-3 propylique) (IV) de l'acide orthophosphorique qui apparaît alors.

Des essais à température, concentration et pH différents, ainsi que des essais d'hydrolyse d'oxo-2 méthoxy- ou phénoxy-2 dioxaphosphorinane-1.3.2, sont également en cours.

(*) Séance du 17 février 1969.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Densité du plomb à l'état liquide entre* 330 *et* 1550°C.

Note (*) de M. **Louis-Didier Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

La densité du plomb à l'état liquide peut être exprimée par une fonction quadratique de la température :

$$\rho = 10,665 - 12,64.10^{-4}(T - T_f) + 10,08.10^{-8}(T - T_f)^2.$$

La densité du plomb à l'état liquide a été mesurée entre 330 et 1550°C par la méthode utilisant le principe d'Archimède. Le mode opératoire a été présenté dans une Note précédente ([1]). Le creuset en alumine frittée, contient environ 720 g de plomb (pureté 99,999). Le plongeur en tungstène, de volume compris entre 5 et 8 cm³, est suspendu par un fil de tungstène, de diamètre 2/10 de millimètre, au bras d'une balance « Mettler » sensible au milligramme. Le volume du plongeur est déterminé à la température ambiante par pesée dans de l'eau distillée, du tétrachlorure de carbone et du mercure, en le suspendant à un fil très fin en molybdène (diamètre : 4/100 mm). La différence obtenue dans les mesures du volume du plongeur en prenant successivement un liquide mouillant ou non mouillant est de l'ordre de 0,02 %. La variation du volume du plongeur en fonction de la température est déduite des valeurs proposées par White ([2]). Les manipulations sur le plomb sont faites à des températures variables avec un programme de température régulé (40°/h). Les lectures des pesées se font tous les 7 degrés, aussi bien en température montante qu'en température descendante et l'on vérifie la constance des lectures. En raison de la tension superficielle élevée du plomb

$$\gamma\,(\text{erg.cm}^{-2}) = 458 - 0,133\,(T - T_f),$$

l'influence de la force σ due à la traversée de la surface du plomb par le fil de suspension en tungstène (diamètre : 2/10 mm) ne doit pas être négligée. Cette force $\sigma = 2\pi r\gamma\cos\theta$ s'ajoute ou se retranche à la pesée selon le signe de $\cos\theta$. Elle est mesurée en faisant traverser le bain soit par un fil, soit par deux fils. L'expérience a montré qu'aux basses températures, l'angle de raccordement θ est $> 90°$, alors qu'à des hautes températures $\theta < 90°$. Les valeurs de l'angle θ ont été du reste vérifiées en prenant, par photographie, l'image d'une goutte de plomb liquide posée sur un support plat en tungstène sous argon. On s'assure que le plongeur en tungstène n'est pas attaqué par le plomb liquide en le pesant avant et

TABLEAU.

Comparaison des valeurs de la densité du plomb à l'état liquide pour différents auteurs.

Auteurs.	ΔT (°C).	ρ_{T_f} (g.cm³).	$-\frac{d\rho}{dt}.10^4$.	Méthode utilisée.
Schneider. . . .	410– 710	10,66	13,26	Pression de bulles
Strauss.	335– 807	10,683	12,53	Archimède directe
		10,689	$14{,}66 - 38{,}4\,.\,10^{-4}\,(T - T_f)$	Plongeur en tungstène
Kirshenbaum.	357–1700	10,678	13,174	Archimède directe Plongeur graphite
Basin.	327–1056	10,676	12,887	Affaiblissement d'un rayonnement γ
Crawley.	350– 550	10,66	12,220	Pycnomètre graphite
Hesson.	373– 739	10,664	12,03	Volumétrique Creuset Tantale
Présent travail.	330–1550	10,665	$12{,}64 - 20{,}16\,.\,10^{-4}\,(T - T_f)$	Archimède directe Plongeur en tungstène

après chaque manipulation et en redéterminant son volume à la température ambiante. Nos mesures faites jusqu'à 1550°C ont montré une perte maximale de poids du plongeur inférieure à 12 mg sur un poids total de 150 g (— 0,008 % en poids); par contre, deux manipulations faites jusqu'à 1450° n'ont donné aucune variation de poids du plongeur. Rappelons que d'après Alden, Stevenson et Wulff [3], la solubilité du tungstène dans le plomb liquide est inférieure à 0,005 % en poids (0,0056 % at.) à 1200°C, ce qui correspondrait, dans nos expériences, à une perte de poids du plongeur inférieure à 36 mg.

Nos résultats sont bien reproductibles et montrent une dispersion sur la densité plus faible que ± 0,008. La figure 1 représente la variation du volume spécifique en fonction de la température. Le volume spécifique du plomb peut être exprimé par une fonction quadratique de la température :

$$v = 0{,}09376 + 11{,}14\,.\,10^{-6}\,(T - T_f) + 0{,}33\,.\,10^{-9}\,(T - T_f)^2$$

ou, en exprimant la densité en fonction de la température :

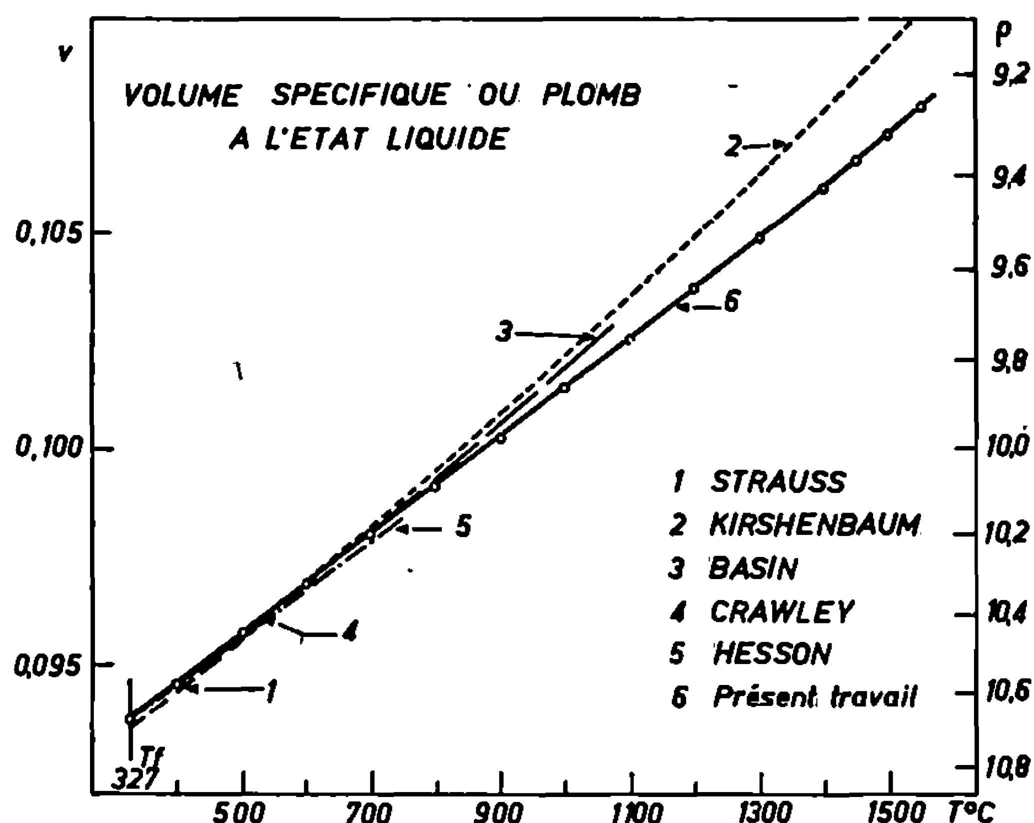
$$\rho = 10{,}665 - 12{,}64\,.\,10^{-4}\,(T - T_f) + 10{,}08\,.\,10^{-8}\,(T - T_f)^2.$$

Les valeurs calculées à partir de cette dernière équation et comparées avec nos valeurs expérimentales moyennes indiquent un écart-type moyen de ± 0,003.

Une revue complète des valeurs publiées sur la densité du plomb à l'état liquide a été présentée par Kirshenbaum [4]. Nous ne comparons nos valeurs qu'avec celles obtenues ces dix dernières années (*voir* tableau).

La plupart des auteurs ont étudié la densité du plomb dans un intervalle de température restreint, de l'ordre de 300 à 400° et les résultats sont donnés par une équation linéaire $\rho = a - b\mathrm{T}$. Kirshenbaum, Cahill et Grosse ([4]) ont obtenu des valeurs de densité à hautes températures (entre 1328 et 1700°) et une valeur à basse température (au point d'ébullition du mercure T = 356,7°C); en traitant leurs résultats par la méthode des moindres carrés, ces auteurs indiquent que la densité du plomb liquide est une fonction linéaire de la température.

Nos propres résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par Kirshenbaum, car nous trouvons non seulement une courbure sensible



pour l'expression de la densité en fonction de la température, mais aussi des valeurs absolues de densité nettement plus grandes à haute température, de l'ordre de 2,15 % à 1550°C : ρ_{1550} Kirshenbaum = 9,068 et ρ_{1550} présent travail = 9,264.

Ce désaccord peut être dû à plusieurs causes : Kirshenbaum a utilisé un plongeur en graphite Dixon E 821, dont les coefficients moyens de dilatation linéaire sont connus jusqu'à 600°C seulement. L'extrapolation jusqu'à des températures de 1700° est peut-être hasardeuse. De plus, la tige de suspension de leur plongeur (diamètre : 2 mm à la température ambiante) à la traversée de la surface du métal liquide occasionne une correction assez importante sur l'effet de la tension superficielle (0,6 % au point d'ébullition du plomb). En outre, l'angle de raccordement plomb/graphite est considéré comme constant et égal à 140°, quelle que soit la température, ce qui peut ne pas être évident (*voir* plus haut). Enfin, une difficulté subsiste pour déterminer avec exactitude le volume du plongeur immergé à une température quelconque (détermination de la surface du bain liquide par contact électrique).

Signalons que Strauss ([5]) a étudié la densité du plomb à l'état liquide jusqu'à 807°C et a proposé une représentation de la densité soit linéaire

(déviation standard 0,0103), soit parabolique (déviation standard 0,0097) en fonction de la température. L'extrapolation de la droite donnerait pour 1550°C : $\rho = 9,151$, alors que l'extrapolation de la parabole donnerait $\rho = 9,337$. Rappelons que notre propre valeur de densité à 1550°C est $\rho = 9,264$.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) L.-D. Lucas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6403.
(2) J. O'M. Bockris, J. L. White et J. D. Mackenzie, *Physicochemical Measurements at High Temperatures*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1959, p. 348.
(3) T. Alden, D. A. Stevenson et J. Wulff, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 15.
(4) A. D. Kirshenbaum, J. A. Cahill et A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 1961, p. 33.
(5) S. W. Strauss, L. E. Richards et B. F. Brown, *Nucl. Sci. Engn.*, 7, 1960, p. 442.
(6) A. Schneider, A. Stauffer et G. Heymer, *Naturwissensch.*, 41, 1954, p. 326.
(7) A. Schneider et G. Heymer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 286, 1956, p. 118.
(8) A. S. Basin et A. N. Solov'ev, *Zh. Prikl. Mekl. Tekh. Fiz.*, 6, 1967, p. 88.
(9) H. R. Thresh, A. F. Crawley et D. W. G. White, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 819.
(10) A. F. Crawley et D. W. G. White, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1483.
(11) J. C. Hesson, H. Shimotake et J. M. Tralmer, *J. Metals*, 20, 1968, p. 6.

(Département Chimie physique,
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, rue Président-Roosevelt,
78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du dégazage initial sur la cinétique de la gazéification*. Note (*) de MM. **François Girard** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de gazéification, conduits, d'une part sur un graphite, d'autre part sur un carbone vitreux, montrent qu'un dégazage initial sous vide ou sous azote, à 900°C, exerce une influence importante sur la cinétique d'oxydation de ce dernier. Celle-ci, qui dépend en particulier de la granulométrie et de la température maximale de traitement de l'échantillon, serait due à une modification de la texture microporeuse qui caractérise ce carbone.

La gazéification par l'oxygène à 500°C du carbone vitreux traité à 1000°C (C. V. 10) et non dégazé a permis de mettre en évidence une granulométrie critique, au-delà de laquelle l'oxyréactivité, après une diminution initiale, s'accroît très vite au fur et à mesure que l'usure augmente [1]. Afin de préciser l'origine de cette réactivité initiale relativement importante, nous avons procédé à des essais comparables sur des échantillons soumis à des dégazages préalables sous azote ou sous vide, à 900°C pendant 1 h. Nous avons déjà indiqué [2], afin de justifier notre étude sur des échantillons bruts, qu'un tel traitement pouvait modifier sensiblement la réactivité ultérieure du produit.

La figure 1 permet de comparer les variations de la réactivité en fonction du degré d'usure d'échantillons de C. V. 10 de différentes granulométries, dégazés ou non. Les manipulations, conduites par la méthode gazométrique, ont permis de suivre les variations du rapport CO/CO_2 en fonction du degré d'usure, que nous avons reportées sur la figure 2. L'examen de ces figures permet les conclusions suivantes :

Dans le cas des petits grains (0,125-0,250 et 0,025-0,050 mm), le dégazage supprime la diminution de la réactivité aux faibles usures. Il existe donc une corrélation entre le départ des oxydes de surface et la décroissance initiale de la réactivité, ce qui confirme l'interprétation donnée par Guérin et Hosti [4] qui avaient observé un phénomène analogue sur des cokes. Des variations de vitesse de réaction comparables ont été constatées par Goring et coll. [3], étudiant l'influence du maintien de l'échantillon à la température de la réaction, sous courant d'azote, pendant des temps variables, et l'on peut supposer que ce sont là encore les oxydes de surface qui doivent être mis en cause plutôt que du fer présent, comme le suggèrent ces auteurs.

La variation de la réactivité du produit dégazé est analogue à celle du produit brut, mais décalée vers les fortes usures. Ce décalage, qui correspond à une augmentation d'environ 10 % du degré d'avancement de la réaction, ne peut pas être imputé à la perte de masse de l'échantillon inhérente au dégazage qui, dans le cas du carbone vitreux, est inférieure à

0,5 %. Les courbes de réactivité de deux échantillons dégazés ensemble et gazéifiés l'un aussitôt, l'autre plusieurs mois après, de telle sorte que les oxydes de surface aient eu la possibilité de se reformer, restent comparables. Le C.V. 10 manifeste donc par suite du dégazage une « mémoire » que le seul départ des oxydes de surface ne peut expliquer et qui doit provenir d'une modification de sa texture. Le décalage des courbes vers les usures les plus élevées, qui implique que la granulométrie critique du C. V. 10 dégazé soit supérieure à celle du C. V. 10 brut, montre que cette modification de texture permet une combustion par couches plus profondes, c'est-à-dire un meilleur accès vers le centre des grains.

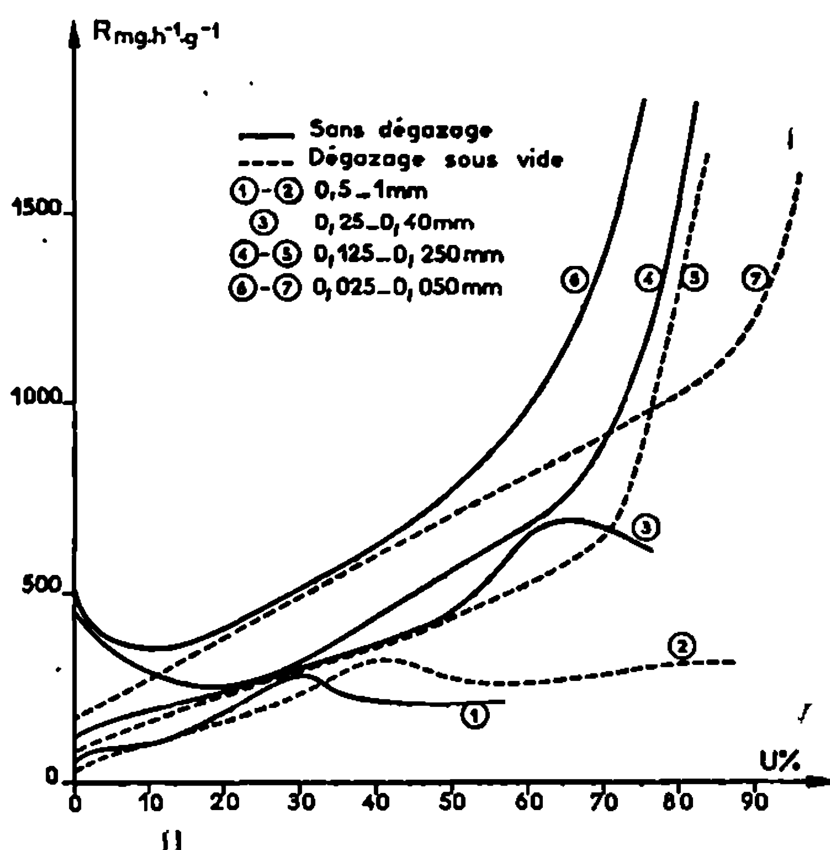


Fig. 1.

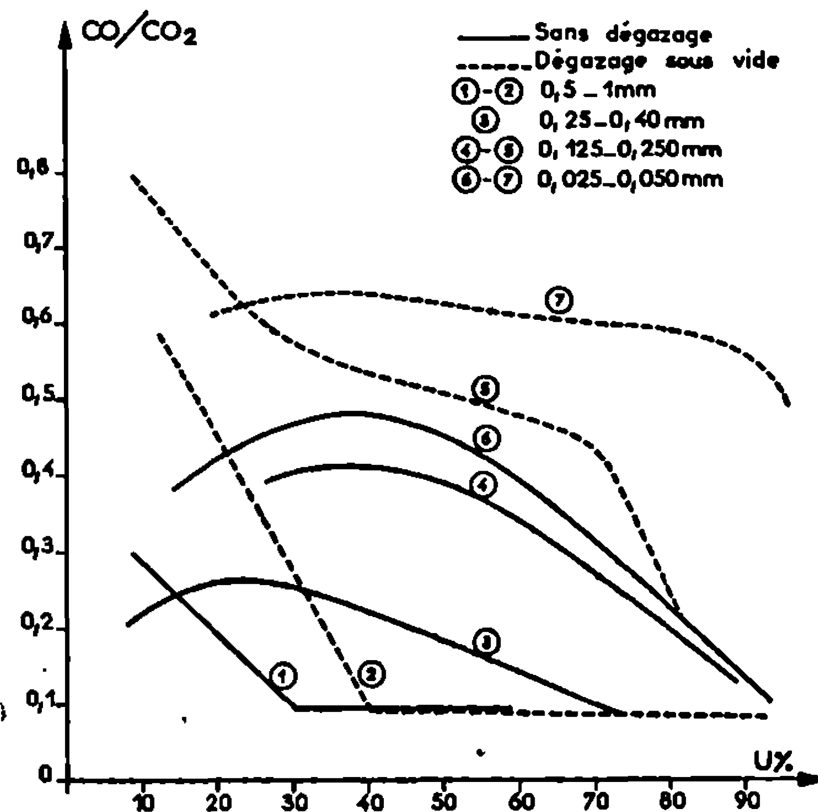


Fig. 2.

Carbone vitreux traité à 1000°C; influence du dégazage initial :

Fig. 1. — Sur la variation de la réactivité en fonction du degré d'usure.

Fig. 2. — Sur la variation du rapport CO/CO_2.

On a constaté d'autre part (tableau) qu'un dégazage d'une heure à 900°C opéré sous vide, sur des échantillons vierges de C. V. 10, entraîne une diminution de la surface accessible au krypton.

De ces observations, il s'ensuit que le dégazage sous vide du C. V. 10 affecte sa texture.

Le rapport CO/CO_2 relatif au produit dégazé est supérieur à celui du produit brut, mais les valeurs tendent à se rapprocher à un taux d'usure d'autant plus élevé que la granulométrie est plus fine. La comparaison des figures 1 et 2 montre bien que la diminution du rapport CO/CO_2 correspond à une activation vraisemblablement en rapport avec l'ouverture de la microporosité.

INFLUENCE DE LA PLUS HAUTE TEMPÉRATURE DE TRAITEMENT (H. T. T.). — La réactivité du carbone vitreux traité à 1200°C (C. V. 12), de granu-

lométrie 0,4-1 mm, gazéifié par l'oxygène à 500°C, ainsi que le rapport CO/CO_2, restent voisins, que l'échantillon soit brut ou qu'il ait été dégazé 1 h à 900°C sous azote. Par contre, après dégazage sous vide, la courbe de réactivité présente un maximum nettement plus important et le rapport CO/CO_2 prend une valeur plus grande jusqu'à l'usure correspondant au maximum de la réactivité (*fig.* 3). Nous remarquons en outre que, comme le C. V. 10, le dégazage sous vide décale les variations de la réactivité et du rapport CO/CO_2 vers les fortes usures.

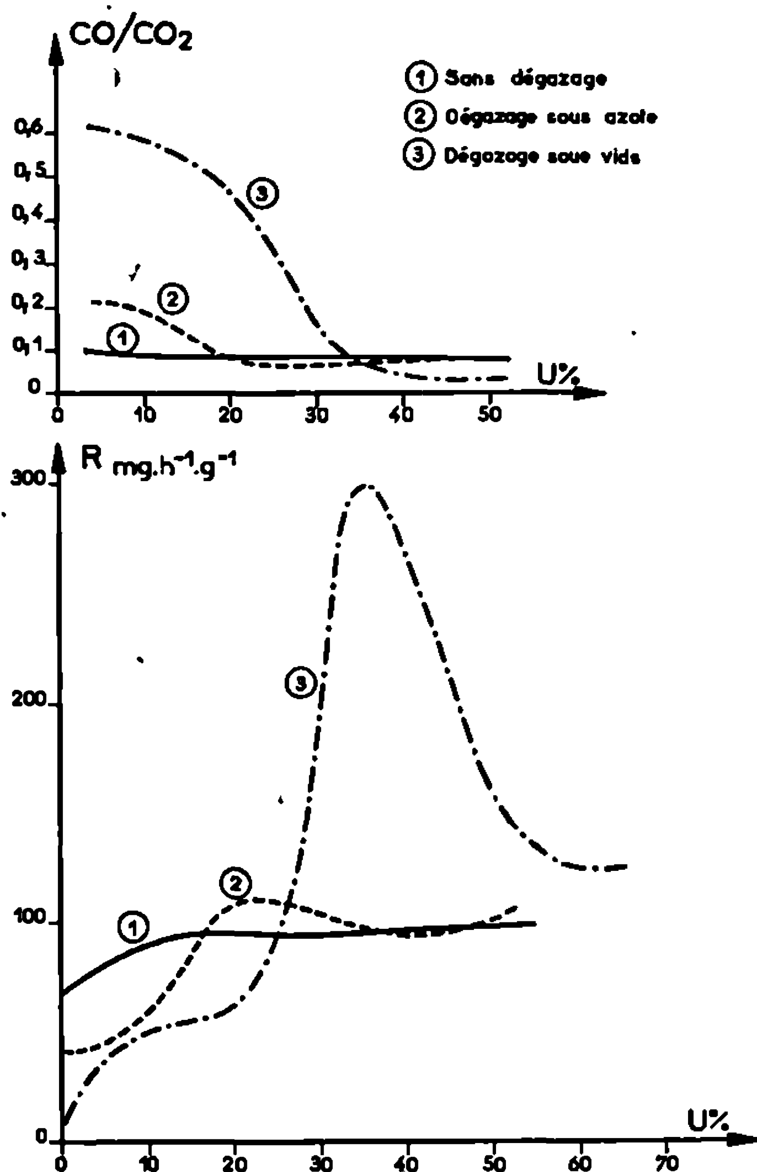


Fig. 3.

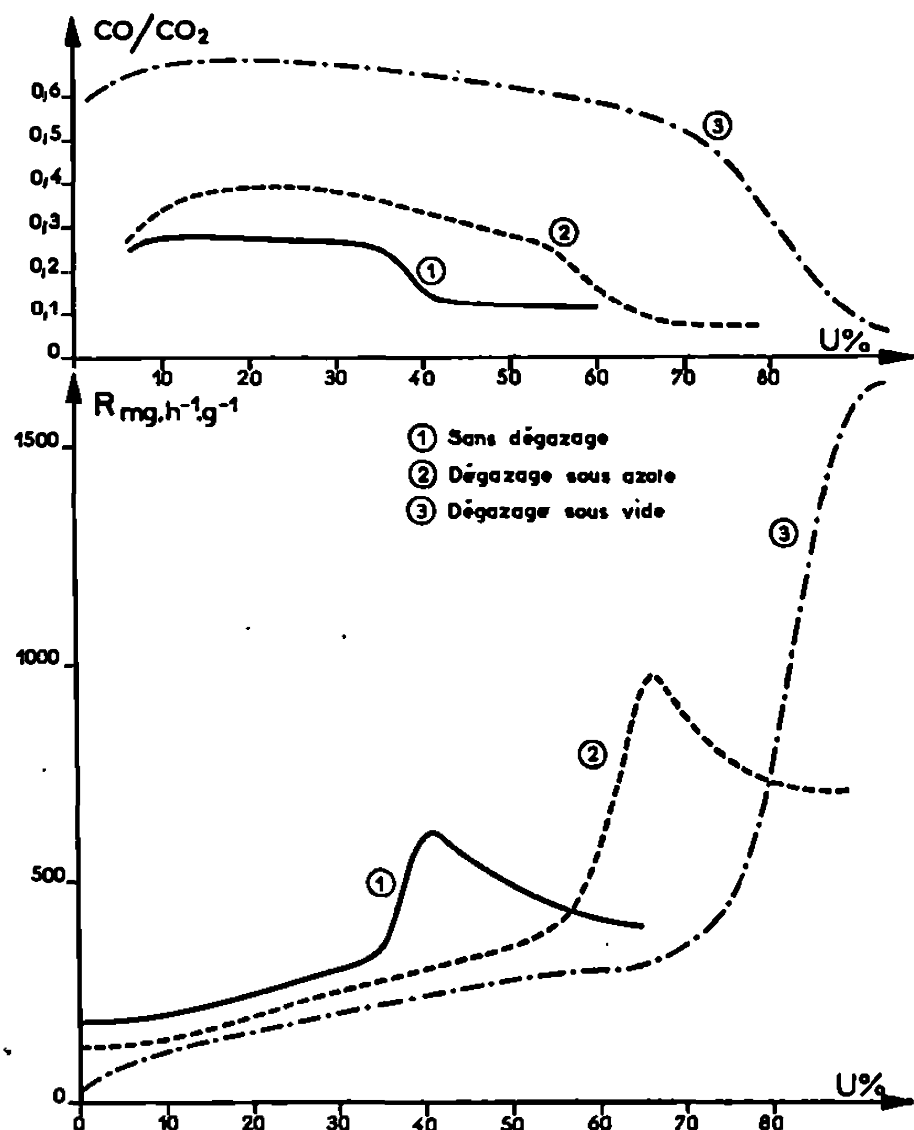


Fig. 4.

Carbone vitreux traité à 1200°C;
comparaison d'un dégazage sous vide et d'un dégazage sous azote :

Fig. 3. — Granulométrie 0,4-1 mm : variations de la réactivité et du rapport CO/CO_2 en fonction du degré d'usure.

Fig. 4. — Granulométrie 0,1-0,2 mm : variations de la réactivité et du rapport CO/CO_2.

D'autre part, dans le cas d'un échantillon de granulométrie 0,1-0,2 mm gazéifié à la même température, l'influence du dégazage apparaît plus nettement (*fig.* 4). On remarque en particulier que les réactivités maximales sont d'autant plus grandes que l'échantillon a été dégazé respectivement sous azote ou sous vide.

Dans le cas des carbones vitreux portés à 1700°C (C. V. 17) et à 2 500°C (C. V. 25), gazéifiés dans l'oxygène respectivement à 500 et 600°C, les différences de réactivité entre les échantillons bruts, dégazés sous azote

TABLEAU.

Surfaces B. E. T, mesurées par adsorption de krypton à — 196°C, *en* $m^2.g^{-1}$.

Granulométrie (mm)	0,125-0,250.	0,025-0,050.
C. V. 10 non dégazé	0,35	1,5
C. V. 10 dégazé	0,24	0,84

ou sous vide, restent proches de l'intervalle d'erreur pour des granulométries supérieures à 0,4 mm. Pour les granulométries plus fines, on retrouve les phénomènes analogues aux précédents, et les échantillons les plus réactifs sont encore ceux préalablement dégazés sous vide.

Des essais opérés sur du graphite pyrolytique G. F .E. C., porté à 3 000°C, de granulométries 0,5-1 mm et 0,125-0,250 mm, gazéifiés respectivement à 650 et 620°C dans l'oxygène, dégazé sous azote ou sous vide, ou non dégazé, ont donné des différences très faibles. Il semble toutefois que ce graphite, bien que peu sensible au dégazage préalable, ait une réactivité légèrement plus faible après dégazage sous vide.

En conclusion il apparaît que les changements, inhérents au dégazage, et observés lors de la gazéification du carbone vitreux : variation de la réactivité et du rapport CO/CO_2 en fonction du degré d'usure, dépendent de divers facteurs dont la température maximale de traitement et la granulométrie; l'importance de celle-ci semble en relation directe avec la texture microporeuse de ce carbone qui vraisemblablement subit une modification lors du dégazage.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) F. GIRARD et H. GUÉRIN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 685.
(2) F. GIRARD et H. GUÉRIN, Communication devant le G. F. E. C, (Groupe Français d'Étude des Carbones), Le Touquet, 1966.
(3) G. E. GORING, G. P. CURRAN, R. P. TARBOX et E. GORIN, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 1051.
(4) H, GUÉRIN et L. HOSTI, Communication présentée au *IVe Congrès international du Chauffage industriel*, 1952.

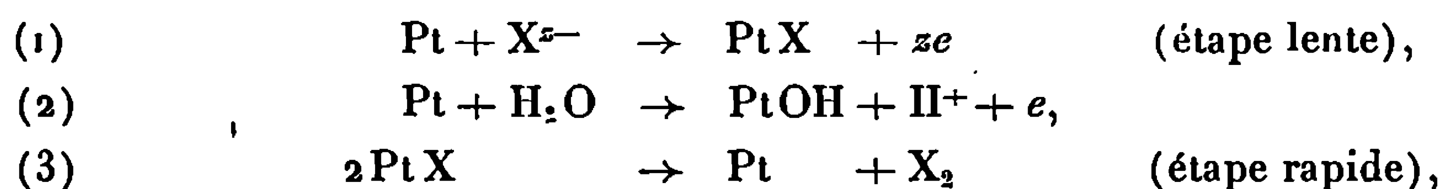
(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences*, Bât. 414, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Passivation par film d'oxyde : coefficient de transfert et symétrie des courbes voltampérométriques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Riba**, **Maurice Comtat** et **Jean Mahenc**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude systématique de l'influence du coefficient de transfert et du paramètre de Temkin est effectuée à partir d'équations cinétiques classiques dans le cas de la passivation par film d'oxyde superficiel : elle montre l'incidence de ces facteurs sur la forme des courbes voltampérométriques.

Nos résultats expérimentaux, relatifs à l'oxydation anodique des solutions aqueuses de dioxyde de soufre, de sulfures et de nitrites sur électrode de platine, ont mis en évidence un phénomène de passivation lié à la présence d'un film d'oxyde superficiel et nous ont conduit à envisager une étude systématique de ce phénomène. Ce travail s'appuie sur les résultats de Gilroy et Conway [1] relatifs à la théorie cinétique de l'inhibition et de la passivation dans les réactions électrochimiques et propose une méthode de calcul systématique de la courbe voltampérométrique à partir des coordonnées de son maximum, lorsqu'il existe. L'originalité consiste à considérer le coefficient de transfert β comme un paramètre et à montrer que l'existence d'un maximum implique pour β une réduction du domaine de variation.

Nous présentons les hypothèses générales, ainsi que la méthode de calcul dans un cas précis, en mettant l'accent sur les corrélations entre le coefficient de transfert β, le nombre d'électrons échangés z, le paramètre de Temkin f et la forme de la courbe voltampérométrique. Prenons comme exemple le cas simple correspondant au schéma réactionnel d'oxydation d'un ion X^{z-} sur l'électrode de platine Pt :



(1) $Pt + X^{z-} \rightarrow PtX + ze$ (étape lente),

(2) $Pt + H_2O \rightarrow PtOH + H^+ + e$,

(3) $2PtX \rightarrow Pt + X_2$ (étape rapide),

Pt X et Pt OH sont des adsorbats qui occupent respectivement les fractions θ_x et θ_{OH} de la surface de l'électrode.

Le premier temps du calcul est la discussion de l'existence d'un maximum. Pour cela, utilisant les notations et les principes de cinétique électrochimique de Conway [2], on écrit l'équation de vitesse de la réaction (1) dans le cas où l'adsorption suit les conditions générales définies par Temkin :

$$i = K(1-\theta)\exp\left(\frac{\beta z \mathcal{F} V}{RT}\right)\exp[-(1-\beta) f \theta].$$

Par ailleurs, le principe du quasi-équilibre appliqué à la réaction (2), compte tenu de la rapidité de l'étape de désorption (3), conduit à une

relation entre le recouvrement total θ de la surface et le potentiel V; la fonction $\theta(V)$ est une fonction monotone croissante; l'existence d'un maximum sur la courbe $i = f(V)$ implique donc un maximum sur la courbe $i = f(\theta)$. La dérivation par rapport à θ de l'équation de vitesse conduit à une équation du second degré dont la discussion montre qu'elle admet pour solution une seule valeur θ_m comprise entre o et 1, à condition

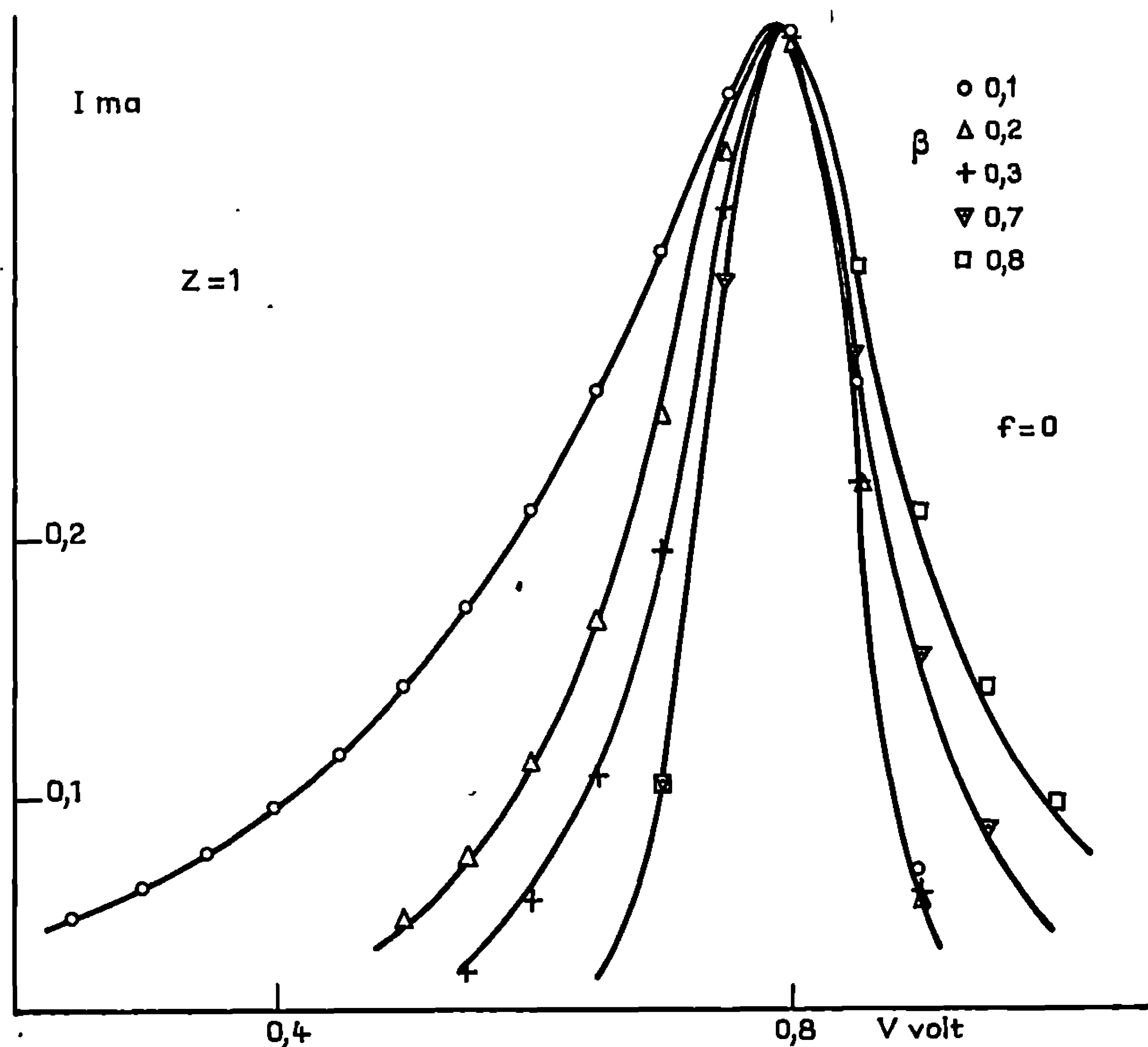


Fig. 1.

de vérifier $\beta < 1/z$. Si cette condition est remplie, le deuxième stade du calcul est l'obtention de cette valeur θ_m en fonction de β, z et f.

L'équation de vitesse est alors écrite pour la valeur de θ_m correspondant au maximum de l'intensité i_M pour le potentiel V_m. Le rapport i/i_M ne dépend que de $(V - V_M)$ et de $(\theta - \theta_m)$; le calcul de $\theta(V)$ par l'équation relative à l'étape (2) :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\left(\frac{\theta_m}{1-\theta_m}\right)^{-1} = \exp\frac{(V - V_m)\mathcal{F}}{RT}\exp[-f(\theta - \theta_m)]$$

rend donc possible l'obtention de la courbe voltampérométrique à partir des coordonnées du maximum (i_M, V_M) pour différentes valeurs des paramètres β, z et f.

Quelques résultats relatifs au cas précis considéré sont consignés sur les figures 1 et 2 pour $z = 1$; lorsque $f = 0$ (cas où l'adsorption est régie par la loi de Langmuir) la valeur de β influe sur la pente et altère la symétrie de la courbe voltampérométrique (*fig.* 1); si la valeur de β est fixée et prise arbitrairement égale à 0,5, on note que le facteur de Temkin influe sur l'évasement du pic, tout en conservant sa symétrie (*fig.* 2).

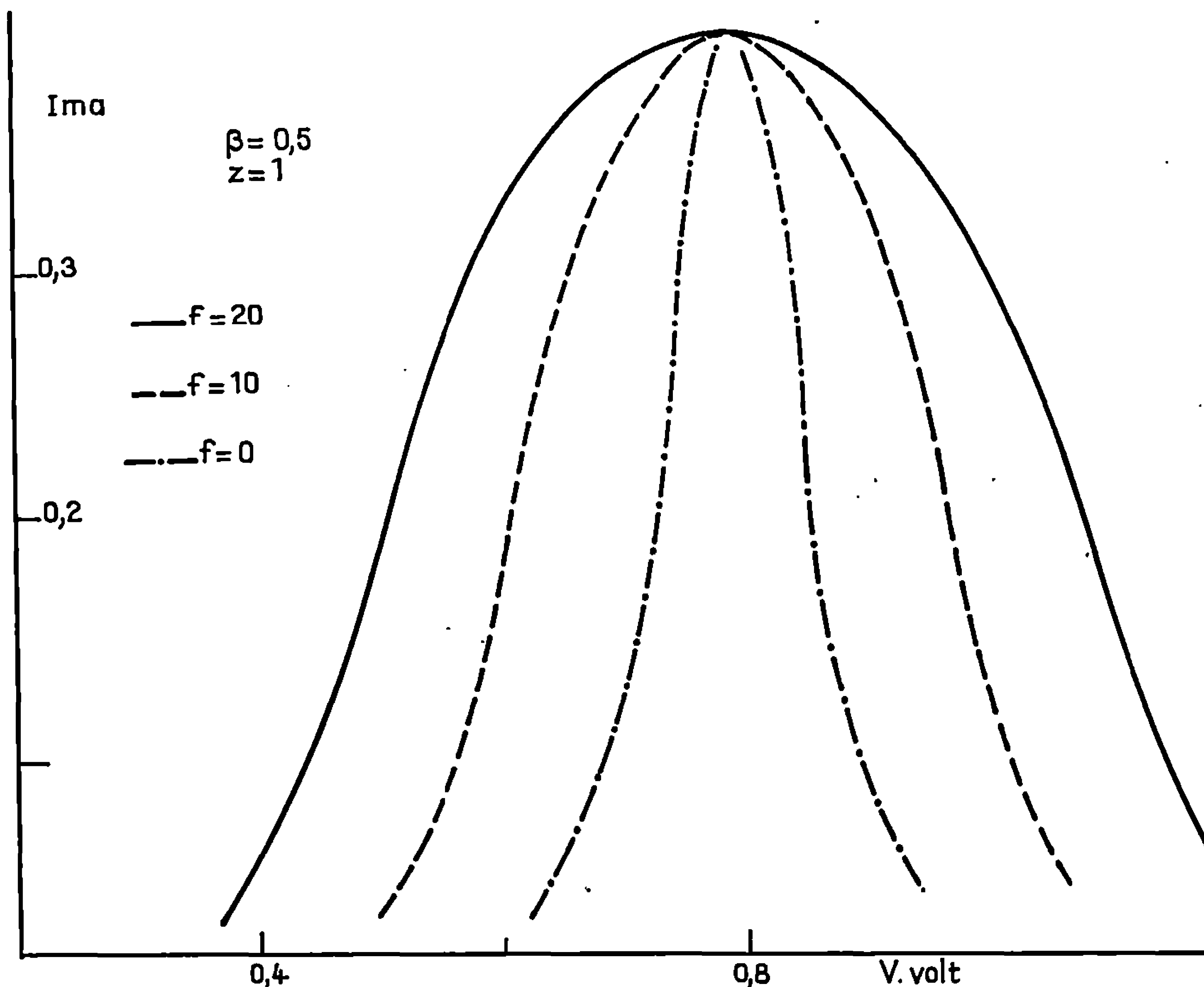


Fig. 2.

Les récentes mises au point de Conway [2] et Bauer [3] rappellent qu'il existe plusieurs interprétations physiques du coefficient de transfert : facteur de symétrie ou facteur énergétique tenant compte de la contribution d'énergie électrique dans l'énergie d'activation. Il est à noter que ni l'une ni l'autre de ces interprétations ne justifie le choix de la valeur 0,5 souvent adoptée par les électrochimistes pour de nombreuses réactions d'électrode. En fait, à défaut de justification physique satisfaisante, l'étude systématique de l'influence du coefficient de transfert sur la forme des courbes voltampérométriques a le mérite de conduire à un choix pragmatique de ce coefficient. La valeur numérique ainsi adoptée est sûrement plus satisfaisante que celle résultant du choix arbitraire trop souvent effectué. La même remarque s'applique au coefficient f de Temkin. Il faut

également noter que l'exploitation mathématique des équations de courbes voltampérométriques dans le domaine de passivation conduit à une condition d'existence d'un maximum ($\beta < 1/z$). Celle-ci devrait permettre de rejeter *a priori* certains mécanismes réactionnels présentant, dans l'étape limitante, un nombre d'électrons incompatible avec l'existence d'un maximum observé expérimentalement.

(*) Séance du 27 janvier 1969.

(1) D. Gilroy et B. E. Conway, *J. Phys. Chem.*, 69, n° 4, 1965, p. 1259.
(2) B. E. Conway, *Theory and principles of electrode processes*, The Ronald Press Company, New York, 1965.
(3) H. H. Bauer, *J. Electroanal. Chem.*, 16, n° 3, 1968, p. 419.

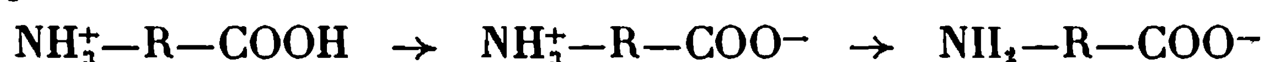
(*Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacement de l'équilibre entre les formes moléculaire et zwittérionique d'un aminoacide par effet de solvant.* Note (*) de MM. **René Gaboriaud**, **Ivan Mentre** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition de méthanol déplace l'équilibre entre les formes neutre et hybride (+ —) de certains aminoacides. L'étude de cette transformation permet de calculer les constantes d'équilibre et de préciser l'effet des différents substituants.

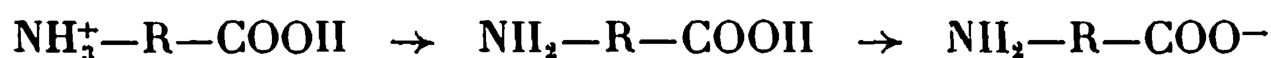
L'addition de divers solvants organiques dans les solutions aqueuses d'acides déplace leur équilibre d'ionisation. Cette opération renforce l'acidité des acides cationiques BH^+ alors que les acides neutres AH sont en général très affaiblis. Nous avons montré précédemment ([1]) que ces propriétés découlent essentiellement de l'effet stabilisant exercé par le solvant organique sur les formes moléculaires, au détriment des espèces ioniques. Nous allons montrer que ce même effet s'applique à certains aminoacides qui sont, au moins partiellement, sous forme zwittérionique en solution aqueuse et que l'addition de quantités croissantes de méthanol déplace l'équilibre de tautomérie au profit de la forme moléculaire qui existe seule dans les milieux riches en méthanol.

L'étude effectuée au laboratoire porte sur les acides aminonaphtoïques ce qui a nécessité une étude préliminaire des dérivés monofonctionnels correspondants. Les constantes d'acidité des α et β-naphtylamines et des acides α et β-naphtoïques ont été déterminées pour divers pourcentages en méthanol par deux méthodes distinctes dont les résultats se sont toujours avérés concordants. L'ionisation de ces divers composés s'accompagne en effet de variations suffisantes des spectres d'absorption pour pouvoir être suivies par spectrophotométrie ce qui permet la détermination des pK à partir de solutions très diluées en milieu tamponné. Ces mêmes constantes ont, d'autre part, été déterminées par titrage sauf en milieu très aqueux où la solubilité des réactifs est insuffisante. Le comportement des composés étudiés est analogue à celui qui a déjà été observé pour des acides de même type et, en particulier, lorsque les acides naphtoïques sont plus forts que les ions naphtylaminium en milieu aqueux, l'addition de méthanol provoque un renversement progressif de l'ordre des acidités. On peut donc prévoir qu'aux effets de substituant près, l'étude d'un acide aminonaphtoïque dans des solutions de pH croissants amènera à observer la séquence



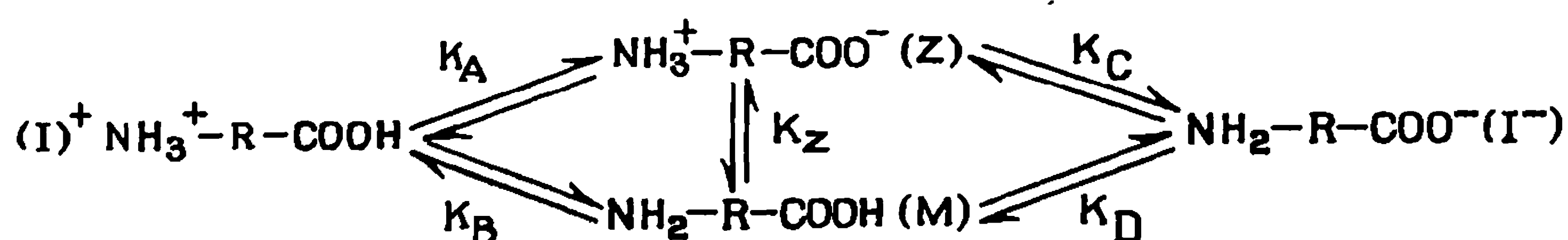
$$NH_3^+—R—COOH \rightarrow NH_3^+—R—COO^- \rightarrow NH_2—R—COO^-$$

en milieu aqueux où la fonction acide carboxylique est neutralisée en premier, et la séquence

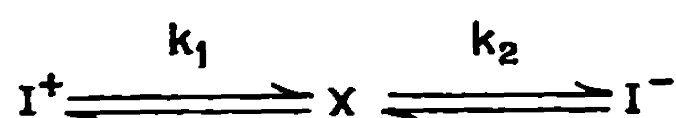


$$NH_3^+—R—COOH \rightarrow NH_2—R—COOH \rightarrow NH_2—R—COO^-$$

en milieu méthanolique où l'ion aminium est devenu l'acide le plus fort. Dans les milieux intermédiaires (et même dans l'eau où les acidités ne présentent pas une différence suffisante pour être totalement séparées) on observe un état moyen correspondant à des proportions variables des formes neutre et bichargée.



Dans chaque solvant, pur ou mixte, les formes (M) et (Z) sont en équilibre; le schéma précédent équivaut donc à



la forme intermédiaire (X) étant constituée par un mélange de M et Z dans des proportions qui ne dépendent que du milieu utilisé comme solvant. Par suite :

(1) $$pK_A + pK_C = pK_B + pK_D,$$

(2) $$k_1 = K_A + K_B,$$

(3) $$\frac{1}{k_2} = \frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D},$$

(4) $$K_z = \frac{(Z)}{(M)} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{K_D}{K_C}.$$

La détermination des constantes k_1 et k_2 a été effectuée par spectrophotométrie en utilisant la méthode de Bryson ([2]) ou en se plaçant à la

TABLEAU I.

pK_a à $t = 20$°C; force ionique : 10^{-2} M.

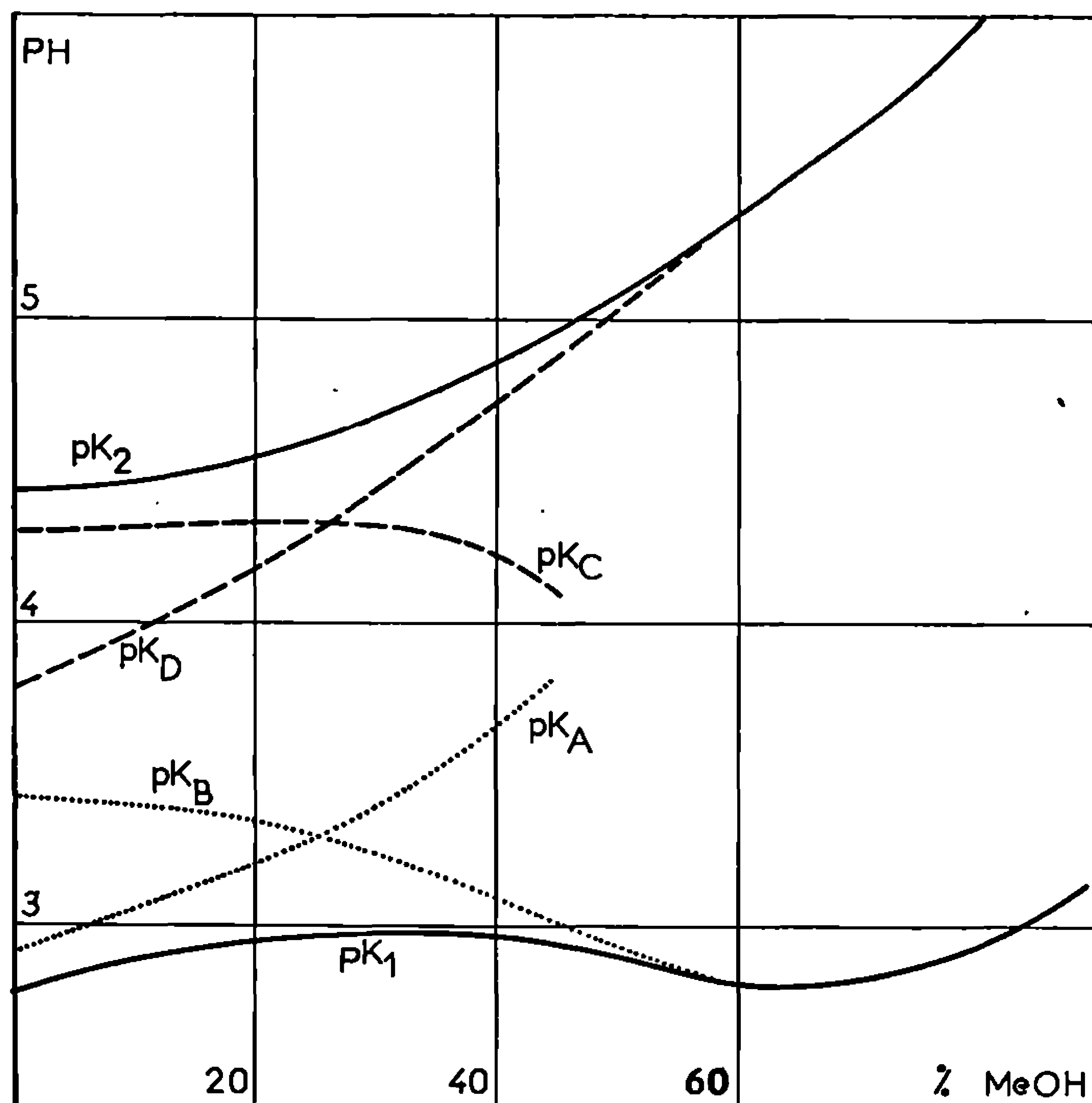
% MeOH en masse.	0	8,2	16,4	25,0	34,1	43,2	53,0	63,6	74,6	87,7	93,9
α-naphtylamine....	4,03	4,02	3,97	3,88	3,82	3,80	3,68	3,64	3,66	3,83	4,06
β-naphtylamine....	4,20	4,21	4,12	4,06	3,96	3,86	3,80	3,78	3,78	4,02	4,11
Acide α-naphtoïque.	3,64	3,85	4,07	4,27	4,54	4,77	5,03	5,33	5,64	6,44	6,94
» β-naphtoïque.	4,15	4,35	4,47	4,68	4,96	5,14	5,35	5,62	6,00	6,77	7,31

TABLEAU II.

Constantes relatives à l'acide amino-1 naphtoïque-5 à la force ionique 10^{-2} M *et* $t = 20$°C.

% MeOH en masse.	0	8,2	16,4	25,0	34,1	43,2	53,0	63,6	74,6	87,7
pk_1..............	2,79	2,88	2,94	2,98	2,98	2,96	2,86	2,80	2,85	3,11
pk_2..............	4,41	4,46	4,50	4,58	4,77	4,94	5,16	5,44	5,75	6,58
Ester méthylique...	3,42	3,41	3,36	3,30	3,17	3,03	2,88	2,82	2,86	3,08
K_z..............	3,24	2,34	1,62	1,09	0,55	0,18	–	<0,1	–	–

longueur d'onde du point isobestique entre les formes I^+ et X ou X et I^-. Toutes les mesures ont été réalisées dans des milieux tamponnés préparés à partir des acides oxalique, chloracétique, malonique, mandélique, lactique, succinique et acétique de façon à ce que la force ionique soit, dans tous les cas, égale à 10^{-2} M. Ces déterminations de k_1 et k_2 fournissent trois relations [(1), (2), (3)] entre les quatre constantes qui caractérisent le



Constantes thermodynamiques relatives à l'acide amino-1 naphtoïque-5 à la force ionique 10^{-2} M et $t = 20^{\circ}$C.

dérivé étudié. La dernière relation nécessaire à la résolution du système peut être obtenue de deux manières distinctes :

a. En se plaçant au pH isoélectrique dans chaque solvant mixte on obtient le spectre du mélange X en présence de quantités égales de I^+ et I^-; la connaissance de k_1 et k_2 permet d'en déduire le spectre de X « pur ». Les courbes ainsi obtenues forment un faisceau qui montre le passage progressif d'un mélange riche en Z à la forme M pure lorsque le pourcentage en méthanol croît et permet de calculer la constante K_z dans chaque milieu bien que le spectre de la forme M subisse un effet de milieu important.

b. Nous avons utilisé d'autre part l'hypothèse extrathermodynamique de Bryson [2] qui consiste à assimiler la constante K_B à celle de l'ion : $NH_3^+-R-COOCH_3$. Dans le cas de la substitution en 1-5, cette dernière devient identique à k_1 au delà de 50 % en méthanol, lorsque la forme

intermédiaire s'identifie à M et k_1 à K_B; l'hypothèse de Bryson se trouve donc confirmée. Son emploi dans tous les milieux plus riches en eau permet de terminer le calcul des constantes K_A, K_C, K_D et confirme les résultats obtenus par la méthode précédente (*fig.* 1).

La comparaison des différentes courbes avec les valeurs relatives aux acides de référence (tableau I) permet de préciser l'influence des substituants. En milieu aqueux, la présence des groupements —COOH et $—COO^-$ en position 5 déplace le pK de l'ion naphtylaminium de — 0,61 et + 0,26 et celle des groupements $—NH_2$ et $—NH_3^+$ déplace le pK de l'acide naphtoïque de + 0,14 et — 0,73.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) R. GABORIAUD, *Ann. Chim.*, 1967, p. 201.
(2) A. BRYSON et R. W. MATTHEWS, *Austral J. Chem.*, 14, 1961, p. 237.

(*Laboratoire de Chimie* 4,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75-*Paris*, 5e.)

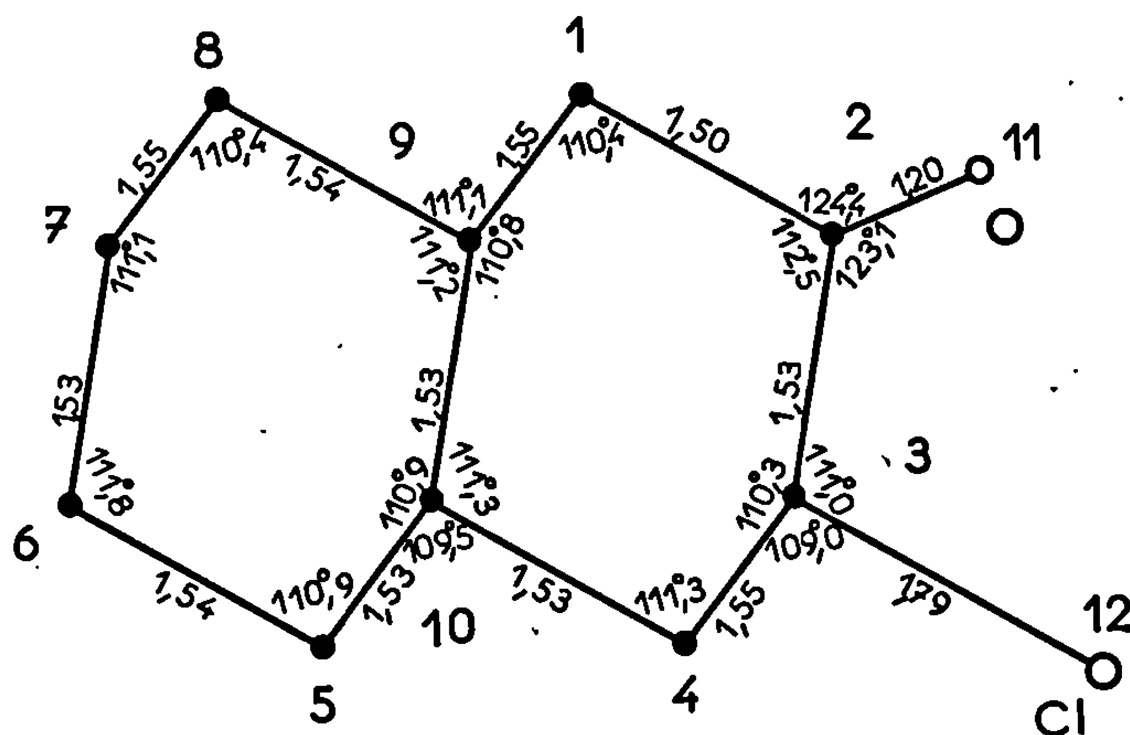
CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure cristalline et moléculaire de la chloro-3 décalone-2*. Note (*) de MM. **Jacques Lapasset** et **Jean Falgueirettes**, présentée par M. Jean Wyart.

La chloro-3 décalone-2 inactive (racémate) se dédouble spontanément lorsqu'on la fait cristalliser par évaporation lente d'un solvant. Elle cristallise dans le groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$. La structure a été déterminée et affinée jusqu'à un facteur de reliabilité de 0,088 bien que ce produit soit décomposé par l'action des rayons X.

Une étude préliminaire au rétigraphe a permis de montrer que la chloro-3 décalone-2 cristallisait dans le système orthorhombique groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 23{,}76\ \text{Å}, \qquad b = 7{,}61\ \text{Å}, \qquad c = 5{,}41\ \text{Å}.$$

La densité du produit est 1,55; nous en avons conclu qu'il y avait quatre molécules dans la maille. Comme le groupe $P\,2_1 2_1 2_1$ possède quatre posi-



Longueurs de liaison et angles de valence intramoléculaires de la chloro-3 décalone-2.

tions équivalentes et que ce groupe ne possède aucun élément de symétrie inverse, les quatre molécules sont identiques et superposables.

Or, la molécule possède un carbone asymétrique et le produit de départ étant inactif, ceci prouve que le racémate s'est spontanément dédoublé en cristaux droits et gauches. Une mesure de point de fusion a permis de vérifier ce dédoublement.

Le substitué bromé, isomorphe du composé chloré, présente la même propriété de dédoublement.

La mesure à la chambre de Weissenberg, des intensités diffractées par le composé bromé (strate $h0l$), a permis d'avoir la valeur approximative des facteurs de structure de cette strate; en appliquant la méthode de l'atome lourd, nous avons obtenu la position des atomes dans la projection xOy.

Pour le composé chloré les mesures des intensités ont été effectuées grâce à un diffractomètre à compteur « Enraf-Nonius ». Les rayons X détruisant peu à peu la chloro-3 décalone-2, nous avons mesuré périodiquement plusieurs réflexions de référence. Ceci nous a permis de calculer les facteurs correctifs permettant de ramener les intensités diffractées à celles qui auraient été mesurées sur le cristal intact.

Nous avons mesuré au total 948 réflexions non nulles sur 1 058 possibles.

Les valeurs des intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et d'absorption. Pour cette dernière correction nous avons assimilé le cristal à un cylindre ($\mu = 28,6$, rayon moyen : 0,05 mm).

Pour améliorer les résultats, nous envisageons d'utiliser plus tard, un programme d'absorption tenant compte de la forme géométrique du cristal.

Les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique (anisotrope) ont été affinés par la méthode des moindres carrés.

Le facteur R actuel est de 0,088 pour les facteurs de structure non nuls.

Les coordonnées numériques des atomes (motif de base) sont données dans le tableau.

TABLEAU.

	C_1.	C_2.	C_3.	C_4.	C_5.	C_6.
X.......	0,300	0,297	0,331	0,392	0,458	0,463
Y.......	0,148	0,295	0,542	0,405	0,207	0,056
Z........	0,770	0,584	0,660	0,712	0,943	0,131
	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.	O_{11}.	Cl_{12}.
X.......	0,429	0,366	0,363	0,397	0,271	0,330
Y.......	0,896	0,947	0,097	0,256	0,285	0,619
Z........	0,054	0,008	0,818	0,901	0,392	0,424

Les longueurs de liaison et angles de valence intramoléculaires sont donnés dans la figure.

CONCLUSION. — Nous espérons améliorer légèrement les résultats par une correction plus soignée de l'absorption.

L'étude du composé bromé, isomorphe du précédent, est en cours. La comparaison des deux structures permettra de voir l'influence du substituant sur la configuration moléculaire.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique et morphologique de la sulfuration du thorium pulvérulent par le sulfure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Serge Toesca, Frédéric Le Boete, Jean-Claude Colson** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Maurice Letort.

La sulfuration du thorium pulvérulent sous faible pression de sulfure d'hydrogène conduit à la formation de $Th_{7-\varepsilon}S_{12}$ entre 440 et 540°C. Les courbes de marche de réaction et la morphologie du sulfure formé indiquent que le processus prépondérant qui fixe la vitesse de la transformation est la réaction interfaciale externe, ce que confirme la loi de vitesse en fonction de la pression.

La préparation des sulfures de thorium, dont on avait envisagé l'utilisation comme semi-conducteurs et comme catalyseurs, a été l'objet d'intéressants travaux parmi lesquels il faut citer ceux de F. K. Mc Taggart ([1]), G. V. Samsonov ([2]) et S. Aronson ([3]).

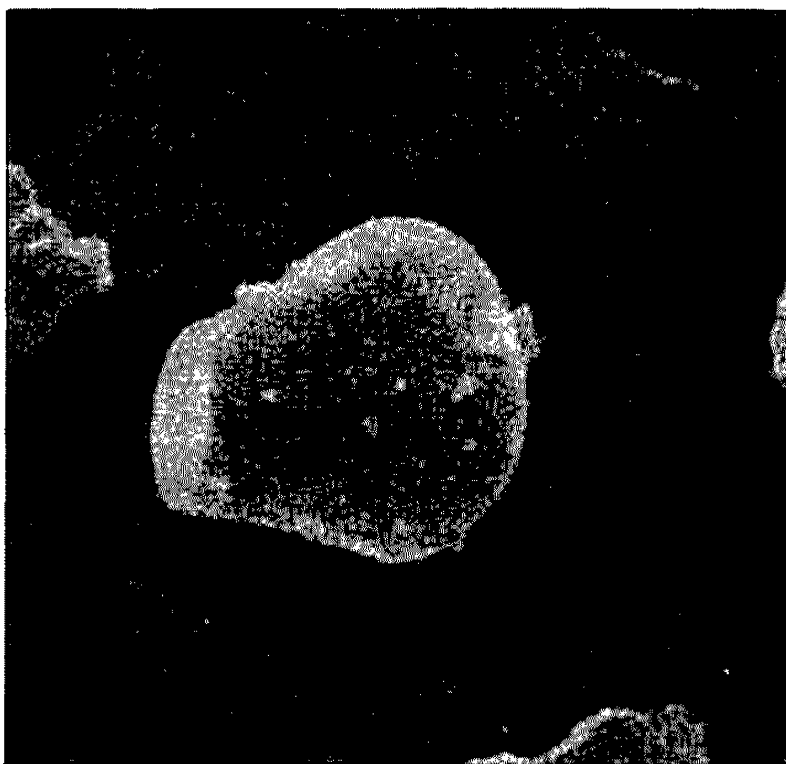


Fig. 1. — Grain de thorium. (G × 10 000.)

L'étude structurale de ces sulfures a été réalisée par W. Zachariasen ([4]). Il nous a paru intéressant, pour notre part, d'étudier les mécanismes mis en jeu lorsqu'on soumet le thorium pulvérulent à l'action du sulfure d'hydrogène sous faible pression. Notre travail a été réalisé à partir d'un échantillon de thorium pulvérulent « Light » de pureté 99,9 % (diamètre moyen des grains : 2,5 μ) (*fig.* 1). Les techniques expérimentales mises en œuvre ont déjà été décrites par ailleurs [([5]), ([6])].

Pour des pressions de sulfure d'hydrogène variant de 2 à 110 torr et des températures comprises entre 440 et 540°C, la réaction conduit au sulfure $Th_{7-\varepsilon}S_{12}$ [([2]), ([4])]. Aucune phase intermédiaire n'est décelable pendant la progression de la réaction; l'allure des courbes $\alpha = f(t)$ représentant le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps (*fig.* 2)

reste identique pour tout le domaine de température et de pression exploré et le point d'inflexion se situe toujours au degré d'avancement $\alpha = 0,5$.

L'énergie d'activation déterminée à partir des vitesses instantanées à degré d'avancement constant reste identique quel que soit ce dernier; la valeur trouvée est $E = 32 \pm 2$ kcal.M^{-1}.

La surface spécifique du métal passe de 0,25 à 0,95 m^2/g pour le sulfure. Cette dernière valeur est plus importante que prévu si l'on considère le taux d'expansion théorique $\Delta = 1,86$.

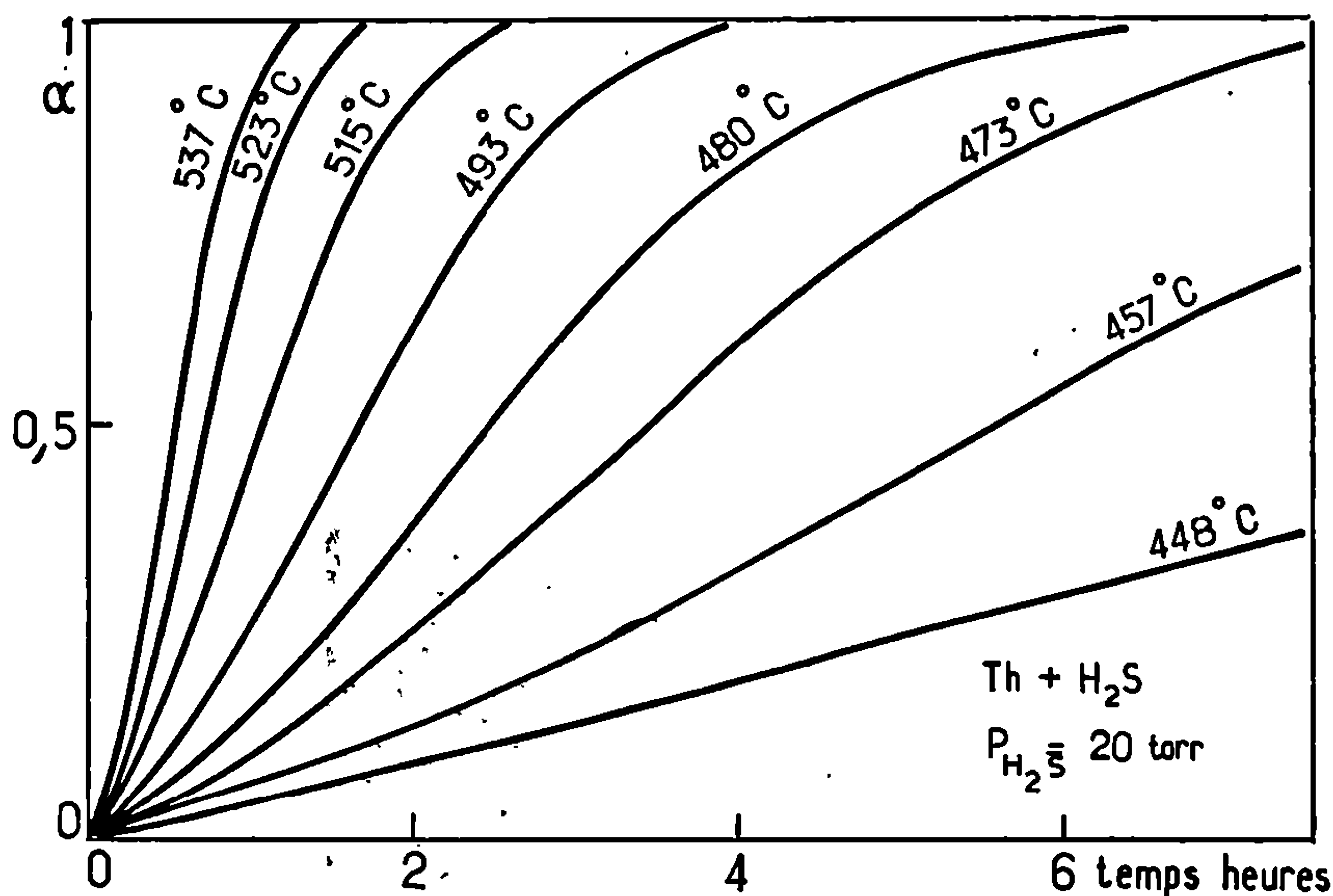


Fig. 2. — Courbes $\alpha = f(t)$. Degré d'avancement en fonction du temps.

En outre, les courbes $\alpha = f(t)$ ne peuvent s'interpréter en envisageant la formation d'une couche protectrice conduisant à l'établissement d'un régime de diffusion. Elles sont en effet d'allure « sigmoïde » ce qui nous a conduits à contrôler l'évolution morphologique du solide pendant la transformation. Cette étude a montré que jusqu'au degré d'avancement $\alpha = 0,5$, le solide formé demeure compact (*fig.* 3) mais, pour $\alpha \geq 0,5$, des craquelures apparaissent (*fig.* 4) dans la couche de sulfure et l'on obtient en fin de réaction des formes en tout point analogues à celles mises en évidence lors de la sulfuration du tungstène [6] (*fig.* 5).

Ces résultats semblent indiquer que le processus régulateur de la vitesse de réaction est unique et identique à lui-même pendant toute la durée de la transformation et que ce pourrait être la réaction interfaciale externe.

Dans ces conditions on interprête les deux parties des courbes $\alpha = f(t)$ ($\alpha \leq 0,5$, $\alpha \geq 0,5$) de la façon suivante :

a. Pour $\alpha \leq 0,5$, l'augmentation de la vitesse globale de la réaction est due à l'augmentation de la surface externe des grains, comme dans

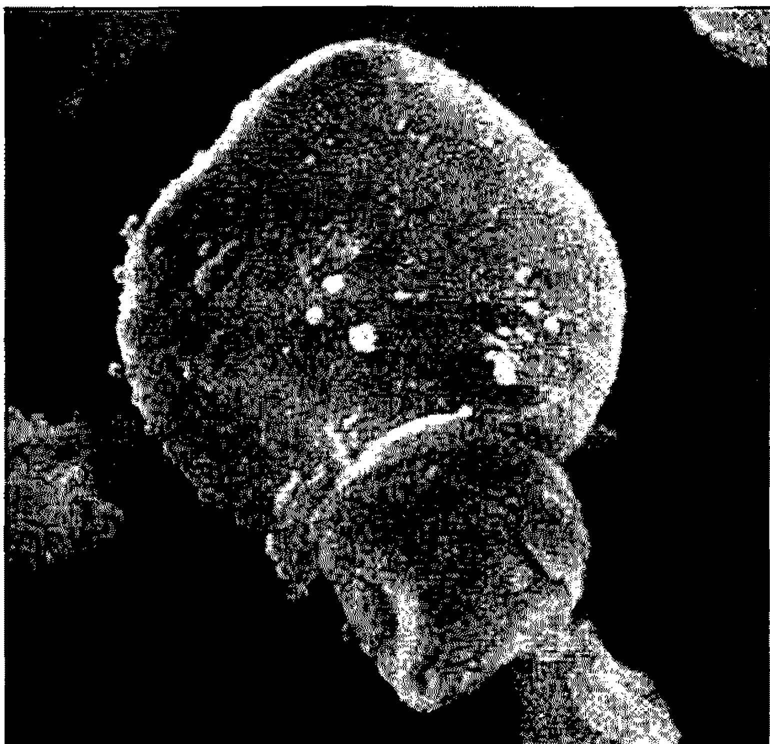


Fig. 3.

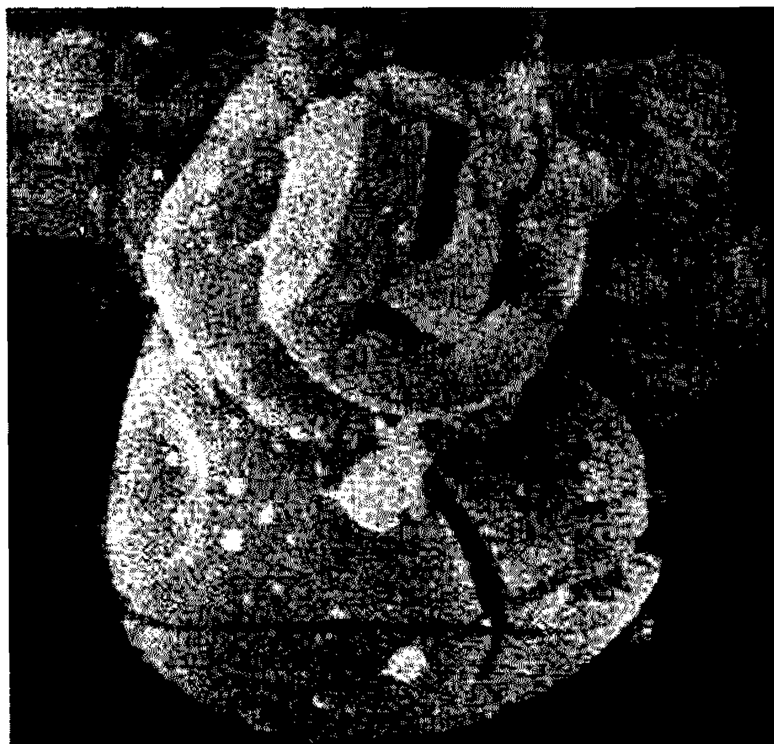


Fig. 4.

Fig. 3. — Grain de thorium sulfuré $\alpha = 0,35$. (G × 12 000.)

Fig. 4. — Grain de thorium sulfuré $\alpha = 0,55$. (G × 12 000.)



Fig. 5. — Grain de sulfure de thorium $\alpha = 1$. (G × 12 000.)

le cas de la sulfuration du cuivre [7]. Les transformées

$$[1 + (\Delta - 1)\alpha]^{\frac{1}{3}} - 1 = f(t)$$

caractéristiques d'un tel mécanisme [7] sont parfaitement linéaires.

b. Pour $\alpha \geqq 0,5$, l'interface « actif » (c'est-à-dire celui où s'effectuent les échanges ioniques) diminue en fonction de α du fait de la fissuration des grains comme nous l'avons déjà montré pour le tungstène [6]. Les transferts de matière s'effectuent alors uniquement à la base des cristaux de sulfure et c'est la diminution de la surface du cristal originel recouverte d'une mince couche de sulfure qui fixe la vitesse globale de réaction, ce qui se traduit par les transformées $f_2(t) = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ [6] qui sont parfaitement linéaires.

L'énergie d'activation calculée à partir des transformées $f_1(t)$ et $f_2(t)$ est la même que celle trouvée en partant des vitesses instantanées.

L'étude effectuée à température constante et à différentes pressions de sulfure d'hydrogène montre que le point d'inflexion demeure toujours invariant en $\alpha_i = 0,5$. La vitesse de la réaction est liée à la pression par la relation $k_v = mp^{0,5}$ dans le domaine considéré, ce qui est en accord avec les travaux de J. Besson [8] et P. Barret [9] et également avec les résultats obtenus lors de la sulfuration du cuivre [7].

En conclusion, la vitesse de la sulfuration du thorium est fixée par le processus interfacial externe proprement dit, c'est-à-dire le passage du soufre dans le réseau de sulfure, ce qui s'explique fort bien si l'on considère le caractère lacunaire du réseau de sulfure $Th_{7-\varepsilon}S_{12}$ dans lequel les ions métalliques sont susceptibles de diffuser rapidement. Ce sont donc les facteurs structuraux et morphologiques qui fixent la marche globale de la réaction.

Cette réaction présente d'autre part de grandes analogies avec celles de sulfuration du tungstène [6] en ce qui concerne l'évolution morphologique, ce qui est dû au fait que la phase obtenue, sans être typiquement lamellaire comme WS_2, présente des liaisons mal définies à l'intérieur du réseau.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) F. K. Mc Taggart et A. D. Wadsley, *Austral. J. Chem.*, 11, 1958, p. 445.
(2) G. V. Samsonov et G. N. Doubrovskaïa, *Zh. Prikl. Kh.*, 36, 1963, p. 1615.
(3) S. Aronson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 1611.
(4) W. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 288.
(5) J.-C. Colson, D. Delafosse et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1968, p. 146.
(6) J.-C. Colson et P. Barret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 303.
(7) C. Mathiron et J.-C. Colson, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1192.
(8) J. Besson et P. Sarrazin, *J. Chim. Phys.*, 65, 1969, p. 1957.
(9) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.

(Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la théorie des chaînes de Markov à l'étude de l'anisotropie optique moléculaire moyenne d'alcanes normaux.* Note (*) de MM. **Bernard Lemaire**, **Georges Fourche**, **Frédéric Roger** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

INTRODUCTION. — Le calcul de l'anisotropie optique moléculaire moyenne de chaînes linéaires comme les alcanes normaux et les polyoxyéthylènes a été récemment effectué selon un procédé d'énumération directe [([1]), ([2])] de toutes les conformations de la molécule puis, selon une méthode matricelle [([3]) à ([6])]. Au cours de cette Note nous allons présenter, à l'aide d'un modèle simple, l'étude de l'anisotropie optique moléculaire moyenne d'alcanes normaux basée sur l'utilisation de la théorie des chaînes de Markov finies.

MODÈLE PHYSIQUE. — Soit une chaîne d'alcanes normaux $H—(CH_2)_{n+1}—H$ dont le squelette carboné comporte n liaisons C—C. Afin de simplifier le problème optique, nous supposerons que, dans ces molécules, tous les angles de valence sont tétraédriques. La configuration moléculaire de la chaîne est décrite à l'aide de la théorie des isomères de rotation, chaque liaison C—C introduisant trois isomères *trans* t et gauches g et g' (correspondant aux angles de rotations internes 0 + 120 et — 120° respectivement) avec des probabilités respectives p, q et q, les positions g et g' ayant même probabilité d'apparition du fait de la symétrie de la molécule. Il est habituellement supposé que ces probabilités peuvent être exprimées selon la loi de Boltzmann, soit

$$(1) \qquad p = \frac{1}{1+2e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}, \qquad q = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{1+2e^{-\frac{\Delta E}{RT}}},$$

où ΔE est la différence d'énergie de rotation interne entre une conformation gauche et la forme *trans* choisie comme état de référence, R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue. L'énergie ΔE ne fait intervenir que des interactions entre groupes d'atomes séparées par trois liaisons du squelette de la molécule, par suite, les rotations internes doivent être considérées comme indépendantes les unes des autres.

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLÉCULAIRE MOYENNE. — L'anisotropie optique moléculaire γ^2 d'une configuration rigide de la molécule est donnée [([1]), ([7])] par l'expression

$$(2) \qquad \gamma^2 = \left[\frac{4}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2) - \frac{1}{3}n^2\right]\Gamma^2,$$

dans laquelle n_1, n_2, n_3 et n_4 représentent les nombres de liaisons C—C respectivement parallèles aux quatre directions 1, 2, 3 et 4 des diagonales

d'un cube prises comme référence et Γ un paramètre d'anisotropie optique déjà défini [(4), (7)]. Il en résulte que

$$\langle \gamma^2 \rangle = \left[\frac{4}{3} \times 4 \langle n_1^2 \rangle - \frac{1}{3} n^2\right] \Gamma^2. \qquad (3)$$

En considérant que la rotation de la $j^{\text{ième}}$ liaison autour de la $(j-1)^{\text{ième}}$ liaison est une épreuve dont le résultat aléatoire Y_j est le numéro de la direction prise par la $j^{\text{ième}}$ liaison, et d'après le modèle choisi, cette succession d'épreuves enchaînées se comporte comme une chaîne de Markov finie d'ordre 2. Celle-ci peut être ramenée à une chaîne simple d'ordre 1 en considérant que le système à l'instant j est représenté par le doublet $X_j = (Y_{j-1}, Y_j)$. Considérons les événements composés suivants :

$$(4) \quad \begin{cases} \{X_{j=a}\} = \bigcup_{\alpha=2}^{4} \{X_{j=(\alpha,1)}\}; \qquad \{X_{j=b}\} = \bigcup_{\substack{\alpha,\beta=2 \\ \alpha\neq\beta}}^{4} \{X_{j=(\alpha,\beta)}\}; \\ \{X_{j=c}\} = \bigcup_{\beta=2}^{4} \{X_{j=(1,\beta)}\}, \end{cases}$$

l'événement $\{X_{j=a}\}$ par exemple signifiant que X_j est dans l'état (2, 1) ou (3, 1) ou (4, 1).

La matrice des probabilités de transitions correspondant à ces événements de type a, b et c s'écrit

$$\mathbf{P} = \begin{vmatrix} P_{aa} & P_{ab} & P_{ac} \\ P_{ba} & P_{bb} & P_{bc} \\ P_{ca} & P_{cb} & P_{cc} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ q & p+q & 0 \\ p & 2q & 0 \end{vmatrix}. \qquad (5)$$

Pour une conformation donnée de la chaîne numérotée x et de probabilité $P(x)$ on appelle n_{1x} le nombre de liaisons dans la direction 1. Il s'agit d'évaluer

$$Sn = \langle n_1^2 \rangle = \sum_x n_{1x}^2 P(x). \qquad (6)$$

Désignons respectivement par $\sum_{n-a}$, $\sum_{n-b}$, $\sum_{n-c}$ les sommes sur toutes les conformations à n liaisons de la chaîne se terminant par un couple de liaisons de type a, b ou c. On obtient

$$S_{n+1} = S_n + 2q \sum_{n-b} n_{1x} P(x) + 2p \sum_{n-c} n_{1x} P(x) + q \sum_{n-b} P(x) + p \sum_{n-c} P(x). \qquad (7)$$

Posons

$$\mathbf{Q}(0) = \left(\sum_{2-a} P(x), \sum_{2-b} P(x), \sum_{2-c} P(x)\right) = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right);$$

$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ q & 0 & 0 \\ p & 0 & 0 \end{vmatrix}, \qquad \mathbf{V} = \begin{vmatrix} 0 \\ q \\ p \end{vmatrix}.$$

On obtient

(8) $$S_n = n\,\mathbf{Q}(0)\,\mathbf{V} + 2\,\mathbf{Q}(0)\,\mathbf{M}\left[\sum_{j=0}^{n-1}\left(\sum_{l=0}^{j}\mathbf{P}^l - \mathbf{P}^j\right)\right]\mathbf{V}, \quad \forall n \geq 1.$$

Après développement et pour $q \neq 0$, S_n s'écrit

(9) $$S_n = \frac{1}{16}n^2 + \frac{2-3q}{32q}n + \frac{9q^2+12q-4}{4\ 32q^2} + \left[\frac{1}{2}, 0, 0\right](\mathbf{Z}^2\mathbf{P}^{n+1} - \mathbf{P}^*)\,[1, 0, 0]^T,$$

expression dans laquelle $\mathbf{P}^*$ est une matrice (8) qui a toutes ses lignes identiques à $\mathbf{Q}(0)$ et $\mathbf{Z} = (\mathbf{I} - \mathbf{P} + \mathbf{P}^*)^{-1}$, $\mathbf{I}$ étant la matrice unité d'ordre 3 et le signe T indiquant qu'il s'agit du vecteur transposé. Il résulte de la relation (9) que pour $q \neq 0$:

(10) $$\frac{\langle \gamma^2 \rangle}{\Gamma^2} = \frac{2-3q}{6q}n + \frac{9q^2+12q-4}{24q^2} + \left[\frac{8}{3}, 0, 0\right](\mathbf{Z}^2\mathbf{P}^{n+1} - \mathbf{P}^*)\,[1, 0, 0]^T.$$

Remarques :

1° $\lim_{n\to\infty} \mathbf{Z}^2\mathbf{P}^{n+1} = \mathbf{P}^*$;

2° pour $q = 0$ la chaîne est entièrement étendue, γ^2 se calcule à partir de (2).

Résultats numériques. — Les valeurs théoriques de $\langle \gamma^2 \rangle / \Gamma^2$, calculées à 25°C selon l'équation (10) pour une différence d'énergie de rotation interne $\Delta E = 600$ cal.mole^{-1} (1) ont été portées sur le tableau ci-dessous et comparées à celles trouvées, jusqu'à $n = 50$, par la méthode directe (1).

Tableau.

n.	Méthode directe.	Cette étude.	n.	Méthode directe.	Cette étude.
1..........	1	1	8........	7,644 9	7,642 7
2..........	1,333 3	1,333 3	9........	8,768 9	8,766 1
3..........	2,544 8	2,544 5	10........	9,821 6	9,818 4
4..........	3,325 7	3,325 2	....	....	....
5..........	4,521 2	4,520 2	....	....	....
6..........	5,470 6	5,469 2	40........	42,376 8	42,359 2
			....	....	....
7..........	6,624 7	6,622 8	50........	53,224 8	53,202 5

Nous constatons qu'il y a un excellent accord entre les résultats trouvés par ces deux méthodes de calcul. La méthode présentée ici offre sur le procédé direct les avantages suivants :

1° explicitation totale des résultats;

2° simplicité des calculs numériques;

3° possibilité de généralisation facile à d'autres types de molécule.

Un développement ultérieur sera donné à ce travail dans le *Journal de Chimie Physique*. Des études sont actuellement en cours au laboratoire afin de généraliser cette méthode au cas des rotations interdépendantes (chaînes de Markov d'ordre 3).

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) P. Bothorel, P. Maraval et C. Clément, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1068.
(2) G. Fourche, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1500.
(3) G. Fourche et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 54.
(4) G. Fourche, *J. Chim. Phys.*, 1969 (sous presse).
(5) R. L. Jernigan et J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1999.
(6) K. Nagai, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 4690.
(7) R. P. Smith et M. Mortensen, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 714.
(8) P. Gordon, *Théorie des chaînes de Markov finies et ses applications*, Dunod, Paris, 1965.

(*Centre de Recherche Paul Pascal,*
Domaine universitaire,
33-*Talence, Gironde*
et *Département de Mathématiques*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
33-*Talence, Gironde.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Travail de compression d'un fluide liquide.* Note (*) de MM. **Michel Millet** et **Gérard Jenner**, présentée par M. Georges Champetier.

En utilisant l'équation de Tait, on peut calculer le travail de compression d'un liquide. L'expression obtenue est appliquée dans l'étude de la compression du bromure d'éthyle; on trouve ainsi que cette compression nécessite 28 J/g à 25°C pour passer de 1 kg/cm² à 6 000 kg/cm².

Il est intéressant de calculer l'énergie nécessaire pour comprimer un fluide de la pression atmosphérique à la pression P.

Nous allons voir que l'expression du travail de compression n'est pas la même pour un fluide gazeux et liquide. Le travail $\mathcal{T}$ à température constante s'obtient par intégration :

$$\mathcal{T} = -\int P\,dV. \tag{1}$$

Ainsi, pour un gaz parfait, $\mathcal{T} = nRT \operatorname{Log} P$.

Or, pour un liquide, il n'existe pas à notre connaissance une expression donnant le travail de compression.

Exprimons dV en fonction de T et de P,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

Comme nous opérons à température constante, $dT = 0$.

L'équation (1) s'écrit alors

$$\mathcal{T} = -\int_1^P P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP, \tag{2}$$

$\partial V/\partial P$ peut être obtenu par dérivation de l'équation de Tait [1].

En effet,

$$\frac{V - V_0}{V_0} = C \operatorname{Log} \frac{B + P}{B + P_0},$$

où V, volume à la pression P; V_0, volume initial à la pression P_0; B et C, constantes pour un liquide et une température donnés.

Ainsi en dérivant cette équation, on obtient

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V_0 C}{B + P}. \tag{3}$$

Portons (3) dans (2), il vient alors

$$\mathcal{T} = V_0 C \int_1 \frac{P\,dP}{B + P}. \tag{4}$$

Une intégration par parties conduit à l'expression

$$\mathcal{T} = V_0 C [(P + B) - B \operatorname{Log}(B + P)] + \mathcal{M}.$$

La constante d'intégration $\mathcal{M}$ se calcule aisément en posant

$$\mathcal{T} = 0 \qquad \text{pour} \quad P = 1 \text{ kg/cm}^2.$$

On obtient finalement

$$\mathcal{T} = V_0 C \left[(P - 1) + B \operatorname{Log}\left(\frac{B + 1}{B + P}\right) \right]. \tag{5}$$

L'expression précédente (5) peut s'écrire sous une forme simplifiée, si P est suffisamment grand, ce qui est généralement le cas. En effet, on peut alors négliger 1 devant B et P, d'où

$$\mathcal{T} = V_0 C \left[P + B \operatorname{Log}\left(\frac{B}{B + P}\right) \right]. \tag{6}$$

Si la compression est envisagée à partir d'une pression P_1 différente de la pression atmosphérique, on écrira

$$\mathcal{T}_{P_1 \to P_2} = V_0 C \left[(P_2 - P_1) + B \operatorname{Log}\left(\frac{B + P_1}{B + P_2}\right) \right].$$

Lorsqu'on passe d'une température à une autre, supérieure, le travail $\mathcal{T}$ augmente, comme on le montrera par le calcul et le graphique ci-dessous. L'équation (6) ne contient pas la température T d'une façon explicite, mais d'une manière implicite dans les coefficients V_0, C et B.

Si l'on veut une expression du travail qui mette en évidence le facteur température, il faudrait rechercher une loi de variation de B et de C en fonction de T. Des essais ont été faits à ce sujet ([2]), mais comme les avis diffèrent, nous préférons laisser l'expression de $\mathcal{T}$ sous la forme (6).

Résultats. — Nous avons effectué à trois températures différentes des mesures de compressibilité sur le bromure d'éthyle entre 1 et 6 000 kg/cm².

Tableau.

Résultats numériques : $\mathcal{T}$ (joules) *pour* 1 g *de* C_2H_5Br.

	$t = -70°C$. $V_0 = 0{,}625$ cm³, $C = 0{,}1069$, $B = 2700$.	$t = -25°C$. $V_0 = 0{,}658$ cm³, $C = 0{,}1035$, $B = 1650$.	$t = +25°C$. $V_0 = 0{,}704$ cm³, $C = 0{,}0972$, $B = 900$.
P (kg/cm²).	$\mathcal{T}$ (joules).	$\mathcal{T}$ (joules).	$\mathcal{T}$ (joules).
1	0	0	0
1 000	0,89	1,40	2,21
2 000	3,20	4,60	6,39
3 000	6,25	8,60	11,25
4 000	9,85	13,15	16,60
5 000	13,80	18,00	22,10
6 000	18,00	23,10	27,90

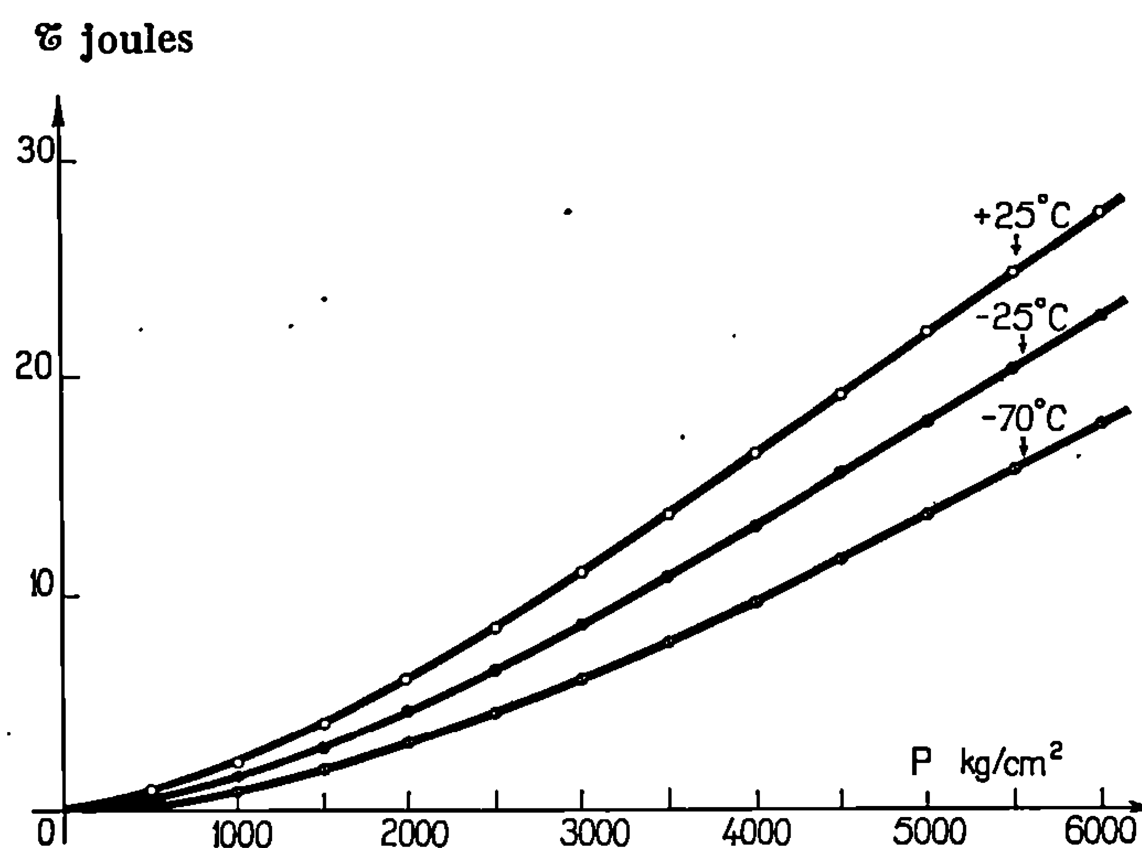
Les détails expérimentaux seront décrits ultérieurement [3]. On détermine les valeurs de B et C à partir de mesures piézométriques.

La technique du calcul ainsi que les valeurs de B et C utilisées ci-dessus ont été données dans un précédent article [4].

Les valeurs de V_0 ont été déterminées expérimentalement par une méthode dilatométrique.

Nous avons calculé le travail de compression du bromure d'éthyle entre — 70 et + 25°C en utilisant la formule (6).

La précision de ces résultats dépend surtout de celle de B et de C [de l'ordre de 1 %, *voir* article précédent [4]].



Variation du travail de compression de 1 g de bromure d'éthyle en fonction de la température.

La figure représente les variations du travail de compression de 1 g de bromure d'éthyle pour trois isothermes.

L'examen de la figure nous conduit à faire les remarques suivantes :

— La courbe représentant l'équation (6) a une apparence parabolique. Au-delà de 3 000 kg/cm² elle devient pratiquement linéaire. Dans cet intervalle, l'équation (6) peut s'écrire sous une forme très simplifiée :

$$\mathcal{T} = -a + bP, \tag{7}$$

a et b étant des constantes positives.

L'expression (7) représente les résultats avec une bonne approximation, ce qui justifie les remarques de Bridgman à ce sujet [5].

Il importe de noter que l'équation de Tait doit être modifiée aux pressions élevées [6]. La limite de sa validité dépend de la nature du liquide. Au-delà d'une certaine pression, il faut donc ajuster l'équation (6).

— L'ordre de grandeur de $\mathcal{T}$ est intéressant à examiner. Pour comprimer 1 g de C_2H_5Br de la pression atmosphérique à 6 000 kg/cm², il faut fournir

entre 18 J (à — 70°C) et 28 J (à + 25°C) suivant la température. Cette énergie potentielle, transformée en énergie cinétique, serait suffisante pour communiquer au bromure d'éthyle une vitesse d'éjection variant entre 190 m/s (à — 70°C) et 315 m/s (à + 25°C).

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) P. TAIT, *Scientifique Papers*, 2, Cambridge, University Press, 1898.
(2) R. GINELL, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1776.
(3) M. MILLET et G. JENNER, *J. Chem. Phys.* (sous presse).
(4) G. JENNER et M. MILLET, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 175.
(5) P. BRIDGMAN, *The Physics of High Pressure*, Bell and Sons, Londres, 1958, p. 185.
(6) J. KIRKWOOD et H. BETHE, *The Pressure Wave produce by an underwater explosion*, Pat. I, O. R. S. D., Report n° 588 (Dept. of Comm. Bibliography n° PB 32182).

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée, Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 81, Département des Hautes Pressions, Faculté des Sciences et I. U. T., Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg-Esplanade, Bas-Rhin.*)

SPECTROCHIMIE. — *Spectres d'absorption de* TiCl *et d'un nouveau radical,* TiBr. Note (*) de MM. **André Chatalic**, **Pascal Deschamps** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

Après photolyse par éclair du tétrachlorure de titane, les bandes de TiCl observées en émission apparaissent en absorption, montrant que les systèmes impliquent l'état fondamental de la molécule. La photodissociation de $TiBr_4$ conduit au spectre d'une nouvelle espèce, le monobromure de titane.

Les spectres des monohalogénures du IVe groupe A sont très peu connus, seuls ceux de TiCl et ZrCl ont été photographiés en émission dans des décharges à travers les vapeurs de tétrachlorure [(1) à (4)]. Les systèmes de bandes sont complexes et les analyses vibrationnelles difficiles. Le spectre de TiCl contient plusieurs groupes de bandes; le principal, à 4193 Å, est la séquence $\Delta v = 0$ d'une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$, un autre à 3 868 Å serait dû à une transition $^4\Sigma - {}^4\Sigma$. Pour ZrCl, les analyses sont à peine ébauchées : un groupe de bandes à 4100 Å pourrait être également la séquence $\Delta v = 0$ du système $^4\Pi - {}^4\Sigma$ analogue à celui de TiCl.

La méthode de photolyse par éclair permet d'obtenir des concentrations élevées de radicaux instables : en employant du tétrachlorure de titane gazeux, nous retrouvons le spectre de TiCl; le tétrabromure de titane donne un spectre complexe que nous allons attribuer à une nouvelle espèce, le monobromure de titane.

Notre appareillage est le conception classique; il est décrit dans une publication antérieure (5). Les halogénures sont dégazés et distillés sous vide; l'hélium U, utilisé pour les diluer, ne subit pas une nouvelle purification. L'éclair photolytique dissipe 1400 J. Les spectres sont pris sur plaques « Kodak 103-O » au moyen d'un spectrographe donnant 5 Å/mm à 4 200 Å (optique de verre) et 10 Å/mm à 3 700 Å (optique de quartz).

Monochlorure de titane. — Nous photolysons 0,05 mm de mercure de $TiCl_4$, dilué 50 fois par de l'hélium. Nous photographions en absorption toutes les bandes de TiCl déjà observées en émission; ceci montre que l'état inférieur des transitions est l'état fondamental de la molécule. Le maximum de concentration de TiCl se situe 25 μs après le début de l'éclair photolytique. Dans le groupe à 4193 Å, les bandes les plus intenses correspondent aux transitions (0, 0) et (1, 1) de Shenyavskaya et coll. (3). Si nous photolysons du tétrachlorure ($p = 0{,}05$ mm de mercure) de moins en moins dilué par un gaz rare, des raies d'absorption du titane apparaissent de plus en plus nombreuses. Au cours de notre recherche du

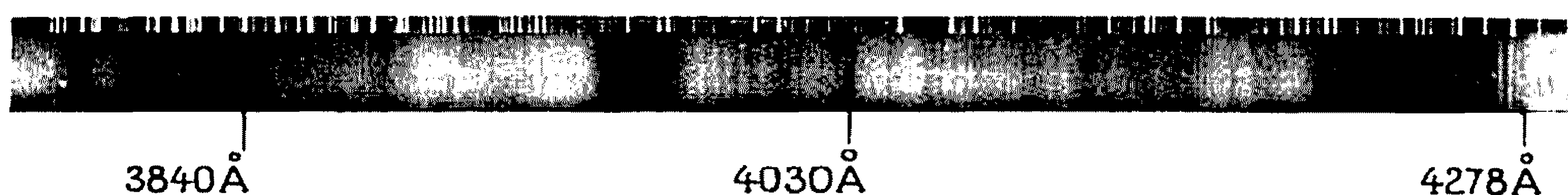
spectre d'émission de TiCl, afin de le comparer au spectre d'absorption, nous nous sommes heurtés au problème du recouvrement des bandes par les raies du métal; les dégradés sont peu marqués et les bandes ont souvent des profils peu différents de celui des raies. Les raies du titane sont très gênantes, quel que soit le mode d'excitation de TiCl :

— Décharge type Schüler dans $TiCl_4$ véhiculée par un gaz inerte [dispositif expérimental décrit dans ([6])];

— Flamme atomique de $TiCl_4$ avec l'azote activé;

— Flamme du tétrachlorure entretenue par les produits de dissociation de l'eau par décharge électrique;

— Bombardement des molécules de $TiCl_4$ par de l'argon ou de l'hélium activé par décharge électrique voir ([7])].



Spectre d'absorption de TiBr.

Signalons que la flamme de $TiCl_4$ avec l'hydrogène activé ne contient pas les systèmes de bandes de TiCl, ni les raies du titane mais un fond continu centré vers 4100 Å, qui pourrait être dû à $TiCl_2$; la chambre réactionnelle contient un résidu noir; ce produit est un chlorure, et il est attaqué par l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Monobromure de titane. — La photolyse d'un mélange de tétrabromure de titane et d'hélium donne trois groupes de bandes situés à 4 278, 4 030 et 3 840 Å environ (*fig.*). Les meilleurs résultats sont obtenus en photodissociant la quantité de $TiBr_4$ correspondant à la tension de vapeur du produit maintenu à 18°C; la pression d'hélium est de 4 mm de mercure; les bandes les plus nettes correspondent à un délai de 25 μs; elles apparaissent et disparaissent toutes en même temps. Comme pour TiCl, le spectre est exempt de raies lorsque la pression partielle du gaz rare est suffisante; au contraire, un grand nombre de raies du titane sont présentes lorsque $TiBr_4$ est pur.

Le groupe à 4 278 Å semble analogue à la séquence $\Delta v = 0$, située à 4193 Å, de la transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$ de TiCl. Le tableau contient les longueurs d'onde, les nombres d'onde des bandes observées dans ce groupe; pour quelques-unes, nous proposons une classification.

Nous montrons que les spectres de bandes de TiCl font intervenir l'état fondamental, et nous pouvons appeler les transitions $A^4\Pi - X^4\Sigma$ et $B^4\Sigma - X^4\Sigma$. Le spectre de TiBr contient un système analogue; pour l'analyser plus complètement, nous le prenons en émission dans une

Têtes de bandes de TiBr. *Groupe à* 4 278 Å.

λ (Å).	I.	ν (cm⁻¹).	Classification.
4 278,4	9	23 366,6	0, 0 P
4 276,8	10	23 375,4	0, 0 Q
4 273,1	7	23 395,6	–
4 271,8	4	23 402,8	0, 0 P
4 270,3	8	23 411,0	0, 0 Q
4 269,0	4	23 418,1	–
4 267,5	2	23 426,6	–
4 265,9	9	23 435,1	1, 1 Q
4 264,6	2	23 442,3	0, 0 P
4 263,2	10	23 450,0	0, 0 Q
4 261,4	8	23 459,9	–
4 259,9	3	23 468,1	1, 1 Q
4 258,1	3	23 478,0	–
4 256,4	5	23 487,4	0, 0 Q
4 254,7	1	23 496,8	2, 2 Q
4 252,5	1	23 509,0	1, 1 Q
4 244,8	8	23 551,6	1, 1 Q
4 243,2	4	23 560,5	3, 3 Q
4 230,5	4	23 631,2	–
4 227,8	4	23 646,3	–
4 214,7	7	23 719,8	–

décharge type Schüler, au moyen d'un spectrographe possédant une meilleure résolution (dispersion inverse : 0,8 Å/mm); le dépouillement du spectre est en cours.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) K. R. More et A. H. Parker, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 1150.
(2) V. R. Rao, *Ind. J. Phys.*, 23, 1949, p. 535.
(3) E. A. Shenyavskaya, Yu. Ya. Kuzyakov et V. M. Tatevskii, *Optics and Spectrosc.*, 12, 1962, p. 197.
(4) P. K. Carroll et P. J. Daly, *Proc. Roy. Irish Acad.*, 61 A, 1961, p. 101.
(5) A. Chatalic, P. Deschamps et G. Pannetier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 948.
(6) G. Pannetier, P. Deschamps, L. Marsigny, N. Luquet et J. Guillaume, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1142.
(7) P. Deschamps, A. F. Robert et G. Pannetier, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1084.

(Laboratoire de Cinétique chimique,
de la Faculté des Sciences de Paris,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris,* 5e.)

SPECTROCHIMIE. — *Spectres infrarouges du bromesulfate et du thiocyanesulfate de potassium.* Note (*) de MM. **Serge Noël** et **Pierre Legrand**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres infrarouges du bromesulfate et du thiocyanesulfate de potassium ont été réalisés entre 400 et 2 000 cm^{-1}. Une comparaison avec d'autres halogènesulfates est envisagée.

Dans des Notes antérieures [(1), (2)] l'un d'entre nous a indiqué une préparation de composés nouveaux KSO_3Br et KSO_3SCN par réaction de l'anhydride sulfurique dissous dans SO_2 liquide sur des solutions de bromure et de thiocyanate de potassium maintenues à basse température. Un certain nombre de réactions tendant à prouver que nous étions bien en présence d'halogènesulfates ont été décrites, notamment l'hydrolyse ménagée qui conduit à l'hydrogènesulfate.

Il nous a semblé intéressant d'essayer de confirmer ce résultat au moyen de la spectrométrie infrarouge. En effet, des études spectroscopiques sur d'autres composés de type KSO_3X ont déjà été entreprises, en particulier pour $X = F$ [(3), (4), (5)] et Cl [(6), (7)]. On peut déceler grâce à ces travaux une grande analogie entre les spectres du fluorsulfate et du chloresulfate de potassium, ce dernier ayant en général ses raies d'absorption déplacées vers les basses fréquences. Nous avons donc pensé que si le spectre de KSO_3Br était comparable à ceux des autres halogènesulfates de potassium, avec là encore des déplacements de bandes vers les basses fréquences, la masse des éléments considérés augmentant dans le sens F, Cl, Br, la structure SO_3Br^- serait confirmée.

La réalisation expérimentale du spectre infrarouge de KSO_3Br a présenté de sérieuses difficultés lors des premiers essais en raison de la fragilité et de la grande hygroscopicité de ce produit; finalement les échantillons ont été préparés de la manière suivante :

Le solide, finement pulvérisé est mis en suspension dans le nujol et placé entre deux fenêtres en AgCl; ces opérations étant effectuées évidemment en boîte sèche. Les échantillons sont alors analysés à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer Infracord 457 », qui nous donne un spectre parfaitement reproductible et bien résolu, néanmoins limité à 400 cm^{-1} en raison de l'utilisation impérative de fenêtres en AgCl.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons placé les fréquences caractéristiques de KSO_3Br en regard de celles du chloresulfate et du fluorsulfate.

Dans ce tableau nous avons reporté les résultats et les attributions de Ciruna et Robinson pour le chloresulfate de potassium et ceux de Sharp pour le fluorsulfate.

TABLEAU I.

KSO_3F (Sharp).		KSO_3Cl (Ciruna et Robinson).		KSO_3Br (les auteurs).
565		535 / 551	ν_3 (A) Sym. SO_3 déf.	528 / 542
583		593	ν_5 (E) Asym. SO_3 déf.	590
–		620	$(\nu_2 + \nu_6)$	614
–		–		637
732	$(\nu_2\ A)$	–		–
970	$(\nu_6 + \nu_3)$	962	$(\nu_2 + \nu_5)$	–
1073		1047	ν_1 (A) Sym. SO_3 stretch.	1033 / 1045
–		1165	$(\nu_3 + \nu_5)$	1143
1277	$(\nu_2 + \nu_5)$	–		–
1299		1250	ν_4 (E) Asym. SO_3 stretch.	1243
–		1291	$(\nu_1 + \nu_6)$	1280

Si, pour KSO_3F, la correspondance avec KSO_3Cl n'est pas toujours parfaite, ce qui est principalement dû à la nette augmentation des fréquences de vibration de la liaison S—F, nous voyons par contre, que l'analogie entre KSO_3Cl et KSO_3Br est très grande, avec, comme prévu, une diminution des fréquences pour le bromesulfate.

Selon les attributions données pour le chloresulfate par Ciruna et Robinson, nous pouvons déjà, à l'aide des raies de combinaison, déterminer les valeurs approximatives des fréquences attribuables à la liaison S—Br, que nous ne pouvons atteindre directement dans nos conditions de travail. Ainsi, on devrait les trouver vers 400 et 250 cm^{-1}.

Le spectre du thiocyanesulfate de potassium a été aussi réalisé dans les mêmes conditions; les fréquences observées ne sont pas rapportées dans le tableau I, car l'ion SCN^- n'est pas un véritable halogénure; néanmoins une certaine concordance existe comme nous le voyons d'après le tableau II.

TABLEAU II.

543	570–585	650	725	1045–1063	1240	1268	1885	1947	1993
m	m	F	f	F	TF	TF	m	f	TF

En dehors des fréquences 1993 et 725 cm^{-1} que nous attribuons respectivement aux vibrations ν_1 N—C et ν_3 C—S, nous retrouvons toutes les vibrations propres au groupement SO_3, c'est-à-dire les valeurs 543 cm^{-1} $(\nu_3 A)$, 570-585 $(\nu_5 E)$, 1045-1063 $(\nu_1 A)$ et 1240 $(\nu_4 E)$.

Bien que nos résultats soient encore fragmentaires, il nous paraît maintenant possible d'élargir la comparaison structurale des composés de type KSO_3X (C_{3v}) suivant les caractéristiques propres du constituant X tel que par exemple son électronégativité ($X=F^-$, Cl^-, Br^-, SCN^-, OH^-, NH_2^-, S^{2-}). D'autre part, nous compléterons l'étude de ces composés par

spectrométrie Raman, ce qui nous permettra d'atteindre dans tous les cas la liaison S—X dans le domaine des basses fréquences et de vérifier ses fréquences propres, que nous avons déterminées approximativement pour KSO_3Br à l'aide des raies de combinaison.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) S. Noël, M. Wartel et J. Heubel, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 446.
(2) S. Noël et M. Wartel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1038.
(3) H. Siebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 289, 1957, p. 15.
(4) D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3761.
(5) Gillespie et Robinson, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 644.
(6) von E. Steger et I. C. Ciurea, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 350, 1967, p. 225.
(7) J. A. Ciruna et E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1715.

(*Faculté des Sciences,*
Chimie minérale I, C. 8,
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Analyse théorique de la relation entre l'espace interlamellaire et la vitesse de solidification des eutectiques métalliques binaires.* Note (*) de MM. **Gérard Lesoult** et **Michel Turpin**, présentée par M. Paul Bastien.

L'application du formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles permet de prévoir une relation théorique entre la vitesse de solidification v et l'espace entre lamelles λ différente de celle admise jusqu'à ce jour.

1. Introduction. — Les techniques de la solidification unidirectionnelle, permettent, en orientant et en contrôlant le flux de chaleur, de maintenir un front de solidification macroscopiquement plan. On observe alors pour de très nombreux alliages de composition eutectique, pour les systèmes métalliques en particulier, une croissance côte à côte des deux phases qui se présentent sous l'aspect de lamelles alternées et régulièrement espacées [1]. En pratique, il n'existe essentiellement que deux théories qui fournissent une relation entre la vitesse de solidification v et l'espace interlamellaire λ.

C'est Tiller [2] qui le premier a proposé, par analogie avec une théorie plus ancienne de Zener [3] sur la croissance de la perlite, la loi actuellement admise : $\lambda^2 v = \text{Cte}$. Il suppose que le système adopte un espace interlamellaire qui minimise la somme de l'énergie libre nécessaire pour créer l'interface solide-solide et de celle nécessaire pour provoquer la diffusion des constituants de l'alliage liquide en avant du front de solidification. Ni le postulat de minimum, ni l'évaluation « de cette somme d'énergies libres qu'il considère comme la force motrice » ne peuvent être justifiés.

Jackson et Hunt [4] supposent constante la température de l'interface, ce qui est difficile à admettre car cette interface est le siège d'une importante libération de chaleur. Ils évaluent ensuite cette température en considérant successivement une surfusion due à la diffusion et une surfusion due à la courbure. Le critère d'évolution qu'ils choisissent semble artificiel : l'espace interlamellaire est tel que la température de l'interface soit maximale; l'introduction d'un raisonnement physique sur la stabilité des fautes lamellaires ne rend pas ce postulat plus logique que celui de Tiller. Moyennant quoi ils obtiennent la même forme de loi que ce dernier.

2. Hypothèses et équations fondamentales du modèle — Comme nous ne voulons étudier qu'un paramètre global représentatif de la structure obtenue et non le détail des conditions à l'interface (forme, température, composition), nous ne ferons appel qu'à la thermodynamique des

phénomènes irréversibles. La création interne d'entropie σ par unité de temps et de volume s'écrit pour un milieu continu :

$$\sigma = \Sigma_j X_j J^j, \tag{1}$$

où X_j représente les affinités et J^j les flux correspondants. Étendue au volume entier considéré, nous noterons cette création :

$$\mathfrak{T} = \iiint_V \sigma \, dV. \tag{2}$$

Pour toute évolution du système, nous pouvons écrire

$$\delta \mathfrak{T} = \iiint_V \Sigma_j X_j \, \delta J^j + \iiint_V \Sigma \, \delta X_j J_j = \delta_X \mathfrak{T} + \delta_J \mathfrak{T}. \tag{3}$$

Glansdorff et Prigogine [(5), (6)] ont montré que, lorsque les conditions imposées sur la frontière du domaine V étaient stationnaires, on avait

$$\delta_X \mathfrak{T} \leqq 0. \tag{4}$$

L'égalité correspond au régime permanent; c'est ce résultat que nous allons appliquer à l'étude de la solidification eutectique.

Nous limiterons le système par deux plans perpendiculaire à la direction de solidification, l'un dans le liquide suffisamment loin de l'interface pour que la température et la composition y restent constantes et homogènes, l'autre dans le solide à une distance suffisante de l'interface pour que toutes les réactions y soient terminées et que la température et les potentiels chimiques y soient constants et homogènes. Nous négligerons l'influence des variations du paramètre géométrique λ sur la création interne d'entropie accompagnant le transfert de chaleur. D'une part, en effet, les gradients thermiques latéraux sont certainement faibles. D'autre part, si le flux de chaleur conditionne les détails de la forme de l'interface, ceux-ci n'ont pas d'influence critique sur le paramètre global; d'ailleurs, l'expérience n'a pas permis de corréler l'espacement des lamelles et le gradient thermique longitudinal moyen. Nous considérerons que l'équilibre mécanique et chimique est réalisé en tout point de l'interface solide-liquide. Il s'agit d'une hypothèse capitale dont les conséquences n'ont jamais été clairement soulignées. Elle revient à considérer la cinétique d'interface comme infiniment rapide. Il résulte de cette hypothèse que les réactions à l'interface, y compris la formation de l'interface solide-solide, ne provoquent aucune création interne d'entropie. Contrairement à la proposition de Tiller, le terme $\sigma_{\alpha\beta}$ (α et β désignant les deux phases solides) n'interviendra que par la déformation qu'il impose au point de contact des trois phases. En dernier lieu, nous négligerons la diffusion en phase solide.

L'intégrale définissant $\mathfrak{T}$ ne comporte alors qu'un terme qui correspond au phénomène de diffusion dans le liquide en avant du front. En pratique,

pour ce calcul, les limites du volume V sont $z = \infty$ et $z = g(x)$. Cette dernière équation est l'expression analytique de la forme de l'interface solide-liquide. La théorie phénoménologique de la diffusion permet, par ailleurs, de démontrer sans difficultés que

(5) $$\delta_X \mathfrak{T} = \delta_J \mathfrak{T} = \frac{1}{2} \delta \mathfrak{T}.$$

L'inégalité (4) nous fournit une condition d'extremum et une condition de stabilité, soit

(6) $$\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} = 0, \qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{T}}{\partial \lambda^2} \geqq 0.$$

3. Relation entre l'espace interlamellaire et la vitesse de solidification. — Dans l'expression de $\mathfrak{T}$:

(7) $$\mathfrak{T} = \frac{2}{\lambda} \mathcal{D} \frac{R\alpha}{c(1-c)} \iiint_V \left| \overrightarrow{\text{grad}\, c} \right|^2 dV,$$

le titre molaire c satisfait à l'équation de la diffusion

(8) $$\mathcal{D}\, \text{div}\, \overrightarrow{\text{grad}\, c} + \text{div}(c.\vec{v}) = 0.$$

Il satisfait également à la condition de conservation le long du front de solidification devant la phase i :

(9) $$\overrightarrow{\text{grad}\, c}.\vec{n} = -\frac{1}{\mathcal{D}} \vec{v}.\vec{n}\,(c^L.c^i).$$

Ainsi, le calcul de l'intégrale de volume $\mathfrak{T}$ peut se ramener au calcul d'une intégrale le long de l'interface solide-liquide : $z = g(x)$. Nous ne détaillerons pas ici ce calcul qui sera publié par ailleurs ([7]).

L'expression des conditions (6) en fonction des variables λ et v est complexe sous sa forme générale. Une étude précédente ([8]) nous avait déjà permis, après l'analyse numérique des résultats publiés sur treize systèmes différents, de déceler un écart systématique à la loi $\lambda^2 v = \text{Cte}$. Cette même étude nous a guidés dans le choix des simplifications. Nous proposons finalement la formule pratique

(10) $$\lambda^2 v = a(1 + b\lambda v).$$

4. Conclusion. — Le formalisme de la thermodynamique des phénomènes irréversibles permet d'obtenir une relation entre l'espace interlamellaire et la vitesse de solidification des eutectiques binaires réguliers. Bien que la forme simplifiée à laquelle nous arrivions soit proche de la relation précédemment admise, la valeur des constantes en fonction des caracté-

ristiques des systèmes est différente. Nous pensons donc que les évaluations de grandeurs telles que $\mathcal{D}$ ou $\sigma_{\alpha\beta}$ faites actuellement ([9]) doivent être reprises systématiquement, ce que nous ferons dans des publications ultérieures.

(*) Séance du 17 mars 1969.

([1]) G. A. Chadwick, *Progress in Materials Science*, 10, 1963, p. 97.
([2]) W. A. Tiller, *Liquid Metals and Solidification*, A. S. M., Cleveland, 1958, p. 276.
([3]) C. Zener, *Trans. A. I. M. E.*, 167, 1946, p. 550.
([4]) K. A. Jackson et J. D. Hunt, *Trans. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 1129.
([5]) P. Glansdorff et J. Prigogine, *Physica*, 20, 1954, p. 773.
([6]) J. Prigogine, *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*, J. Wiley and Sons, New York, 1962.
([7]) G. Lesoult et M. Turpin, présenté à la *Revue de Métallurgie*.
([8]) G. Lesoult, *D. E. A.*, Nancy, 1967.
([9]) A. Moore et R. Elliott, *International Congress Brighton*, décembre 1967, Paper B/I/5.

(Centre des Matériaux
de l'École des Mines de Paris,
Locaux de la S.N.E.C.M.A.,
R. N. 7, 91-*Corbeil-Essonnes, Essonne.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude théorique de la polymérisation et de la copolymérisation cationique des méthyl-indènes. Calcul des énergies de stabilisation lors de l'attaque par le cation styrolénique* (1). Note (*) de M. **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les énergies de stabilisation de l'indène et de 17 indènes méthylés ont été calculées. Le classement qui en résulte est en accord avec nos travaux précédents.

Dans un travail précédent (1) nous avons étudié les caractéristiques électroniques des méthyl-indènes. Dans le travail actuel nous nous proposons de classer ces monomères selon la méthode de Yonezawa [(2), (3)].

Tableau I

Cation Styrolènique		Méthyl-2 indène	
$(b_s^n)^2 \cdot 10^6$	F_n	E_m	$(a_r^m)^2 \cdot 10^6$
		3,196	28224
56644	2,101	2,081	6400
157609	1,259	1,383	88209
0	1	0,985	169
570000	0	0,592	322624
0	−1	−0,701	349281
157609	−1,259	−0,987	2500
56644	−2,101	−1,428	134689
		−2,131	36864
		−3,190	30976

Selon cet auteur si un monomère R forme (par son sommet *r*) une liaison avec le sommet *s* du cation S il en résulte une énergie de stabilisation $(\Delta E)_{r,s}$ donnée par

$$(\Delta E)_{r,s} = -2\left\{\sum_{m}^{\text{occ.}}\sum_{n}^{\text{inocc.}} - \sum_{m}^{\text{inocc.}}\sum_{n}^{\text{occ.}}\right\}\frac{(a_r^m)^2(b_s^n)^2(\beta_{rs})^2}{E_m - F_n},$$

dans lequel les notations occ. et inocc. indiquent respectivement des sommations sur toutes les orbitales totalement occupées ou totalement vides,

TABLEAU II

$\sum_{n}^{\text{inocc.}} \frac{(b_s^n)^2.10^6}{E_m - F_n} = S.$	$S.10^3.$	$(a_r^m)^2.10^6.$	$\sum_{n}^{\text{inocc.}} \frac{(b_s^n)^2 (a_r^m)^2.10^6}{E_m - F_n}.$
$\frac{570\,000}{3,196} + \frac{157\,609}{4,455} + \frac{56\,644}{5,297}$	224,418	28 224	6 333,462
$\frac{570\,000}{2,081} + \frac{157\,609}{3,340} + \frac{56\,644}{4,812}$	332,865	6 400	2 130,336
$\frac{570\,000}{1,383} + \frac{157\,609}{2,642} + \frac{56\,644}{3,484}$	488,060	88 209	43 051,285
$\frac{570\,000}{0,985} + \frac{157\,609}{2,244} + \frac{56\,644}{3,086}$	667,270	169	112,769
$\frac{570\,000}{0,592} + \frac{157\,609}{1,851} + \frac{56\,644}{2,693}$	1069,018	322 624	344 890,863
$\frac{56\,644}{5,291} + \frac{157\,609}{4,449}$	46,130	30 976	1 428,923
$\frac{56\,644}{4,232} + \frac{157\,609}{3,390}$	59,876	36 864	2 207,269
$\frac{56\,644}{3,529} + \frac{157\,609}{2,687}$	74,707	134 689	10 062,211
$\frac{56\,644}{3,088} + \frac{157\,609}{2,246}$	88,516	2 500	221,290
$\frac{56\,644}{2,802} + \frac{157\,609}{1,960}$	100,627	349 281	35 147,099

$$\sum_{n}^{\text{inocc.}} \sum_{m}^{\text{occ.}} \frac{(b_s^n)^2 (a_r^m)^2.10^6}{E_m - F_n}$$

396 518,715

$$\sum_{n}^{\text{occ.}} \sum_{m}^{\text{inocc.}} \frac{(b_s^n)^2 (a_r^m)^2.10^6}{E_m - F_n}$$

49 066,792

$(\Delta E)_r^s = \underline{0,891}$

où E_m et F_n sont les valeurs propres de la $m^{\text{ième}}$ orbitale de R et de la $n^{\text{ième}}$ orbitale de s. β_{rs} est l'intégrale de résonance pour la liaison établie entre r et s. Enfin a_r^m et b_s^n sont les coefficients de la $r^{\text{ième}}$ et de la $s^{\text{ième}}$ orbitales atomiques dans la $m^{\text{ième}}$ et la $n^{\text{ième}}$ orbitales moléculaires du monomère et du cation.

Plus $(\Delta E)_r^s$ est élevée, plus la réaction entre R et S se fait aisément.

Nous donnons (Tableaux I et II) la méthode de calcul de $(\Delta E)_{r,s}$ sur l'exemple du méthyl-2 indène attaqué par le cation styrolénique. Nous avons traité l'indène et les CH_3 comme dans notre travail précédent [2]

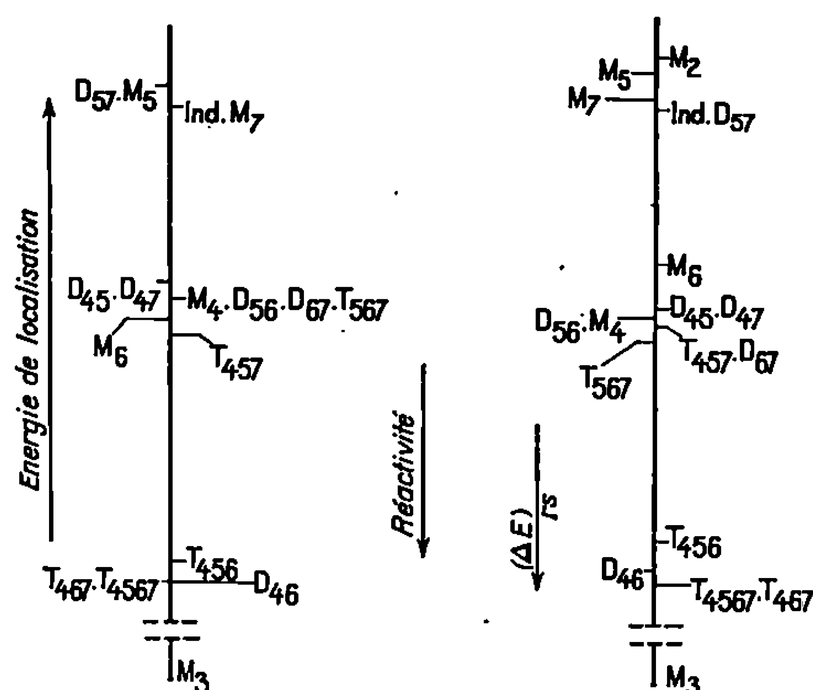


Fig. 1

Les positions des monomères sur les deux axes verticaux ont été obtenues en portant des grandeurs proportionnelles aux énergies de localisation et à $(\Delta E)_{r,s}$. L'échelle est choisie de façon que l'indène et T 4567 soient au même niveau sur ces deux axes.

et en ne donnant les résultats que pour le CH_3 inductif le modèle hyperconjugué conduisant au même classement.

Les valeurs de $(\Delta E)_{r,s}$ exprimées en $(\beta_{r,s})^2/\beta$ sont données ci-dessous. Chaque méthyl-indène est désigné par une lettre qui indique le degré de substitution (M = mono par exemple) suivie des chiffres indiquant les positions de substitution.

Indène (0,898); M_2(0,891); M_3(1,017); M_4(0,927); M_5(0,893); M_6(0,920); M_7(0,897); D 45 (0,926); D 46 (0,960); D 47 (0,926); D 56 (0,927); D 57 (0,898); D 67 (0,928); T 456 (0,958); T 457 (0,928); T 467 (0,961); T 567 (0,930); T 4 567 (0,961).

Sur la figure 1 nous avons classé les monomères, d'une part, d'après leurs énergies de localisation [1], d'autre part d'après les valeurs de $(\Delta E)_r^s$. L'origine et l'échelle ont été choisies de façon que l'indène et le tétraméthyl-4, 5, 6, 7 indène soient respectivement au même niveau dans les deux diagrammes.

On constate que les deux classements ainsi obtenus sont presque identiques. Il apparaît nettement que les monomères se classent en trois groupes de réactivité : Il y a un bon accord entre ce classement et celui obtenu à partir des valeurs expérimentales [(4), (5)].

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) T. Yonezawa, T. Higashimura, K. Katagiri, K. Hayashi, S. Okamura et K. Fukui, *J. Pol. Sci.*, 26, 1957, p. 311.

(3) Yonezawa, *Reviews in Macromolecular Chemistry*, 1 (1), 1966, p. 1.

(4) E. Maréchal et P. Evrard, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(5) E. Maréchal, P. Caillaud, J.-M. Huet (en préparation).

(Institut National Supérieur de Chimie industrielle, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Répartition des masses moléculaires au cours de l'évolution des solutions d'acide antimonique.* Note (*) de MM. **Jean Lefebvre** et **Jean Lemerle**, présentée par M. Georges Chaudron.

La chromatographie sur gel de solutions d'acide antimonique permet de mettre en évidence l'existence de trois familles de polymères intervenant dans le processus de polymérisation.

Dans une Note précédente [1], nous avons vu que la centrifugation au cours de l'évolution d'une solution d'acide antimonique (C = 0,1 M) a permis de mettre en évidence l'existence de très hauts polymères cristallisables en proportion croissante au cours de la maturation. Nous avons ici déterminé la répartition des masses moléculaires par chromatographie

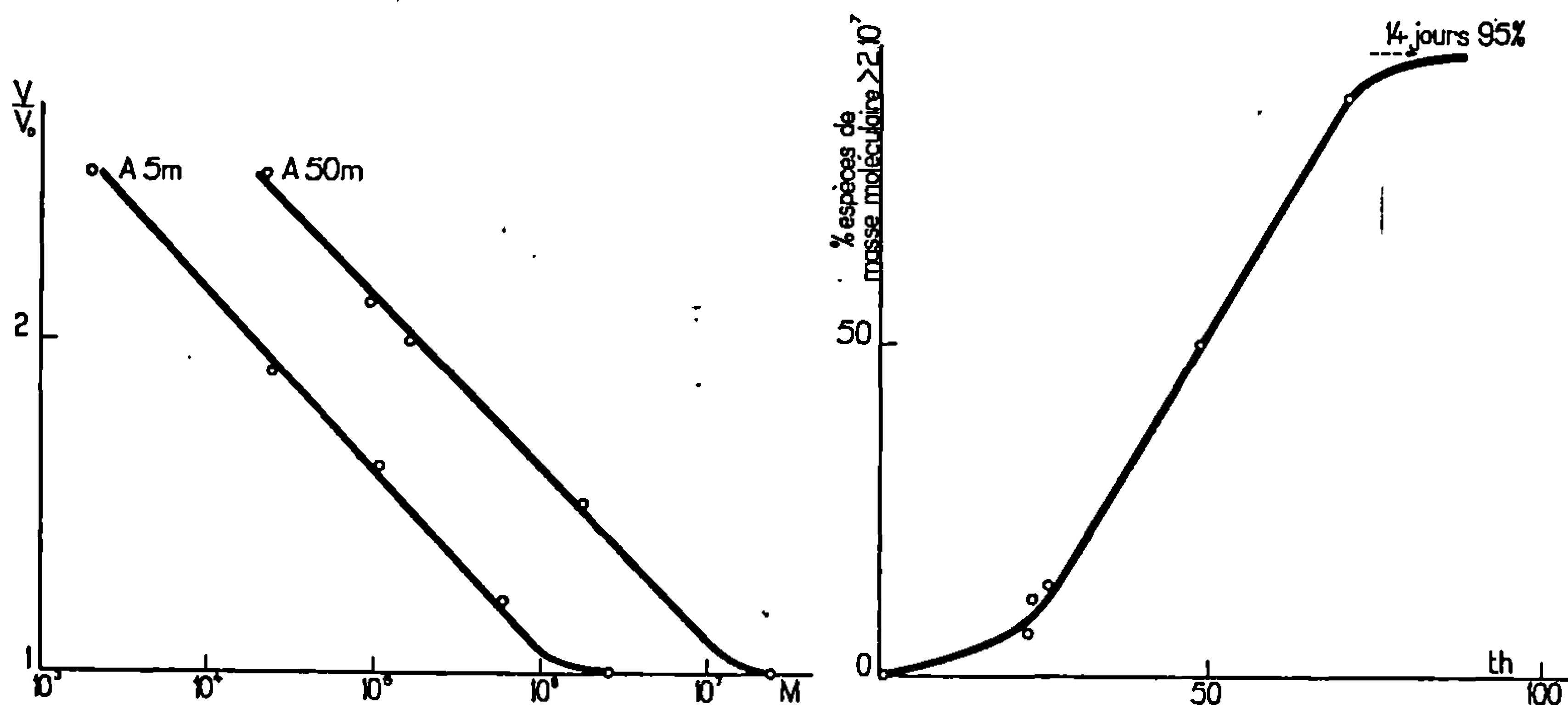


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Étalonnage des Bio-Gels.

Fig. 2. — Proportion d'espèces de masse moléculaire supérieure à 2.10^7 au cours du vieillissement de l'acide antimonique.

sur gels. Au cours de la filtration sur gel, une substance dont les molécules ont des dimensions supérieures à celles des pores internes du gel utilisé le traverse sans diffusion à l'intérieur de ceux-ci. Elle est éluée avec un volume égal au volume mort de la colonne. Une substance de dimensions moléculaires plus petites que celles des pores internes du gel diffuse à l'intérieur de ceux-ci, de sorte que leur passage dans la colonne est ralenti. Le volume d'élution d'un produit déterminé est donc inversement proportionnel à la grosseur de ses molécules, et par suite, à sa masse moléculaire.

Nous avons utilisé les Bio-Gels A (agarose) et P (gel de polyacrylamide) fabriqués par « Bio Rad ». Le gel a été placé dans une colonne de très faible

volume mort afin d'éviter le mélange de zones. Pour limiter les effets dus aux parois nous avons enduit celles-ci de dichlorodiméthylsilane en solution à 1 % dans le benzène. L'élution a toujours été faite sous une pression maintenue constante par une colonne d'éluant haute de 50 cm au-dessus du lit. Les fractions (2 ml) ont été recueillies dans un collecteur de fractions « Seive ». L'acide antimonique (C = 0,1 M) est préparé par

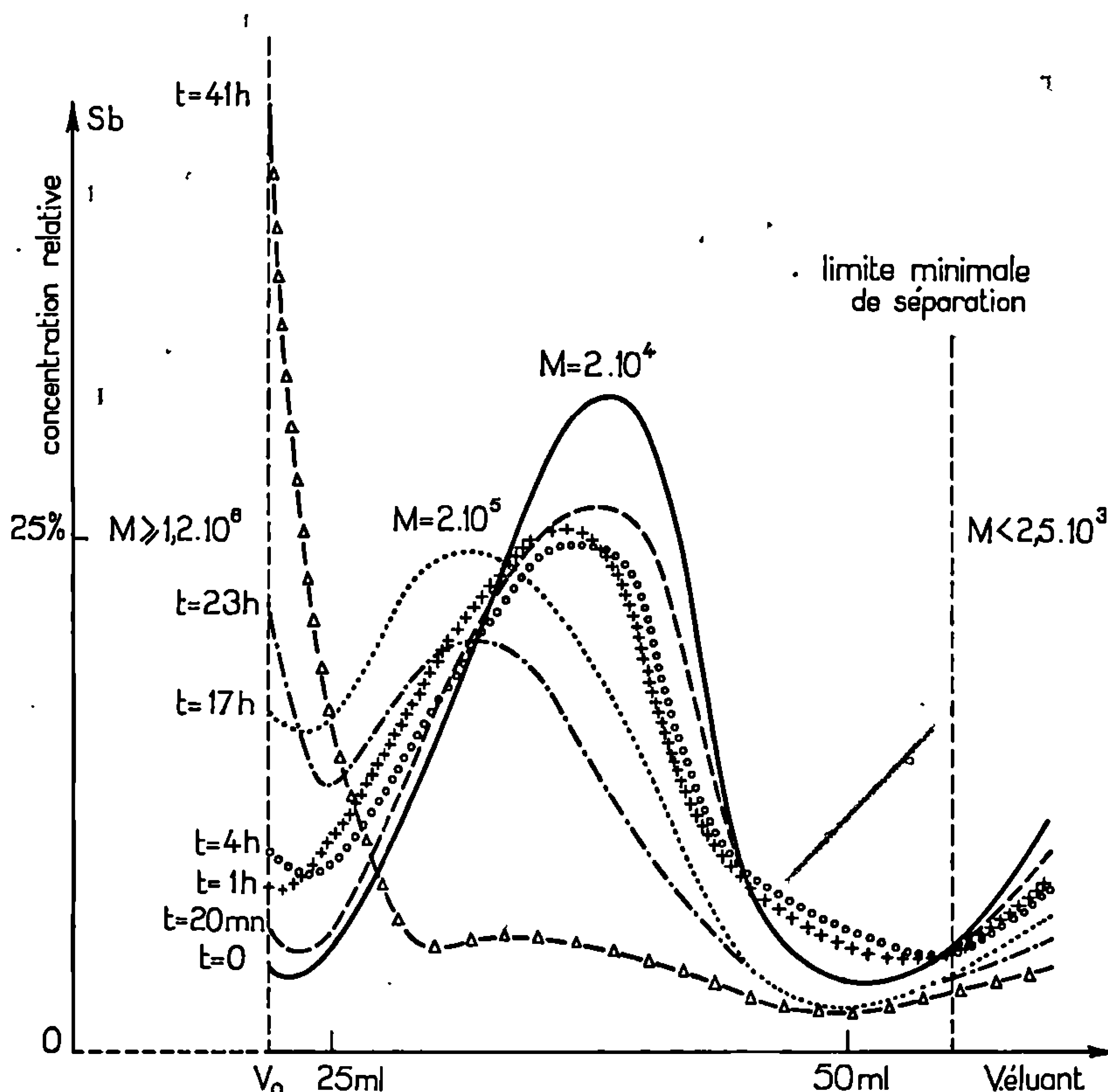


Fig. 3. — Filtration sur Bio-Gel A 5 m.

échange dans une résine cationique Dowex 50 WX_2 [2]. L'étalonnage des gels a été fait en mesurant la masse moléculaire des espèces contenues dans les fractions, aussitôt après séparation, par diffusion de la lumière dans un photogoniodiffusomètre « F. I. C. A ». La figure 1 représente les droites obtenues en calibrant les Bio-Gels A 5 m et A 50 m (limites respectives d'exclusion théoriques : 5.10^6 et 5.10^7). D'autre part, pour ces deux gels, nous avons vérifié avec une bonne approximation, l'expression [3] :

$$\frac{V_e^{\frac{1}{3}}}{V_0} = k.k'M_J^{\frac{1}{3}},$$

avec, pour le gel A 50 m, $k = 1{,}40$ et $k' = 1{,}5.10^{-3}$ dans les conditions de cette étude et où V_e est le volume d'éluant permettant de recueillir l'espèce de masse moléculaire M et V_0 le volume mort.

Les figures 3 et 4 représentent les courbes d'élution obtenues pour le fractionnement des solutions d'acide antimonique (C = 0,1 M) au cours de leur évolution à 25°C. L'observation de ces courbes montre l'existence de trois familles de macromolécules. Au cours de l'élution sur Bio-Gel A 50 m, les espèces contenues dans le volume mort ont une masse moléculaire supérieure ou égale à 2.10^7, correspondant à celle des hauts

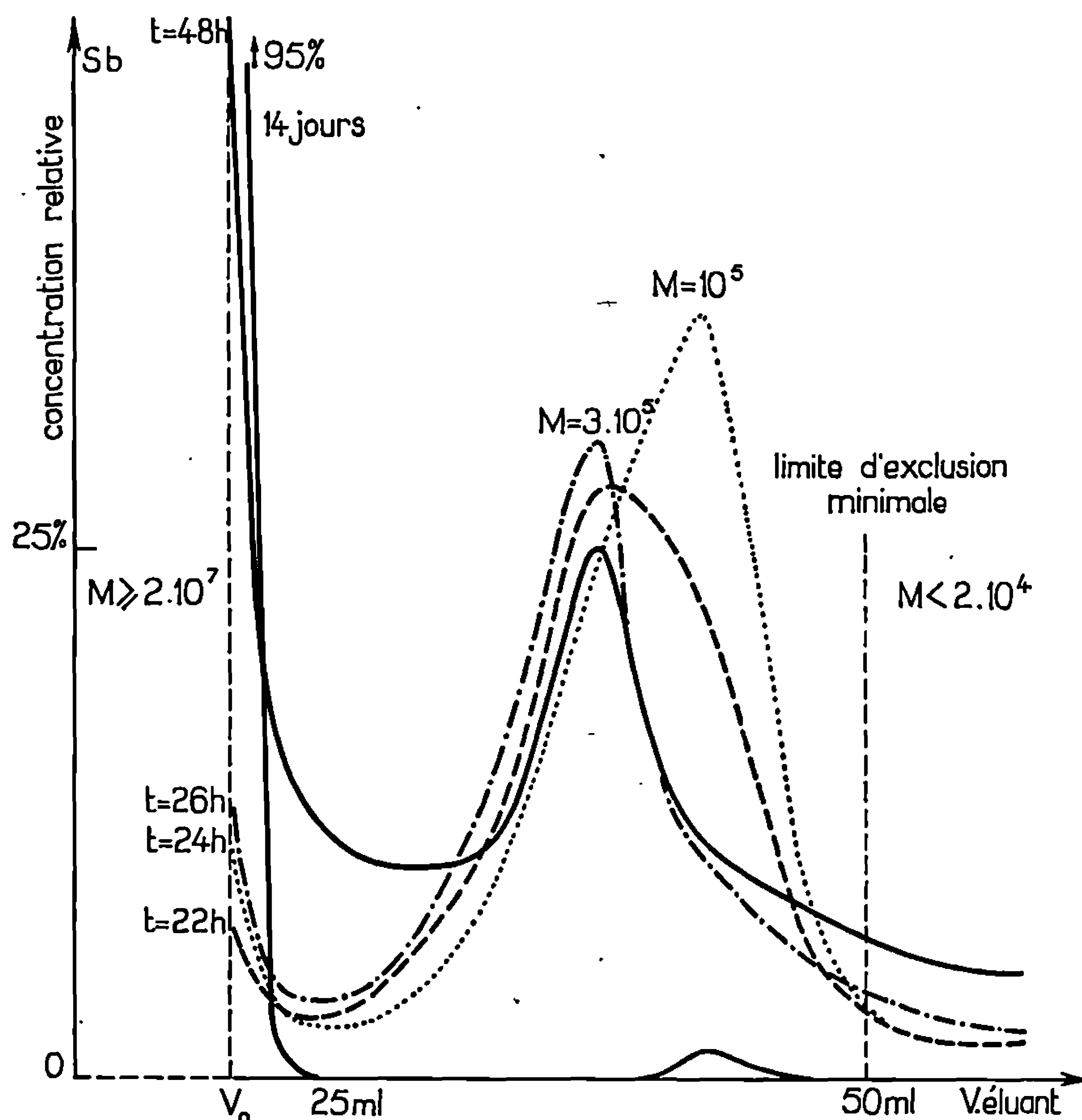


Fig. 4. — Filtration sur Bio-Gel A 50 m.

polymères isolés par centrifugation à 20 000 g ([1]). Ceci explique que la concentration relative des macromolécules éluées avec le volume mort (fig. 2) est comparable à celle des espèces de très hautes masses moléculaires isolées sous l'action d'un champ de pesanteur ([1]). Les courbes de répartition (*fig.* 3 et 4) à différents instants de l'évolution de l'acide antimonique mettent en évidence la quantité importante de macromolécules de masse moléculaire de l'ordre de 10^5. Celles-ci sont intermédiaires dans le processus de polymérisation. En effet, l'espèce initiale étant vraisemblablement le monomère, on constate que très vite ces espèces intermédiaires sont en grande quantité. Leur masse moléculaire augmente au cours des premières 24 h, passant de 2.10^4 à 2.10^5 sans que leur quantité (masse d'antimoine) varie sensiblement. Au-delà de 24 h d'évolution la proportion de très hauts polymères augmente considé-

rablement aux dépens des macromolécules moyennes pour devenir pratiquement égale à 100 % au bout de 3 jours.

Par filtration sur Bio-Gel A 5 m d'acide antimonique très jeune, on isole la fraction correspondant à la limite minimale de séparation. On la filtre à son tour sur Bio-Gel P (limite minimale 600). La courbe d'élution de cet échantillon montre que la totalité de l'acide antimonique qu'il contient est sous une forme ayant une masse moléculaire inférieure ou égale à 600. Une ambiguïté subsiste quant à ces espèces de très faible masse moléculaire (leur proportion n'excédant jamais 15 %), tout ou partie d'entre elles pouvant résulter d'une hydrolyse durant la filtration sur gel. Si nous recueillons une fraction de basse masse moléculaire ou une fraction intermédiaire et que nous la laissons évoluer à 25°C, nous constatons qu'au bout de quelques heures nous mettons en évidence par filtration sur Bio-Gel A 5 m, les trois familles d'espèces existant dans un acide antimonique non fractionné. Ceci prouve qu'il n'est pas possible de conserver sous une seule forme faiblement condensée l'acide antimonique.

L'étude des courbes de répartition des masses moléculaires dans les solutions d'acide antimonique confirme l'existence de très hauts polymères en proportion croissante au cours de l'évolution. Elle montre, d'autre part, que la formation de ces macromolécules se fait par une étape intermédiaire correspondant à une masse moléculaire de l'ordre de 10^5, et que l'existence simultanée des trois familles d'espèces est nécessaire au processus de polymérisation.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) J. Lefebvre et J. Lemerle, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 604.
(2) J. Lefebvre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5575.
(3) P. G. Squire, *Arch. Biochem. Biophys.*, 107, 1964, p. 471.

(*Laboratoire de Chimie III,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Une notation pour la comparaison des structures cristallines en théorie des surstructures.* Note (*) de MM. **Yves Billiet** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la suite d'études sur les structures ordonnées [(1), (2)], notre laboratoire a élaboré une théorie axiomatique des surstructures (3) qui établit un rapport de parenté — du double point de vue de la topologie et de la symétrie — entre des structures cristallines, « images » comparables en origine, en orientation et en grandeur relative. Malheureusement, les repères habituellement utilisés dans la description des structures ne se prêtent pas toujours à cette comparaison.

Nous nous proposons d'étendre la généralité de notre théorie, par une notation adéquate, au cas des mailles conventionnelles seules utilisées dans la pratique; les principaux symboles employés sont en accord avec les normes préconisées par les *International Tables for X-Ray Crystallography* (4). Sous une forme relativement condensée, on retrouve la description complète de la structure et de la surstructure dans le repère conventionnel standard adapté à chacune et le changement de base approprié aux comparaisons de topologie et de symétrie des modèles cristallins.

Nos conventions sont rassemblées dans le tableau I qui résume de plus les principales propriétés; la connaissance de la matrice de passage T du repère de G au repère de g et celle des coordonnées de o relatives

TABLEAU I.

	Structure S.	Structure s, surstructure *stricte* de S ($s < S$).
Groupe d'espace.........	G	g sous-groupe *propre* de G i_g indice de g dans G, entier supérieur à 1
Groupe de translations...	Γ	γ sous-groupe de Γ i_γ indice de γ dans Γ, entier positif
Groupe de symétrie d'orientation................	H = G/Γ	$h = g/\gamma$ sous-groupe de H i_h indice de h dans H, entier positif
Maille conventionnelle : origine, vecteurs réticulaires.	M O A, B, C	m o a, b, c $[a, b, c] = [A, B, C]T$, Det T nombre rationnel positif, éventuellement inférieur à 1
Coordonnées d'un point P quelconque............	X_P, Y_P, Z_P	x_P, y_P, z_P $\begin{bmatrix} x_P \\ y_P \\ z_P \end{bmatrix} = T^{-1} \begin{bmatrix} X_P \\ Y_P \\ Z_P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{bmatrix} = T^{-1} \begin{bmatrix} X_P - X_o \\ Y_P - Y_o \\ Z_P - Z_o \end{bmatrix}$

TABLEAU II.

$$P\,2/c\ (R\bar{3}m,\ 18,\ 6,\ 3);\quad \text{2nd setting (hexagonal axes)};$$
$$a = -C,\quad b = A + B,\quad c = A - B,\quad (2);$$
$$\bar{1}\left(\bar{3}m,\ \frac{1}{6},\ \frac{1}{3},\ \frac{1}{3}\right);\quad g(c):\ x_8 \sim \frac{1}{3} - Z_2,\ y_8 \sim \frac{3}{4},\ z_8 \sim \frac{1}{12};$$
$$g(c):\ x_7 \sim \frac{1}{3} + Z_2,\ y_7 \sim \frac{3}{4},\ z_7 \sim \frac{1}{12};$$
$$g(c):\ x_6 \sim Z_2,\ y_6 \sim \frac{1}{4},\ z_6 \sim \frac{1}{4};\quad g(c):\ x_5 \sim \frac{1}{3} - Z_1,\ y_5 \sim \frac{3}{4},\ z_5 \sim \frac{1}{12};$$
$$g(c):\ x_4 \sim \frac{1}{3} + Z_1,\ y_4 \sim \frac{3}{4},\ z_4 \sim \frac{1}{12};\quad g(c):\ x_3 \sim Z_1,\ y_3 \sim \frac{1}{4},\ z_3 \sim \frac{1}{4};$$
$$g(a):\ x_2 \sim \frac{1}{3},\ y_2 \sim \frac{3}{4},\ z_2 \sim \frac{1}{12};\quad e(a):\ y_1 \sim \frac{1}{4}.$$

TABLEAU III.

Notations complète et simplifiée.

$$Pm3\ (Im3m,\ 4,\ 2,\ 2);\quad a = A,\ b = B,\ c = C,\ (1);\quad m3\ (m3m,\ 0,\ 0,\ 0);$$
$$l(k):\ x_2 \sim \frac{1}{2} + X_1,\ y_2 \sim \frac{1}{2} + X_1,\ z_2 \sim \frac{1}{2} + Z_1;$$
$$l(k):\ x_1 \sim X_1,\ y_1 \sim X_1,\ z_1 \sim Z_1;$$
$$b(a);\quad a(a).$$
$$Pm3\ (Im3m,\ 4,\ 2,\ 2);\quad l(k):\ x_2 \sim \frac{1}{2} + X,\ y_2 \sim \frac{1}{2} + X,\ z_2 \sim \frac{1}{2} + Z;$$
$$l(k):\ x_1 \sim X,\ y_1 \sim X,\ z_1 \sim Z;\quad b(a);\quad a(a).$$

à (O, A, B, C) sont suffisantes pour vérifier les axiomes de topologie et de symétrie. La comparaison des structures s'établit de la façon suivante (tableau II) : nous écrivons d'abord le symbole conventionnel du groupe *g* puis, entre parenthèses, celui de G et les valeurs des indices i_g, i_γ et i_h. Figurent ensuite, si cela est nécessaire — c'est le cas des groupes rhomboédriques et de certains groupes monocliniques — le type de repère de *g* et, entre parenthèses, celui de G. Viennent après les expressions des vecteurs réticulaires de *g* en fonction de ceux de G et, entre parenthèses, la valeur de Det. T, c'est-à-dire la multiplicité de *m* par rapport à M. Ensuite, on trouve le symbole du groupe ponctuel de l'origine *o* et, entre parenthèses, celui de l'origine O suivi des coordonnées de *o* relatives au repère de G. Enfin figurent les familles de positions de *s* écrites dans l'ordre habituel; dans chaque cas vient d'abord la notation de Wyckoff de la famille de *s* suivie, entre parenthèses, de celle de la famille associée de S; viennent ensuite — si nécessaire — les valeurs des paramètres de position indéfinis de la famille de *s* éventuellement exprimées en fonction des valeurs des paramètres de position indéfinis de la famille associée de S; il y a intérêt, dès qu'existent plusieurs familles à paramètre indéfini, à attribuer à chacune de ces familles — aussi bien dans *s* que dans S — un indice numérique différent. Cette notation est susceptible d'être simpli-

fiée lorsqu'aucune confusion n'est à craindre — cas des origines et des types de repères uniques — ou si les repères de *s* et de S sont comparables en origine, en orientation ou en grandeur relative (tableau III).

Les conventions proposées dans cette Note sont à la base de l'édification de *Tables de surstructures* actuellement en cours de réalisation (5).

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) Y. Billiet, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Orsay, 1969.
(2) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967.
(3) Y. Billiet, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1527.
(4) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1952.
(5) Y. Billiet, *Tables de surstructures* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
Bâtiment n° 420, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude et structure d'une nouvelle phase du sous-nitrure de titane* Ti_2N. Note (*) de MM. **Gérard Lobier** et **Jean-Pierre Marcon**, présentée par M. Francis Perrin.

Un nouveau nitrure de titane Ti_2N a été préparé. Sa structure a été résolue : la maille est quadratique et la position des atomes peut être obtenue à partir de la structure c. f. c., par mise en ordre des lacunes d'azote.

On a déjà signalé l'existence d'un mononitrure TiN, cubique type Na Cl, possédant un large domaine de sous-stœchiométrie [$TiN_{0,42}$ à $TiN_{1,00}$ [1] et $TiN_{0,45}$ à $TiN_{1,06}$ [2]], ainsi que d'un sous-nitrure Ti_2N, de structure quadratique type antirutile [3]. L'étude du système Ti-N au voisinage de la composition $TiN_{0,5}$ nous a permis de mettre en évidence une deuxième phase Ti_2N moins stable que la précédente, et obtenue par mise en ordre des lacunes d'azote dans la phase de haute température $TiN_{0,5}$ c. f. c.

1. Résultats expérimentaux. — Après un recuit à 1400°C d'un composé ayant la formule globale $TiN_{0,5}$, suivi d'une trempe à la température ambiante, on obtient la phase de haute température c. f. c. type NaCl. La phase Ti_2N connue, que l'on nommera $Ti_2N(\beta)$, n'apparaît qu'à l'état de traces. Ceci est en accord avec la littérature et le paramètre de la maille obtenue est

$$a = 4,2152 \pm 5.10^{-4} \text{ Å}.$$

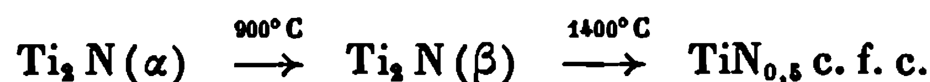
Cet échantillon recuit sous vide à 500°C conduit à un composé nouveau, apparemment obtenu par déformation de la maille c. f. c. initiale et que l'on nommera $Ti_2N(\alpha)$. Les raies de diffraction X peuvent s'interpréter dans une maille quadratique avec un axe doublé :

$$a = 4,140 \pm 2.10^{-3} \text{ Å}, \qquad c = 8,805 \pm 5.10^{-3} \text{ Å}.$$

Nous reviendrons sur l'étude cristallographique de cette phase. Le même échantillon recuit sous vide à 900°C pendant 12 h fournit la phase $Ti_2N(\beta)$ quadratique, déjà citée [3]. Nous avons obtenu comme paramètre :

$$a = 4,946 \text{ Å}, \qquad c = 3,030 \text{ Å},$$

en très bon accord avec [3]. Les trois formes obtenues pour la composition Ti_2N sont donc :



$$Ti_2N(\alpha) \xrightarrow{900°C} Ti_2N(\beta) \xrightarrow{1400°C} TiN_{0,5} \text{ c. f. c.}$$

Seules les transformations



$$Ti_2N(\beta) \rightarrow TiN_{0,5} \text{ c.f.c.} \quad \text{et} \quad Ti_2N(\alpha) \rightarrow TiN_{0,5} \text{ c.f.c.}$$

seraient reversibles. Par contre, il ne nous a pas été possible de transformer (β) en (α) par recuit à basse température. Ce fait peut être expliqué par l'analogie que nous mettrons en évidence entre les structures de Ti_2N (α) et de $TiN_{0,5}$ c. f. c., très différentes de celles de Ti_2N (β).

2. Structure cristallographique de Ti_2N (α). — Nous avons résolu cette structure sur un spectre de poudre obtenu à l'aide d'un goniomètre « Philips » (rayonnement K_{α_1} du cuivre). Toutes les réflexions observées satisfont aux conditions suivantes :

$$hkl \begin{cases} h+k+l=2n, \\ 2k+l=2n+1 \text{ ou } 4n. \end{cases}$$

Un certain nombre de groupes spatiaux à maille quadratique centrée présentent ces extinctions systématiques. Cependant la maille contient obligatoirement 8 atomes de titane et 4 d'azote. L'examen des différentes positions spéciales que peuvent occuper ces atomes, et compatibles avec les conditions d'extinctions, nous ont conduits aux solutions suivantes :

$$8 \text{ Ti en position } 8e \begin{cases} \left(0, \frac{1}{4}, z\right)\left(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}+z\right)\left(0, \frac{3}{4}, z\right), \\ \left(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}-z\right)+\left[\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z\right]; \end{cases}$$

$$4\text{N en position} \begin{cases} (1) \quad 4b\left(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}\right)\left(0, \frac{3}{4}, \frac{5}{8}\right)+\left[\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z\right], \\ (2) \quad 4a\left(0, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}\right)\left(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}\right)+\left[\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z\right], \\ (3) \quad \frac{4(a+b)}{2} \text{ (mélange statistique des deux positions } 4a \text{ et } 4b\text{)}. \end{cases}$$

Le groupe spatial est $I_{4_1/amd}$.

Nous avons effectué un raffinement sur la position des atomes de titane dans les trois hypothèses possibles :

(1) 4 N en position 4 b } Les structures correspondantes sont identiques,
(2) 4 N » 4 a } les deux groupes spatiaux étant holomorphes;

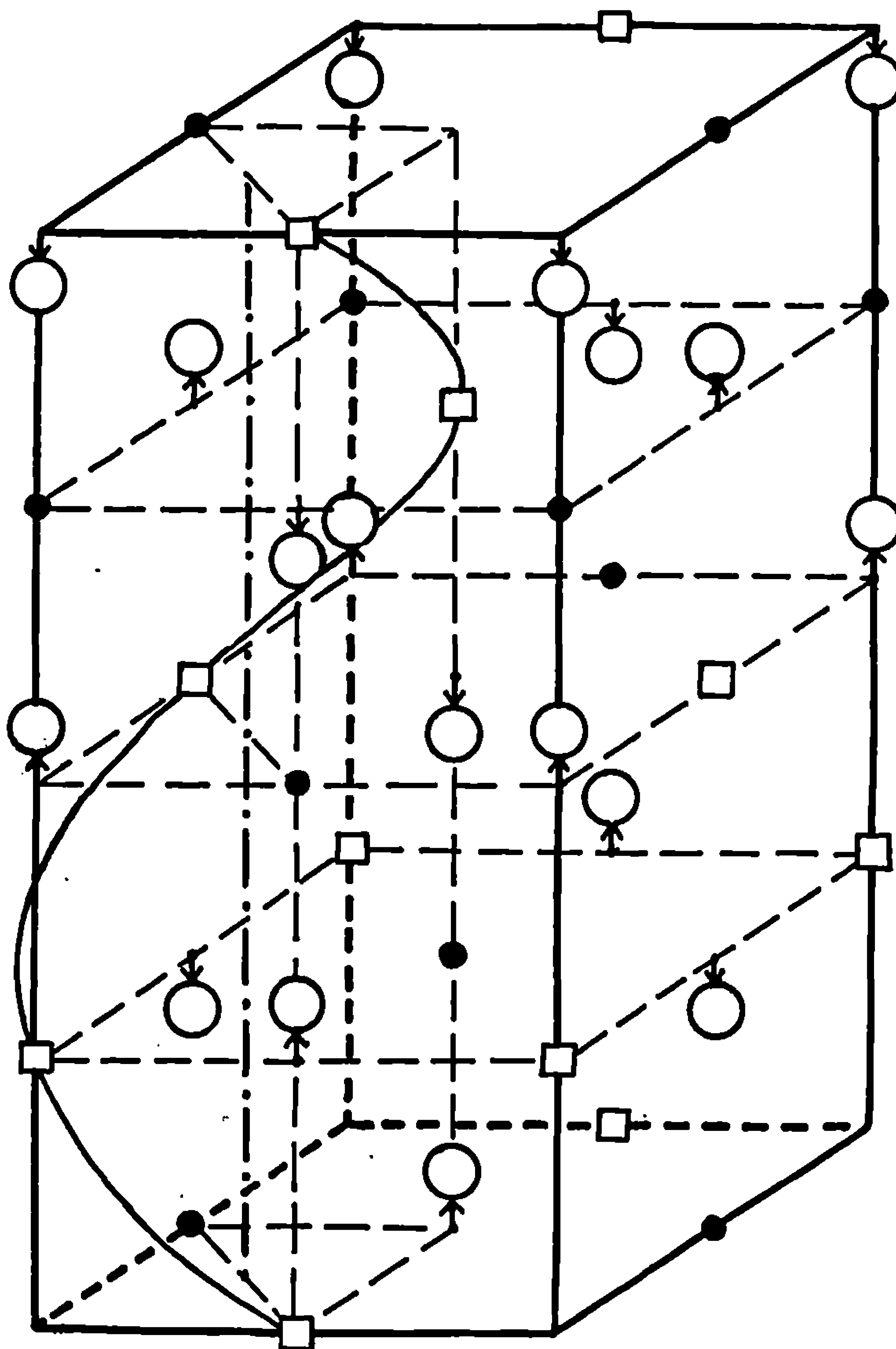
(3) 4 N » $4(a+b)/2$, correspondant à un désordre des lacunes d'azote.

Le cas (3) nous a donné un facteur de confiance R médiocre (9 %). Nous l'avons rejeté au profit de la solution (1) où le raffinement nous a

fourni un accord entre les facteurs de structure observés et calculés excellent (R = 4,9 %) pour la valeur de z suivante : $z = 0,140 \pm 0,003$.

Nous pouvons faire les deux remarques suivantes :

— Cette structure peut être considérée comme une structure c. f. c. déformée, déficitaire en azote. Dans chaque plan dense perpendiculaire à l'axe c ($z = 1/8$, $3/8$, $5/8$ et $7/8$), il manque un atome d'azote sur deux



Structure de Ti_2N (α).
□ Lacune d'azote; ● Atome d'azote; ○ Atome de titane;
→ Déplacement des atomes de Ti par rapport aux positions c. f. c.;
—·—·— Axe de l'hélice (lacunes d'azote).

et les lacunes sont réparties hélicoïdalement suivant l'axe c, le pas de l'hélice étant c (*fig.*). Le choix de la position $4\,b$ ou $4\,a$ pour les atomes d'azote revient à inverser le sens de l'hélice.

— Le déplacement des atomes de titane par rapport aux positions type cubique faces centrées ($z = 0,125$) se fait vers les atomes d'azote. L'octaèdre de coordinence autour de chaque atome d'azote, régulier dans la struc-

ture c. f. c., se trouve ici déformé, mais les deux distances Ti-N observées (2,070 et 2,069 Å) restent très voisines l'une de l'autre, et tout à fait comparables à celles observées dans $Ti_2N(\beta)$ [2] : Ti — 1 N, 2,070 Å; Ti — 2N, 2,082 Å.

TABLEAU.

Comparaison des facteurs de structures observés et calculés pour $Ti_2N(\alpha)$.

h k l.	$\|F\|_{obs.}$	$\|F\|_{calc.}$	*h k l.*	$\|F\|_{obs.}$	$\|F\|_{calc.}$
1 0 1.....	2,26 (*)	3,84	2 2 0.....	16,30	16,42
1 1 2.....	14,36	14,73	3 1 0.....	1,41	0,55
1 0 3.....	1,55	1,37	1 1 6.....	9,18	9,39
0 0 4.....	18,36	18,94	2 1 5.....	4,00	5,28
2 0 0.....	19,70	19,94	3 1 2.....	12,15	10,90
2 1 1.....	1,61	2,79	3 0 3.....	3,38	3,67
1 0 5.....	6,30	6,39	2 2 4.....	13,85	13,22
2 1 3.....	1,00	1,18	1 0 7.....	4,25	4,18
2 0 4.....	15,83	15,30			

(*) Raie non incluse au calcul du facteur R (sin θ trop faible).

(*) Séance du 24 février 1969.

[1] P. Ehrlich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 259, 1949, p. 1.
[2] P. Griveson, *Proceeding of British Ceramic Society*, n° 8, 1967, p. 137.
[3] B. Holmberg, *Acta Chem. Scand.*, 16, n°s 5-13, 1962.

(*Service de Documentation du C. E. A.*, B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les composés du type* $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$. Note (*) de

M[me] **Madeleine Patrie** et M[lle] **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et étude cristallographique des composés $L_6Al_{10/3}S_{14}$ (L = La à Ho et Y), $L_6Al_{10/3}Se_{14}$ (L = La à Ho), $L_6Ga_{10/3}S_{14}$ (L = La à Tb), $L_6Ga_{10/3}Se_{14}$ (L = La à Gd) et $La_6In_{10/3}Se_{14}$. Tous possèdent la même structure hexagonale type $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$. Établissement du diagramme thermique La_2Se_3-Ga_2Se_3 : le composé $La_6Ga_{10/3}Se_{14}$ fond de façon congruente à 1170°C.

Les composés que nous décrirons dans la présente Note se rattachent à une grande famille de composés isostructuraux, dont la formule cristallographique est ($A_6B_2C_2X_{14}$), mais dont les formules réelles sont souvent lacunaires sur les sites B. Dans ces composés A est toujours occupé par une terre rare et X par du soufre ou du sélénium, C par du silicium, du germanium, de l'aluminium, du gallium ou de l'indium. Les sites B sont occupés par des atomes de nature plus diverse : cuivre ou argent lorsque C est rempli par du silicium ou du germanium et la formule correspond alors à celle du type cristallin La_3CuSiS_7 ([1]) — silicium ou germanium dans les composés $L_6Si_{2,5}S_{14}$ ([2]) — aluminium, gallium ou indium dans le cas des composés décrits dans cetté Note.

Tous ces composés appartiennent au groupe P 6_3 du système hexagonal. La structure du composé $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ vient d'être décrite ([3]) et confirme cette formule. Il nous a paru intéressant de compléter cette étude par celle du diagramme thermique pseudo-binaire La_2Se_3-Ga_2Se_3.

Pour étudier le diagramme La_2Se_3-Ga_2Se_3, vingt compositions, comprises entre La_2Se_3 et Ga_2Se_3, ont été préparées et soumises immédiatement à l'analyse thermique différentielle jusqu'à 1200°C dans les ampoules ayant servi à leur préparation, leur analyse étant faite ultérieurement.

Le diagramme ci-après rassemble nos résultats. Un seul composé intermédiaire est identifié, dont la composition est en accord avec la formule établie par voie cristallographique. Nous avons vérifié que le refroidissement brutal du produit fondu conduit toujours à cette même phase, qui ne se décompose donc pas à la fusion. Deux eutectiques existent, l'un au voisinage immédiat de la composition $n = 0,11$ à la température de 1114°C, l'autre à la composition $n = 0,75$ à la température de 908°C [$n = Ga^{3+}/(Ga^{3+} + La^{3+}$].

La comparaison des quatre familles décrites dans cette Note, conduit aux observations suivantes :

1° le nombre des composés est plus réduit dans le cas des séléniures que dans celui des sulfures;

TABLEAU.

$L_6Al_{10/3}X_{14}$.

	Sulfures.			Séléniures.		
	a(Å) ± 0,03.	c(Å) ± 0,02.	$\frac{c}{a}$.	a(Å) ± 0,03.	c(Å) ± 0,02.	$\frac{c}{a}$.
La.......	10,12	6,07	0,600	10,43	6,21	0,595
Ce........	10,02	6,07	0,606	10,36	6,20	0,598
Pr........	9,94	6,07	0,611	10,28	6,20	0,603
Nd.......	9,89	6,07	0,614	10,23	6,19	0,605
Sm.......	9,79	6,07	0,620	10,14	6,20	0,611
Gd.......	9,72	6,07	0,624	10,05	6,19	0,616
Tb.......	9,67	6,07	0,628	10,03	6,19	0,617
Dy.......	9,65	6,07	0,629	9,98	6,18	0,619
Ho.......	9,55	6,07	0,635	9,90	6,18	0,624
Y........	9,58	6,07	0,634	–	–	–

$L_6Ga_{10/3}X_{14}$.

	Sulfures.			Séléniures.		
	a(Å) ± 0,03.	c(Å) ± 0,02.	$\frac{c}{a}$.	a(Å) ± 0,03.	c(Å) ± 0,02.	$\frac{c}{a}$.
La.......	10,15	6,08	0,599	10,44	6,20	0,594
Ce........	10,03	6,08	0,606	10,41	6,18	0,594
Pr........	9,94	6,08	0,612	10,38	6,17	0,594
Nd.......	9,90	6,08	0,614	10,37	6,16	0,594
Sm.......	9,78	6,08	0,622	10,31	6,15	0,597
Gd.......	9,72	6,08	0,626	10,28	6,14	0,598
Tb.......	9,67	6,08	0,629	–	–	–
Dy.......	–	–	–	–	–	–
Ho.......	–	–	–	–	–	–
Y........	–	–	–	–	–	–

$La_6In_{10/3}Se_{14}$: $a = 10{,}50$ Å; $c = 6{,}50$ Å; $\frac{c}{a} = 0{,}619$.

2° les composés sont moins nombreux avec le gallium qu'avec l'aluminium. Avec l'indium nous n'avons pu obtenir que le composé $La_6In_{10/3}Se_{14}$ dans lequel sont associés à l'indium deux éléments volumineux. Ainsi la stabilité des tétraèdres $[AlX_4]$ paraît plus grande que celles des tétraèdres $[GaX_4]$ et surtout $[InX_4]$;

3° les paramètres varient dans chaque famille, suivant la même allure générale : tandis que *c* reste à peu près constant, *a* décroît fortement lorsqu'on passe du lanthane aux termes suivants. Au contraire, pour un même élément des terres rares, *a* garde à peu près la même valeur lorsqu'on remplace l'aluminium par le gallium, alors que *c* augmente. Nous retrouvons ici les variations de *a* et *c* analogues à celles déjà observées pour les familles isotypes $L_6Si_{2,5}S_{14}$ ou $L_6Ge_{2,5}S_{14}$, et en relation avec la structure.

Efendiev, Karaev et Nasibov (4) ont effectué une étude comparable à la nôtre. Les composés qu'ils décrivent ont approximativement les mêmes dimensions cristallines que les composés ci-dessus, mais ils leur attribuent pour formule générale : $LGaS_3$ et $LGaSe_3$ (L = La à Sm). Ces auteurs

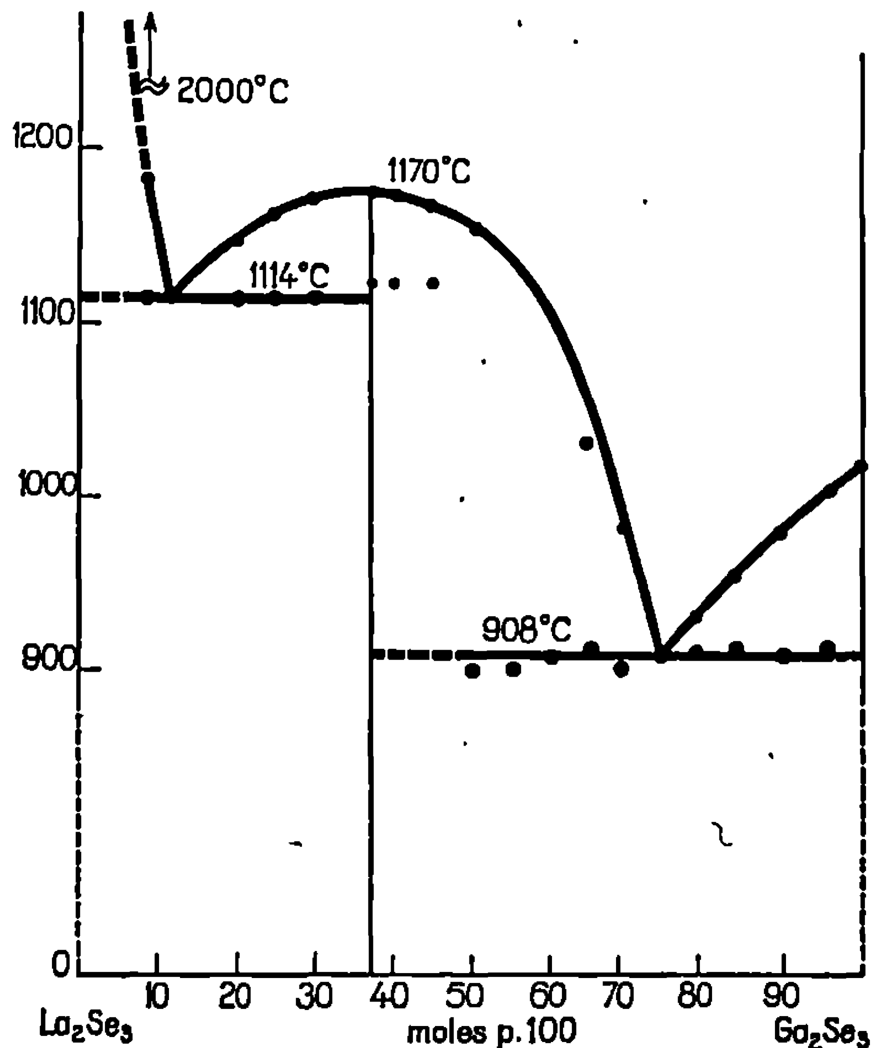


Diagramme thermique La_2Se_3-Ga_2Se_3.

donnent de plus les diagrammes thermiques des systèmes L_2Se_3-Ga_2Se_3 (L = La à Sm). Le système La_2Se_3-Ga_2Se_3 diffère profondément de celui décrit ici, tant par la valeur des températures que par la formule du composé intermédiaire. Il est possible que ces auteurs aient été gênés par l'ignorance qu'ils avaient de la structure cristalline et par des oxydations parasites au cours de leurs expériences d'analyse thermique.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) M. Guittard, M. Julien-Pouzol, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 767.

(2) A. Michelet et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 326.

(3) D. de Saint Giniez, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.

(4) G. Kh. Efendiev, Z. Sh. Karaev et L O. Nasibov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Fiz., 28, 1964, p. 1103; *Azerbajdzh. Khim. Zh.*, 1964, n° 1, p. 125, n° 4, p. 111 et n° 5, p. 103.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Table générale des distances caractéristiques « métal-oxygène » en coordinence* 6. Note (*) de M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'application du principe d'invariance de la distance « anion-cation » à différentes structures cristallines, a permis d'établir une table de distances caractéristiques « métal-oxygène » en coordinence 6. Plus de 100 résultats sont proposés.

Les travaux que nous avons entrepris depuis quelques années sur les structures cristallines, nous ont permis de mettre en évidence le caractère invariant de la distance « anion-cation ». Nous présentons dans cette Note les résultats de nos calculs sur les distances « métal-oxygène » en coordination 6. Les cations reportés dans le tableau suivant sont classés par numéro atomique croissant.

Les valeurs proposées dans le tableau ci-dessous sont définies à mieux de 1.10^{-2} Å, sauf celles marquées d'un astérisque qui ont été obtenues

TABLEAU.

Table des distances caractéristiques « métal-oxygène » en coordinence 6.

Li^{+}....	2,135 Å	Fe^{+4}....	1,895 Å	*Ag^{+3}....	2,12 Å	Ta^{+5}....	2,016 Å
Na^{+}....	2,385	Fe^{+3}....	2,020	Ag^{+}....	2,466	Ta^{+4}....	2,079
Mg^{+2}...	2,106	Fe^{+2}....	2,150	Cd^{+2}....	2,347	W^{+6}....	1,900
Al^{+3}....	1,898	Co^{+3}....	2,003	In^{+3}....	2,245	W^{+5}....	1,966
*Si^{+4}....	1,696	Co^{III}....	1,892	Sn^{+4}....	2,086	W^{+4}....	2,031
*P^{+5}....	1,553	Co^{+2}....	2,126	Sb^{+5}....	1,956	*Re^{+7}....	1,815
K^{+}....	2,676	Ni^{+3}....	1,962	*Cs^{+}....	2,950	*Re^{+6}....	1,880
Ca^{+2}....	2,405	Ni^{+2}....	2,088	Ba^{+2}....	2,760	Re^{+5}....	1,945
Sc^{+3}....	2,172	Cu^{+2}....	2,150	La^{+3}....	2,596	Re^{+4}....	2,000
Ti^{+4}....	1,944	*Cu^{+}....	2,281	Ce^{+4}....	2,405	*Os^{+4}...	1,987
Ti^{+3}....	2,070	Zn^{+2}....	2,141	Ce^{+3}....	2,556	Ir^{+4}....	1,978
« Ti^{+2}....	2,091 »	Ga^{+3}....	1,993	Pr^{+4}....	2,386	*Pt^{+4}....	1,969
*Ti^{+2}....	2,21	Ge^{+4}....	1,850	Pr^{+3}....	2,534	*Pt^{+2}....	2,24
V^{+5}....	1,765	Rb^{+}....	2,802	Nd^{+3}...	2,513	*Au^{+}....	2,576
V^{+4}....	1,895	Sr^{+2}....	2,580	Pm^{+3}...	2,492	*Hg^{+2}...	2,472
V^{+3}....	2,022	Zr^{+4}....	2,174	Sm^{+3}...	2,473	Tl^{+3}....	2,374
« V^{+2}....	2,050 »	*Nb^{+4}...	2,091	Sm^{+2}...	2,615	Pb^{+4}....	2,269
V^{+2}....	2,146	Nb^{+5}...	2,012	Eu^{+3}....	2,458		
*Cr^{+6}....	1,622	Mo^{+6}...	1,876	Eu^{+2}....	2,576	*Ac^{+3}....	2,720
*Cr^{+5}....	1 745	Mo^{+5}...	1,952	Gd^{+3}....	2,441	Th^{+4}....	2,525
Cr^{+4}....	1,860	Mo^{+4}...	2,028	Tb^{+4}....	2,324	*Pa^{+5}....	2,460
Cr^{+3}....	1,987	*Tc^{+7}....	1,774	Tb^{+3}....	2,419	U^{+6}....	2,239
		*Tc^{+6}....	1,835	Dy^{+3}...	2,402	U^{+5}....	2,298
Cr^{+2}....	2,22	*Tc^{+5}....	1,909	Ho^{+3}...	2,388	U^{+4}....	2,415
*Mn^{+7}...	1,514	Te^{+4}....	1,986	Er^{+3}....	2,369	*Np^{+5}...	2,327
*Mn^{+6}...	1,612	Ru^{+4}...	1,962	Tm^{+3}...	2,351	Pu^{+4}....	2,413
*Mn^{+5}...	1,717	Rh^{+4}...	1,942	Yb^{+3}...	2,337	Pu^{+3}....	2,508
Mn^{+4}...	1,843	Rh^{+3}...	2,051	Yb^{+2}...	2,450	*Cm^{+3}...	2,495
Mn^{+3}...	2,045	*Pd^{+4}....	1,928	Lu^{+3}....	2,323	*Am^{+3}...	2,504
Mn^{+2}...	2,220	*Pd^{+2}....	2,18	Hf^{+4}....	2,148		

par interpolation et pour lesquelles nous avons admis provisoirement une incertitude possible de 2.10^{-2} Å. Quant aux résultats entre guillemets, ils concernent des cations pour lesquels des propriétés paramagnétiques anormales ont été observées, il n'y a donc pas de contradiction avec le principe d'invariance.

Précisons que les résultats proposés ont un caractère restrictif au seul cas où l'anion est l'oxygène et le cation engagé dans une coordination de 6. En effet, déduire du tableau précédent une table de valeurs « métal-soufre » par exemple, n'aurait aucun sens, pas plus d'ailleurs qu'en déduire des valeurs pour un autre mode de coordination.

Des tables de distances « métal-oxygène » pour les états de coordination 4, 8 et 12 seront publiés ultérieurement, ainsi que nos résultats pour d'autres anions que l'oxygène.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiment 420,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux hydrates du diborate de potassium.* Note (*) de MM. **Paul Tolédano** et **Ali Benhassaïne**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système ternaire H_2O-K_2O-B_2O_3 à 56, 80 et 100°C a permis de mettre en évidence la cristallisation du pentaborate dibasique trihydraté $5B_2O_3.2K_2O.3H_2O$ et des diborates: $2B_2O_3.K_2O.5H_2O$ et $3H_2O$. Le domaine de stabilité du diborate trihydraté est délimité. Les tableaux des distances réticulaires des diborates penta-, tri- et monohydraté et du pentaborate dibasique trihydraté sont donnés pour la première fois.

Dans une Note précédente [1] nous avons signalé la cristallisation des diborates $2B_2O_3.K_2O.5H_2O$ et $2B_2O_3.K_2O.3H_2O$, dont les degrés d'hydratation correspondent à ceux des diborates de rubidium.

Les diborates de potassium qui s'étaient manifestés jusqu'à présent dans le système ternaire H_2O-K_2O-B_2O_3 étaient le tétrahydrate et le dihydrate [[2], [3], [4]]. L'examen du système binaire H_2O-$2B_2O_3.K_2O$ par analyse thermique et thermogravimétrie avait permis, en outre, de mettre en évidence un diborate monohydraté [[2], [4]], dont l'étude radiocristallographique n'avait cependant pas été effectuée [3].

Il y avait lieu de penser que la différence entre les degrés d'hydratation des diborates de potassium et des autres éléments alcalins, en particulier du rubidium, résultait de l'existence d'équilibres métastables analogues à ceux que formait la tincalconite : $2B_2O_3.Na_2O.5H_2O$, dans le système H_2O-Na_2O-B_2O_3, avant que ne soit obtenue la cristallisation de la kernite : $2B_2O_3.Na_2O.4H_2O$ [5]. L'examen des nouveaux équilibres du système H_2O-K_2O-B_2O_3 que nous avons entrepris [[1], [6]] a confirmé cette hypothèse. Le diborate de potassium pentahydraté s'est manifesté à 0°C par une très courte branche de solubilité [1]. L'étude des isothermes 56, 80 et 100°C a permis de retrouver ce composé et de mettre en évidence la cristallisation d'un diborate trihydraté et celle d'un pentaborate dibasique trihydraté.

Les mesures ont été réalisées dans des jaquettes thermostatiques aménagées pour permettre une agitation magnétique des mélanges. L'identification des phases cristallines a été effectuée par les méthodes des *restes* et des *ensembles* et par l'examen radiocristallographique (diagrammes de poudres). L'analyse thermogravimétrique a également contribué à confirmer les degrés d'hydratation des composés.

La figure 1 représente une partie de l'isotherme 100°C. Trois branches nouvelles EF, GH, et FJ apparaissent. Elles sont relatives aux équilibres

du pentaborate dibasique trihydraté (5-2-3), du diborate pentahydraté (2-1-5) et du diborate trihydraté (2-1-3).

— Partant de solutions insaturées en diborate dihydraté, une longue agitation a permis de faire cesser les équilibres existants et d'obtenir la nouvelle branche de solubilité IJ relative au trihydrate. Cette branche se poursuit à l'état métastable et présente un invariant isotherme H avec le diborate pentahydraté. Elle n'est interrompue que par la cristallisation en F du pentaborate dibasique trihydraté.

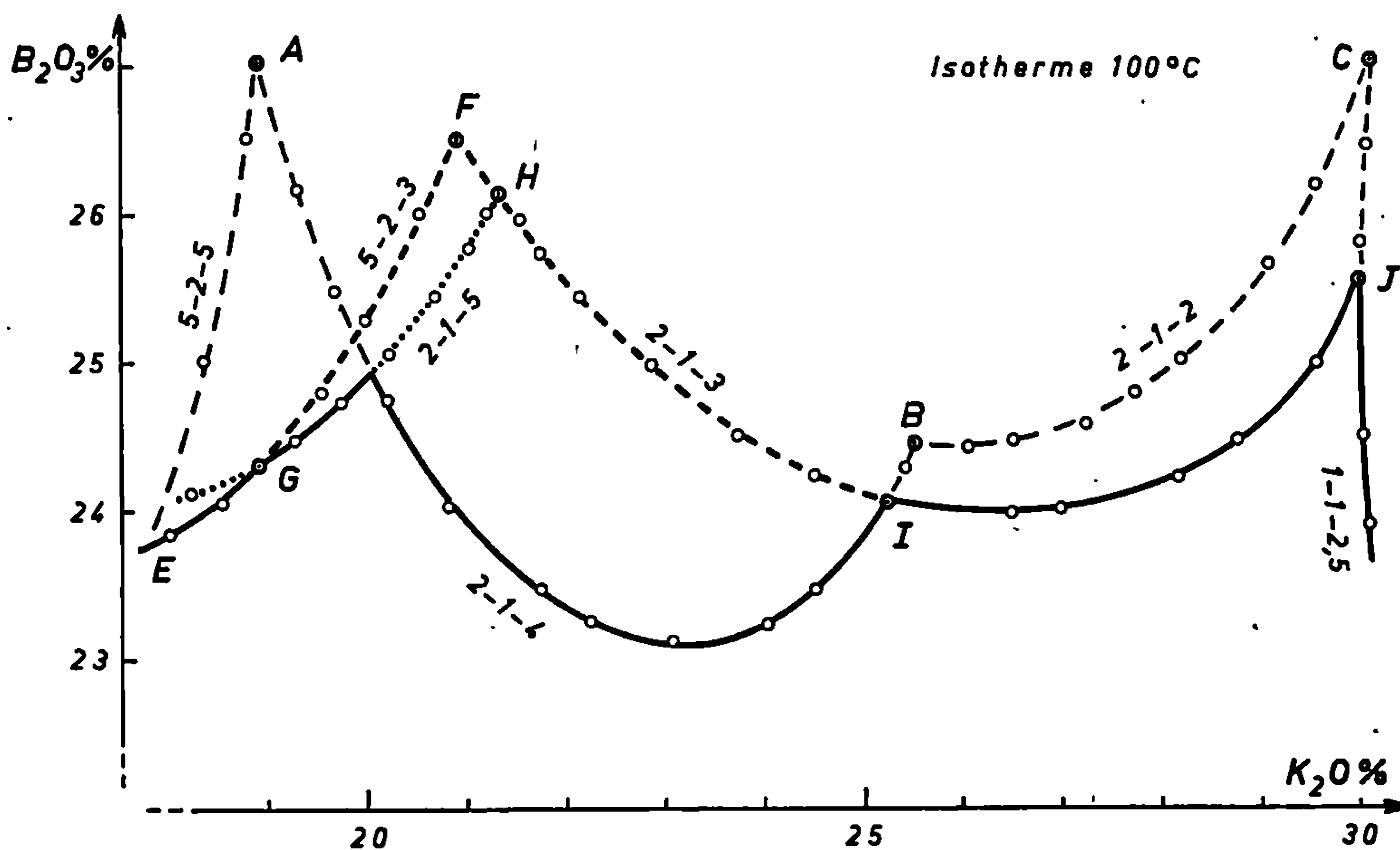


Fig. 1.

— La branche GH du diborate pentahydraté fait suite à celle du trihydrate. Elle est en grande partie métastable, mais en l'absence de germes le trétrahydrate ne cristallise pas. Il semble qu'à 100°C il existe deux séries d'équilibres distincts : le diborate dihydraté donnant le tétrahydrate et le trihydrate conduisant au pentahydrate.

— Les équilibres EF relatifs au pentaborate dibasique trihydraté font leur apparition pour la première fois. Ce composé ne s'était manifesté jusqu'ici que par un petit palier au cours de l'étude thermogravimétrique du sel d'Auger : $5B_2O_3.2K_2O.5H_2O$ [(2), (7)]. Sa cristallisation à partir de ses solutions a permis de le préparer et d'en effectuer l'examen radiocristallographique (tableau).

Étude thermogravimétrique et radiocristallographique. — L'examen thermogravimétrique du diborate pentahydraté, effectué avec une vitesse de chauffage de 75°C/h, montre deux paliers : l'un à 150°C pour la composition du trihydrate, l'autre à 300°C correspondant au monohydrate.

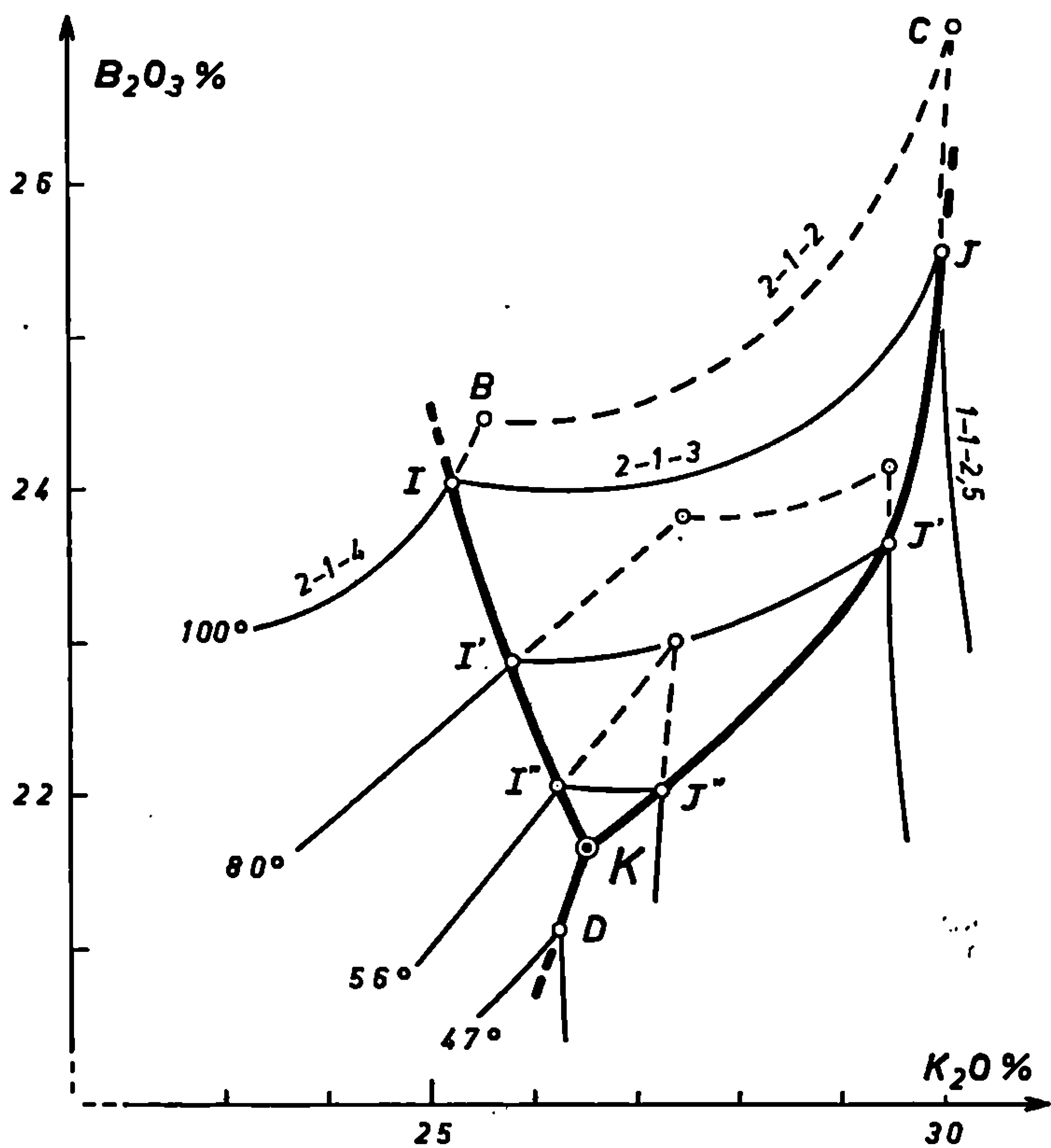


Fig. 2.

Ces composés ont pu être isolés et leurs diagrammes de poudres ont été obtenus. Le tableau rassemble les distances réticulaires et les intensités relatives des raies principales des diborates penta-, tri- et monohydraté. Le tableau présenté par le fichier de l'A.S.T.M. ([8]) comme étant

TABLEAU.

5-2-3.		2-1-5.		2-1-3.		2-1-1.	
d (Å).	I_r.	d (Å).	I_r.	d (Å).	I_r.	d (Å).	I_r.
5,97	62	6,69	41	6,22	74	6,69	72
5,78	46	5,78	13	5,64	48	5,37	30
5,44	65	5,37	12	4,53	72	5,13	33
4,45	47	4,37	50	4,29	32	4,37	75
4,21	52	4,17	29	3,72	48	4,14	64
3,75	37	3,75	28	3,38	100	3,75	26
3,64	37	3,53	20	3,30	60	3,64	46
3,41	50	3,38	24	3,27	31	3,55	29
3,20	65	3,12	55	3,24	36	3,24	45
3,18	59	2,86	100	3,20	64	3,18	66
3,10	100	2,83	27	3,10	40	3,10	60
3,02	53	2,81	15	3,00	65	3,02	60
2,93	86	2,52	20	2,83	39	2,88	100
2,88	96	2,32	15	2,67	73	2,81	68
2,62	67	2,07	18	2,59	48	2,29	35

celui d'un diborate pentahydraté, sans qu'il soit indiqué comment ce sel avait été préparé, ne montre aucune ressemblance avec les résultats obtenus.

Domaine de stabilité du diborate trihydraté. — Dans le but de délimiter la nappe de cristallisation de ce sel, une partie des isothermes 47, 56 et 80°C a été tracée. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 2. De 100 à 52°C le diborate trihydraté constitue une phase stable à solubilité non congruente du système ternaire. Les équilibres du dihydrate, primitivement obtenus, se révèlent entièrement métastables.

La péritexie ternaire K (B_2O_3 % = 21,75 ; K_2O % = 26,50) [9] se situe à 52°C. L'invariant isotherme D, à 47°C, a été déterminé afin de vérifier la disparition, à cette température, du diborate trihydraté.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) P. Tolédano et A. Benhassaïne, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 412.
(2) P. Tolédano, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 353.
(3) P. Tolédano, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1966, p. 2302.
(4) J. Haladjian et G. Carpéni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1629.
(5) R. Bouaziz et T. Milman, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 151.
(6) P. Tolédano et A. Benhassaïne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8 *b*, 1968, p. 40.
(7) G. Carpéni, J. Haladjian et Pilard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1634.
(8) *X-Ray Diffraction Data Cards*, copyright par *Am. Soc. Testing Materials*.
(9) Les compositions sont exprimées en pourcentage pondéral.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels*
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions du tétrafluorure de xénon en solution dans le trifluorure de brome.* Note (*) de Mme **Dominique Martin**, présentée par M. Georges Champetier.

La conductibilité d'une solution de XeF_4 dans BrF_3 s'élève par addition respectivement de PF_5, AsF_5 et SbF_5. La courbe conductimétrique obtenue présente trois points anguleux avec PF_5, et deux seulement avec AsF_5 et SbF_5. L'abscisse de ces points est indépendante de la concentration initiale de la solution en XeF_4. Ceci indique la formation d'associations en solution entre les différents pentafluorures et XeF_4 pour des rapports déterminés MF_5/XeF_4.

Nous avons pu isoler un composé cristallisé dont la formule probable est XeF_4, $4SbF_5$ et en faire un spectre Debye-Scherrer.

Après avoir étudié la solubilité du difluorure et du tétrafluorure de xénon dans le trifluorure de brome, nous avions, dans un précédent travail (1), mis en évidence, à l'aide de mesures conductimétriques, les réactions de XeF_2 avec les pentafluorures du groupe V_b, respectivement PF_5, AsF_5 et SbF_5, au sein de ce solvant. Voici un travail analogue avec XeF_4.

XeF_4, comme XeF_2, est soluble dans BrF_3. La dissolution ne s'accompagne pas d'une augmentation de conductibilité. La courbe $\chi = f(m)$ (χ, conductibilité spécifique; m, molalité de XeF_4 dans BrF_3) est une droite parallèle à l'axe des molalités (1). Cela indique l'absence de réaction ionique entre XeF_4 et les particules du solvant BrF_2^+, BrF_4^- et BrF_3.

La formation de paires d'ions n'est pas exclue. L'addition d'un des pentafluorures à une solution de XeF_4 dans BrF_3 provoque un accroissement de conductibilité. On trace les courbes $\chi = f(m_2/m_1)$; m_1, molalité de XeF_4 dans BrF_3; m_2, molalité du pentafluorure dans BrF_3.

Comme dans notre précédent travail (1), PBr_5, As_2O_3 et Sb_2O_3 sont utilisés comme produits de départ, puisque, dans BrF_3, ils donnent les pentafluorures correspondants par une réaction complète.

1. Addition de PBr_5 a une solution de XeF_4 dans BrF_3 de molalité 0,01. — La courbe $\chi = f(m_2/m_1)$ présente quatre tronçons rectilignes et trois points anguleux pour $m_2/m_1 = PF_5/XeF_4 = 1$, 4 et 6 (*fig.* 1). Trois réactions successives ont vraisemblablement lieu donnant des associations en solution entre XeF_4 et PF_5. Ces associations comportent respectivement 1 mole XeF_4 pour 1 mole PF_5, 1 XeF_4 pour 4 PF_5 et 1 XeF_4 pour 6 PF_5.

Étant donné sa faible constante diélectrique, BrF_3 a tendance à former des agrégats et favorise la solvatation. Les associations considérées sont très probablement solvatées. Des recherches sont en cours pour l'examiner.

Ainsi XeF_4, comme XeF_2, a tendance à s'associer à PF_5 dans BrF_3. Mais nous observons ici la formation de groupements beaucoup plus

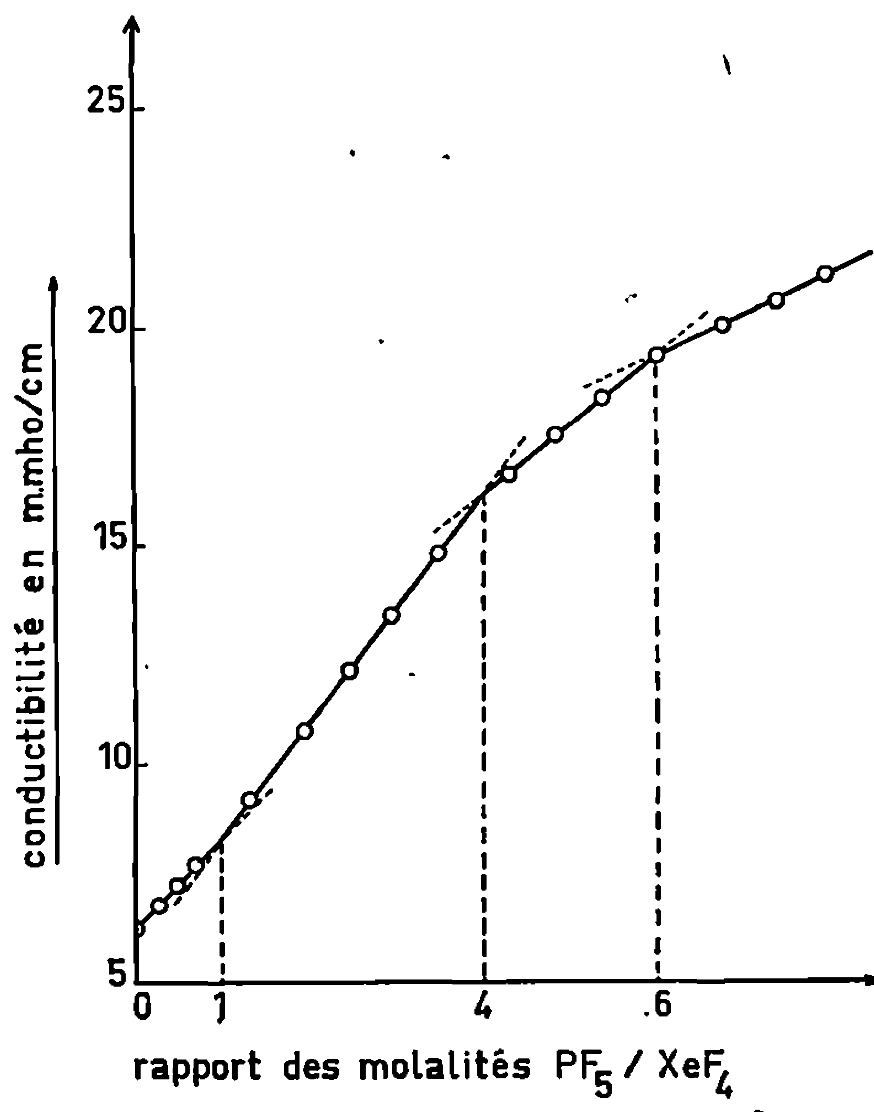


Fig. 1. — Étude de la variation de la conductibilité d'une solution de 0,01 XeF_4 dans BrF_3 par addition de PBr_5.

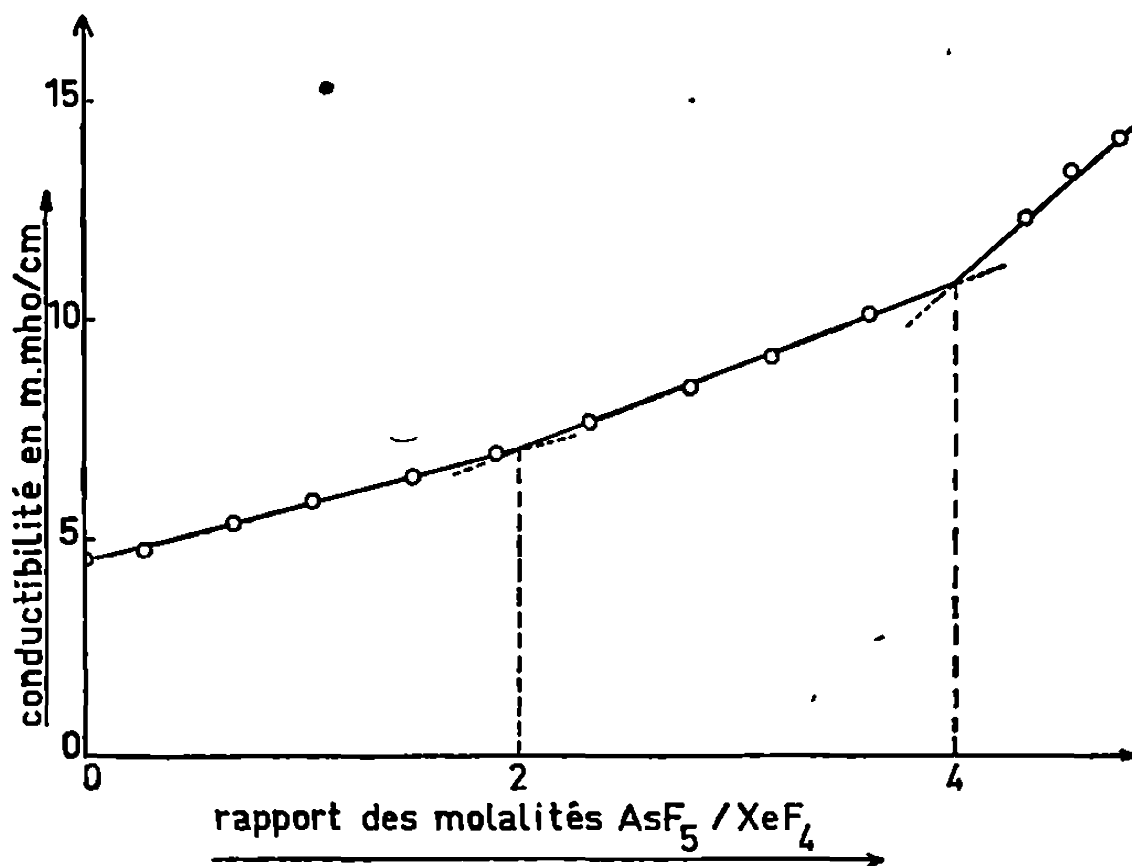


Fig. 2. — Étude de la variation de la conductibilité d'une solution de 0,01 XeF_4 dans BrF_3 par addition de As_2O_3.

importants, puisqu'à 1 XeF_4, on peut associer jusqu'à 6 PF_5, alors que pour 1 XeF_2 on ne dépassait pas 2 PF_5.

2. Addition de As_2O_3 a une solution de XeF_4 dans BrF_3 de molalité 0,01. — La courbe $\chi = f(m_2/m_1)$ présente trois tronçons rectilignes et deux cassures respectivement pour $m_2/m_1 = AsF_5/XeF_4 = 2$ et 4 (*fig.* 2).

XeF_4 réagit donc avec AsF_5 pour donner deux types d'associations comportant, l'une 1 XeF_4 pour 2 AsF_5, l'autre 1 XeF_4 pour AsF_5, et probablement solvatées, elles aussi. On constate ici, comme avec PF_5, que XeF_4 a tendance à s'entourer d'un plus grand nombre de molécules de AsF_5 que XeF_2. En effet, XeF_2 dans les mêmes conditions, s'associait à 1 AsF_5.

3. Addition de Sb_2O_3 a une solution de XeF_4 dans BrF_3 de molalité 0,01. — La courbe $\chi = f(m_2/m_1)$ est analogue à la précé-

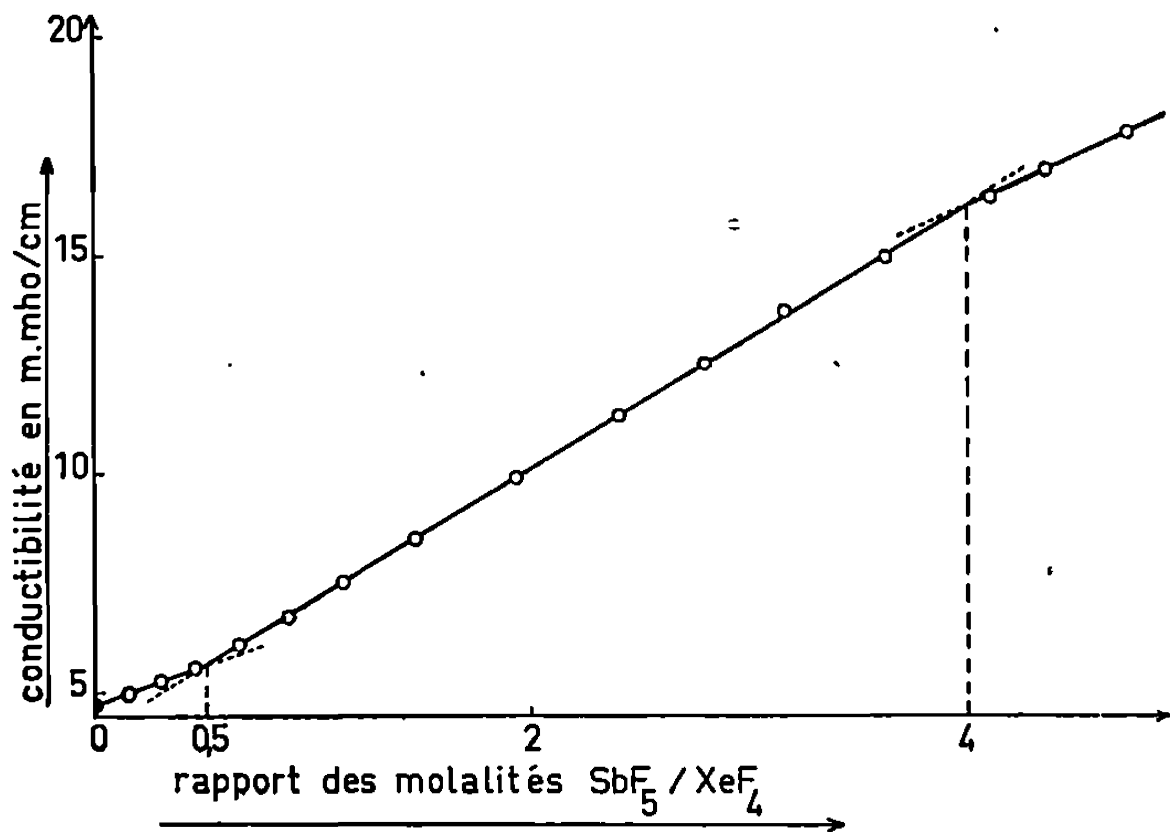


Fig. 3. — Étude de la variation de la conductibilité d'une solution de 0,01 XeF_4 dans BrF_3 par addition de Sb_2O_3.

dente (*fig.* 3), mais la place de la première cassure est différente, elle a lieu pour $m_2/m_1 = SbF_5/XeF_4 = 1/2$, la seconde, comme pour AsF_5, a lieu pour $SbF_5/XeF_4 = 4$.

Les associations formées en solution comportent 2 XeF_4 pour SbF_5 et 1 XeF_4 pour 4 SbF_5. Mais un phénomène nouveau apparaît; cette dernière association donne un précipité peu abondant. Nous avons pu

Tableau I.

d.	$\frac{I}{I_0}$	*d*.	$\frac{I}{I_0}$
3,40	m	1,68	f
3,03	F	1,66	tf
2,90	m+	1,62	f
2,69	f	1,59	f
2,61	m	1,51	f
2,44	TF	1,47	m
2,38	f	1,45	m
1,91	f	1,41	m
1,84	m−	1,31	m+
1,76	m	1,24	f
1,70	m+		

en isoler quelques milligrammes, ce qui ne suffit pas pour qu'une analyse chimique soit possible. Ce composé nouveau est cristallisé et donne un bon spectre Debye-Scherrer (tableau I).

D'après des mesures conductimétriques, les pentafluorures PF_5, AsF_5 et SbF_5 se différencient par les « associations » qu'ils donnent avec XeF_4 en solution dans BrF_3, comme le montre le tableau II.

TABLEAU II.

PF_5	–	1–1	–	4–1	6–1
AsF_5	–	–	2–1	4–1	–
SbF_5	1–2	–	–	4–1	–

Le premier chiffre indique le nombre de molécules de MF_5 et le deuxième le nombre de XeF_4 lui correspondant dans l'association envisagée.

Seul des composés ainsi détectés XeF_4, $4\,SbF_5$ peut être isolé par précipitation.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) Mme D. MARTIN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 919.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système oxyde de bismuth-oxyde de plomb.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Boivin**, **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système $PbO-Bi_2O_3$, effectuée à 625°C, révèle l'existence d'une solution solide s'étendant de PbO, Bi_2O_3 à 7 PbO, $3Bi_2O_3$. La maille est quadratique et les paramètres varient linéairement avec la composition ($a = 4{,}026$ Å, $c = 5{,}077$ Å pour 3 PbO, $2Bi_2O_3$). Une analogie marquée avec PbOα est signalée.

D'après les travaux de Belladen [1], il existe, dans le système $PbO-Bi_2O_3$, trois composés définis : PbO, $4Bi_2O_3$; 2 PbO, $3Bi_2O_3$; 2 PbO, Bi_2O_3. Une étude radiocristallographique réalisée par I. N. Belyaev et N. P. Smolyaninov [2], ne met en évidence que le composé $Pb_2Bi_6O_5$. L. G. Sillen et B. Aurivillius [3] d'une part, et Ernest M. Lévin et Robert S. Roth [4], d'autre part, ont considéré l'effet d'addition de petites quantités d'oxyde de plomb à l'oxyde de bismuth. Ces derniers auteurs, qui ne s'intéressent donc qu'à la partie très riche en Bi_2O_3 du diagramme, envisagent l'existence d'une phase cubique centrée de composition PbO, $6Bi_2O_3$.

Les incertitudes sur le nombre et la nature des phases de ce système justifient une étude systématique. La présente Note donne le résultat de nos investigations sur une partie du diagramme comprise entre $x = 0{,}45$ et $x = 0{,}75$ (x, fraction molaire de PbO dans le mélange), à la température de 625°C.

Les mélanges intimement broyés sont chauffés à l'air en creuset d'alumine. Les résultats obtenus sont identiques lorsque l'étude a lieu en nacelle de magnésie frittée et même en tube de silice, à condition, dans ce dernier cas, de contrôler rigoureusement la température afin d'éviter la fusion qui s'accompagne d'une attaque rapide du récipient.

Les produits obtenus sont de couleur terre de Sienne et fortement frittés. L'analyse radiocristallographique révèle l'existence d'une solution solide s'étendant de $x = 0{,}50$ à $x = 0{,}70$. Le dosage du plomb et du bismuth par l'E. D. T. A., en présence d'orangé de xylénol, montre que les quantités d'oxyde introduites demeurent inchangées au cours du chauffage. Les dosages par l'anhydride arsénieux indiquent que le plomb se trouve uniquement à l'état divalent.

Lorsque x varie, la position des raies sur le diagramme de poudre évolue fortement et pour $x = 0{,}60$, le cliché présente une grande analogie avec celui de PbOα (*fig.* 1).

Néanmoins, il n'est pas possible d'utiliser cette similitude pour indexer les diagrammes en raison de la présence de raies faibles qui n'existent pas dans le spectre de l'oxyde de plomb PbOα. Aussi est-il nécessaire d'avoir recours à l'étude d'un monocristal prélevé après broyage de la masse frittée. Une plaquette monocristalline de faible épaisseur, examinée par la

méthode de Weissenberg, révèle que la symétrie fondamentale est bien identique à celle de PbOα, mais des réflexions supplémentaires de faible intensité sont imputables à l'existence d'une surstructure. Elles sont

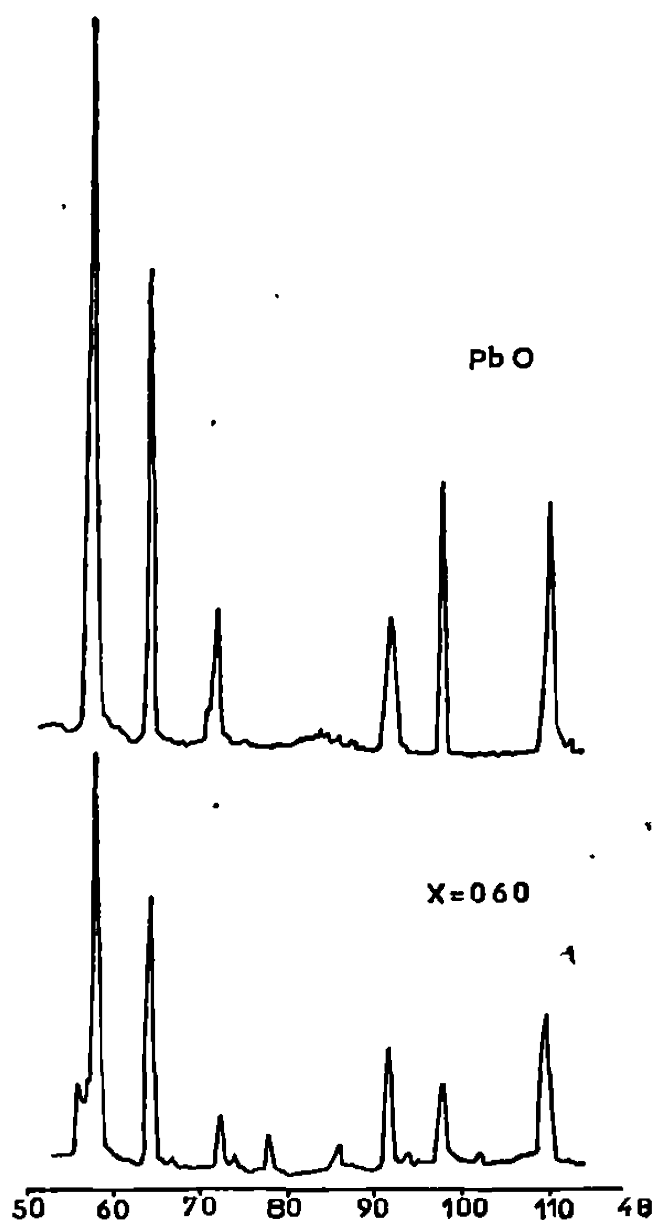


Fig. 1.

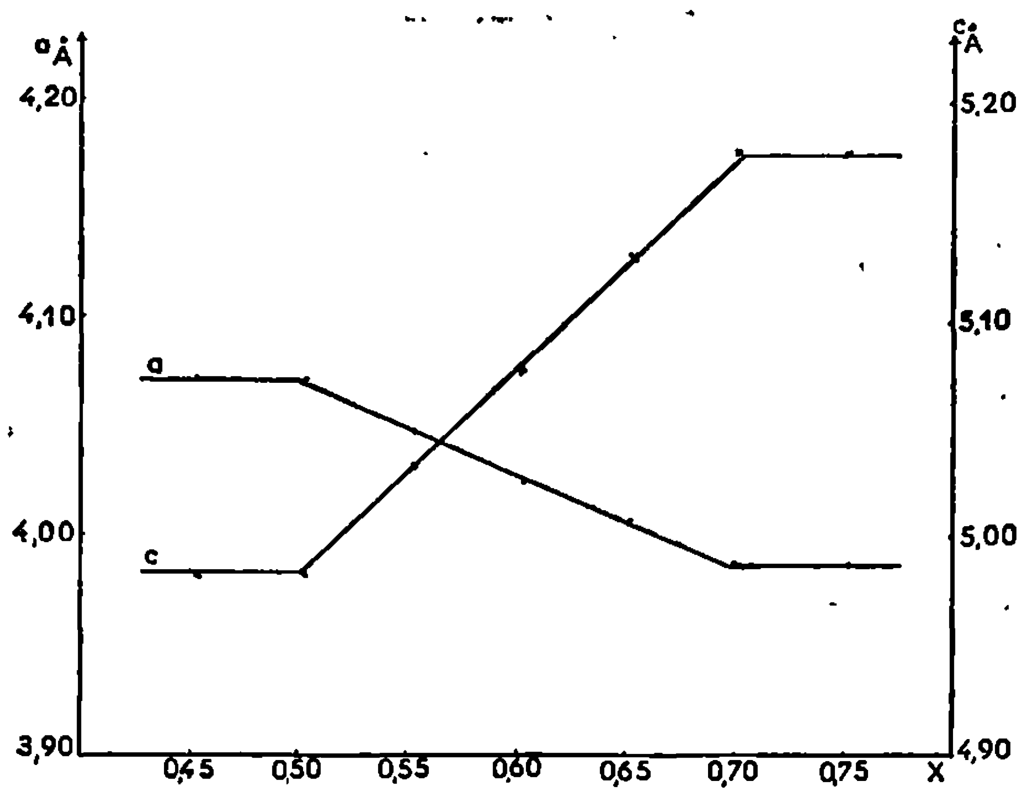


Fig. 2.

signalées par la lettre S sur le tableau qui donne l'indexation des clichés pour $x = 0{,}50$, $x = 0{,}60$ et $x = 0{,}70$.

La solution solide peut donc être caractérisée par une maille fondamentale de symétrie quadratique. Pour $x = 0{,}60$ (3 PbO, $2Bi_2O_3$) :

$$a = 4{,}026\ \text{Å}, \quad c = 5{,}077\ \text{Å}.$$

TABLEAU.

$x = 0,50$.		$x = 0,60$.		$x = 0,70$.	
d(Å).	h k l.	d(Å).	h k l.	d(Å).	h k l.
4,9926	0 0 1	5,0864	0 0 1	5,1899	0 0 1
3,3482	S	3,2852	S	3,2349	S
3,1552	1 0 1	3,1541	1 0 1	3,1541	1 0 1
2,8786	1 1 0	2,8464	1 1 0	2,8237	1 1 0
2,4926	0 0 2	2,5383	0 0 2	2,5880	0 0 2
2,3445	S	2,3563	S	2,3689	S
2,1841	1 0 2	—	—	2,1696	S
—	—	2,1474	1 0 2	—	—
2,1276	S	—	—	2,1063	1 0 2
2,0373	2 0 0	2,0149	2 0 0	1,9951	2 0 0
1,8849	1 1 2	1,8937	1 1 2	1,9046	1 1 2
1,8192	S	1,8144	S	1,8121	S
1,7119	2 1 1	1,6963	2 1 1	1,6862	2 1 1
1,5781	2 0 1	1,5766	2 0 2	1,5788	2 0 2
1,4403	2 2 0	1,4240	2 2 0	1,4105	2 2 0

La figure 2 indique une variation approximativement linéaire des paramètres a et c en fonction de x. Le volume de la maille, par contre, reste sensiblement constant.

Pour $x = 0{,}45$ ou $x = 0{,}75$, la solution solide est accompagnée de composés plus riches en Bi_2O_3 ou en PbO qui feront l'objet d'une publication ultérieure. Les clichés de ces mélanges ont permis de vérifier les limites $x = 0{,}50$ et $x = 0{,}70$ de cette solution solide.

En résumé, l'étude du système Bi_2O_3-PbO permet de mettre en évidence l'existence d'une solution solide de symétrie quadratique en fonction de la composition : $a = 4{,}026$ Å, $c = 5{,}077$ Å pour $Pb_3Bi_4O_9$. L'analogie avec PbOα est mise en évidence mais certaines différences d'intensités des réflexions indiquent que les positions des atomes métalliques peuvent être sensiblement différentes. L'étude de la structure, actuellement en cours, doit permettre de préciser ces positions.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) L. BELLADEN, *Gass. Chim. Ital.*, 52, (11), 1922, p. 160.
(2) I. M. BELYAEV et N. P. SMOLYANINOV, *Zh. Neorgan. Khim.*, 7, 1962, p. 1126-1131.
(3) L. G. SILLEN et B. AURIVILLIUS, *Nature*, 155, (3932), 1945, p. 305-306.
(4) E. M. LEVIN et ROBERT S. ROTH, *J. Research of Nat. Bur. Stand.*, 2, 1964, p. 68.
(5) W. C. SHUMB et E. S. RITTNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1055-1060.
(6) E. I. SPERANSKAYA et V. M. SKORIKOV, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Norgan. Mater., 3 (2), 1967, p. 345-350.

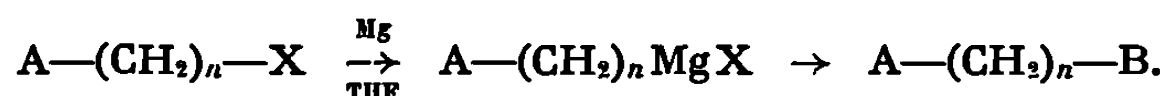
(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée
de la Faculté des Sciences de Lille,
Laboratoire de Méthodologie et Mesures physiques
de l'École Nationale Supérieure de Chimie
de Lille,*
B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de composés organométalliques ω-halogénés : action du magnésium sur les ω, ω'-bromochloroalcanes.* Note (*) de MM. MICHEL NOËL, JEAN-CLAUDE COMBRET, YVES LEROUX et HENRI NORMANT, Membre de l'Académie.

L'action du magnésium sur les ω, ω'-bromochloroalcanes ($n \geq 4$) a permis de préparer le dérivé monomagnésien en opérant dans le tétrahydrofuranne et à température contrôlée. L'organométallique ω-chloré est ainsi formé avec un bon rendement et donne lieu facilement aux réactions habituelles des organomagnésiens.

La préparation et l'étude de réactifs de Grignard porteurs d'une fonction ont fait l'objet de plusieurs travaux dans notre laboratoire [1].

On obtient ainsi directement des composés polyfonctionnels par les réactions d'addition et de double décomposition des organomagnésiens.



$$A-(CH_2)_n-X \xrightarrow[THF]{Mg} A-(CH_2)_nMgX \rightarrow A-(CH_2)_n-B.$$

Nous avons étudié l'action du magnésium sur les composés ω, ω'-dihalogénés qui pouvaient permettre d'atteindre, suivant la réaction ci-dessus, un certain nombre de fonctions ω-halogénées.

On trouve assez peu d'exemples de l'étude de ces composés dans la littérature. L'action des dibromoalcanes sur le magnésium conduit à un dimagnésien si $n \geq 4$ [[2], [3]]. La formation d'un monomagnésien, si elle a été envisagée pour expliquer la formation de certains produits dans ces réactions [4], n'a pas été réalisée à notre connaissance. Il semble qu'il en soit de même avec les ω, ω'-bromochloroalcanes qui font l'objet de notre étude. Dans l'éther, ces dérivés conduisent à un dimagnésien dans les conditions normales. Il était intéressant d'utiliser la différence de réactivité des deux halogènes pour tenter de préparer des réactifs de Grignard ω-chlorés.

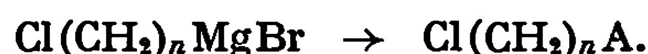
Les premiers essais dans cette voie ont été réalisés par l'un de nous [5] qui a montré qu'il est possible de préparer le monomagnésien en opérant à froid dans le THF. Nous avons pu préciser ces résultats et obtenir les composés $Cl(CH_2)_nMgBr$ ($n \geq 4$) de façon reproductible et avec de bons rendements.

Il est difficile de contrôler la sélectivité de l'attaque du brome dans l'éther : la réaction est très paresseuse au-dessous de 0°C; par contre, il semble que les deux halogènes réagissent entre 5 et 10°C. L'emploi du THF nous a permis d'abaisser la température de formation de l'organométallique. En opérant entre — 10 et — 20°C, la sélectivité de l'attaque du brome est bonne et la vitesse de réaction reste acceptable.

Dans ces conditions, la formation du dimagnésien reste toujours inférieure à 10 %. Cette réaction parasite semble due à la réactivité résiduelle du chlore mise en évidence par la disparition totale du métal (même en léger excès) au bout d'un certain temps. On peut penser que le dérivé dimagnésien se forme principalement lorsqu'on amorce l'attaque du métal. La pureté des bromochloroalcanes de départ a aussi son importance. Ces composés (commerciaux, ou préparés à partir des diols ω, ω′) renferment, en effet, des quantités non négligeables des dichloro- et dibromoalcanes correspondants, difficilement séparables par distillation. Il est donc indispensable de les éliminer et de contrôler leur absence par chromatographie en phase gazeuse pour éviter la réaction parasite (due principalement à la présence du dibromoalcane).

A partir du bromochloroalcane pur, on peut encore réduire le taux de formation du dimagnésien en évitant d'amorcer l'attaque du métal par chauffage et en utilisant le dibromoéthane comme entraîneur. Le réacteur est aussitôt refroidi et la température de réaction maintenue entre — 15 et — 20°C. Le réactif de Grignard se forme lentement et précipite en une poudre grise; une agitation vive est nécessaire pour éviter l'enrobement du magnésium. Le monomagnésium est stable, soluble à partir de 5-10°C et se prête alors assez facilement aux réactions habituelles d'addition et de double décomposition dont nous donnons quelques exemples dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU.



n.	Réactif.	Produit obtenu.	Rdt %.
4.......	$BrCH_2CH=CH_2$	$Cl(CH_2)_5CH=CH_2$	45
4.......	$Cl—CH_2—O—CH_3$	$Cl(CH_2)_5OCH_3$	65
4.......	⬡=O	⬡⬡ (O) selon (6)	50
4.......	$(CH_3)_2—CH—CHO$	⬡(O)—$CH(CH_3)_2$ selon (6)	50
4.......	CO_2	$Cl(CH_2)_4COOH$	45
5.......	$Cl—CH_2—O—CH_3$	$Cl(CH_2)_6OCH_3$	60
6.......	$Br—CH_2—CH=CH_2$	$Cl(CH_2)_7CH=CH_3$	60
6.......	$Cl—CH_2OCH_3$	$Cl(CH_2)_7OCH_3$	70
6.......	H_2O	$Cl(CH_2)_5CH_3$	70
6.......	CO_2	$Cl(CH_2)_6COOH$	50

Les produits halogénés sont obtenus avec des rendements intéressants, perfectibles dans certains cas, indice d'un taux de formation de 80 % environ en monomagnésien.

L'intérêt de l'introduction d'un halogène par le réactif de Grignard a été mis en évidence dans le cas de l'action sur les aldéhydes et les cétones : l'alcoolate magnésien ω-chloré intermédiaire a été cyclisé *in situ* par

simple chauffage après addition de HMPT suivant une méthode que nous avons déjà publiée ([6]). On obtient ainsi directement des éthers cycliques α-substitués ou des spiroéthers.

L'étude de la préparation d'organométalliques halogénés est poursuivie à partir d'autres composés dihalogénés et d'autres métaux.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) H. Normant, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510; J. Ficini, G. Sarrade-Loucheur et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1219; T. Cuvigny et H. Normant, *J. Organometall. Chem.*, 1, 1963, p. 120; H. Normant et B. Castro, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2115; Cl. Feugeas et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1441; P. Caubère, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 144; J. Villieras, *Ibid.*, 1967, p. 1520; J. Villieras et B. Castro, *Ibid.*, 1968, p. 246.

(2) I. T. Miller et L. Heaney, *Quart. Rev.*, 11, 1957, p. 109.

(3) H. Normant et M. Noël, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4230; 253, 1961, p. 2237.

(4) Muller et Schutz, *Chem. Ber.*, 71, 1938, p. 689.

(5) M. Noël, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Paris, 1963.

(6) Y. Leroux, N. V. P. da Rocha et J. C. Combret, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1512.

(Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences de Paris,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

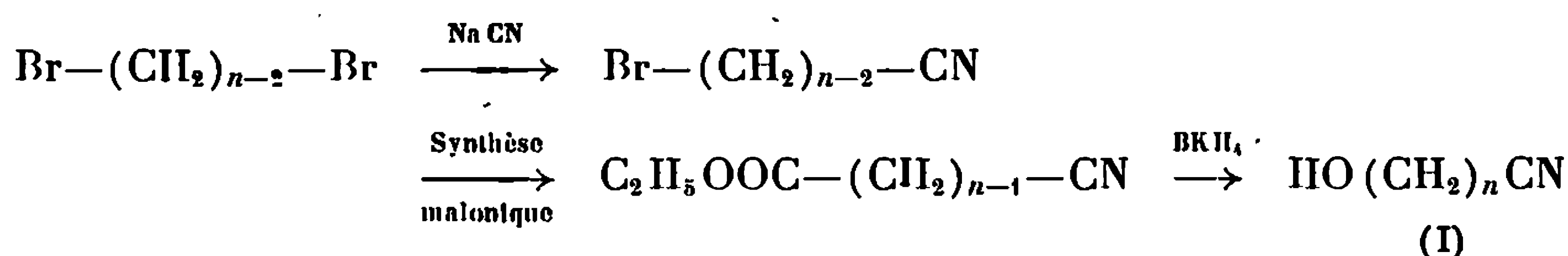
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'oxacyclanols-2*. Note (*) de MM. **Jean Colonge** (+), **Louis Cottier** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Un procédé général de synthèse d'oxacyclanols-2 est décrit utilisant l'hydrogénation catalytique en présence de chlorhydrate de semicarbazide d'ω-hydroxynitriles. La tautomérie anneau-chaîne est précisée par R. M. N.

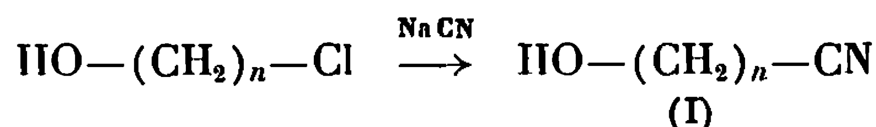
Dans le cadre d'une étude sur la tautomérie anneau-chaîne de ω-hydroxyaldéhydes, quelques composés de type (I) ont été préparés en vue d'obtenir divers hétérocycles d'ordre supérieur à ceux de la série pyrannique.

Deux méthodes voisines ont été appliquées pour former les ω-hydroxynitriles (I) qui servent de produits de départ à la synthèse de (II).

a. Synthèse malonique à partir d'ω-bromonitriles selon les équations


$$Br-(CH_2)_{n-2}-Br \xrightarrow{NaCN} Br-(CH_2)_{n-2}-CN \xrightarrow[\text{malonique}]{\text{Synthèse}} C_2H_5OOC-(CH_2)_{n-1}-CN \xrightarrow{BKH_4} HO(CH_2)_nCN \ \text{(I)}$$

b. Action de cyanure alcalin sur les chlorhydrines dérivées de glycols biprimaires :

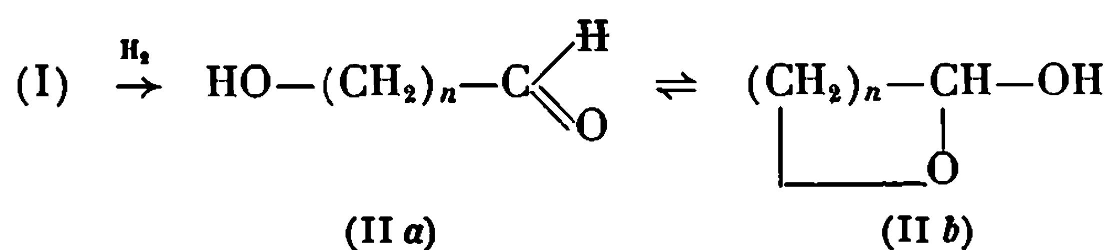

$$HO-(CH_2)_n-Cl \xrightarrow{NaCN} HO-(CH_2)_n-CN \ \text{(I)}$$

Les principales caractéristiques de (I) sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I.

(I) *n*.	Rdt %. Méthodes *a*.	*b*.	T (°C/mm Hg), F (°C).	n_D^{28}.	d_4^{28}.	Réf.
6	–	70	117/2	1,4471	0,9487	(1)
7	22	70	132/1,8	1,4460	0,9883	–
8	–	70	134/1,5	1,4510	0,9275	–
9	–	80	140/1,8	1,4530	0,9209	–
10	–	80	150/1,8	1,4580	0,9128	(2)
12	–	80	170/1,8	–	–	(3)
14	32	–	41,5	–	–	–

L'hydrogénation catalytique en présence de semicarbazide selon (4) et (5) de (I) conduit à l'ω-hydroxyaldéhyde (II *a*) en équilibre tautomère avec l'oxacyclanol-2 (II *b*).


$$\text{(I)} \xrightarrow{H_2} HO-(CH_2)_n-C\!\begin{smallmatrix}H\\ \lVert O\end{smallmatrix} \rightleftharpoons (CH_2)_n-CH-OH \text{ (cycle via O)}$$

(II *a*) (II *b*)

Les dérivés de type (II) sont des produits mal cristallisés et peu solubles, mais les pourcentages des formes ouvertes (II *a*) et cycliques (II *b*) sont aisément mesurés par R. M. N. selon les intégrales des protons aldéhydiques et anomères. La tautomérie anneau-chaîne avait été déjà abordée pour (II *a*) ($n = 7,8$) par spectrographie ultraviolette [7]. Leurs synthèses résultaient de méthodes dégradatives d'alcools insaturés [[7], [8], [11]] ou de procédés d'oxydation de polyols [[6], [9], [10], [12]]. Les constantes physiques de (II) sont complétées dans le tableau II.

TABLEAU II.

(II) *n*.	Rdt %.	F (°C).	Semicarbazone (F °C) (eau, alcool 95 % GL).	R. M. N. à 70°C % II *a* (toluène deutérié).	Réf.
6.......	18	71	81	84	(6)
7.......	20	67	96-97	70	(7)
8.......	25	68	93	84	(7), (8), (9), (10)
9.......	35	74	99	59	(7), (11)
10.......	30	71	104	68	–
12.......	23	76	112	75	(12)
14.......	12	76	116	65	–

Les aldols (II) sont actuellement étudiés en vue de la synthèse d'hétérocycles oxygénés insaturés à grand cycle.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) C. M. ANDREWES, H. KING et J. WALKER, *Proc. Roy. Soc.* (London), B, 133, 1946, p. 20-62.
(2) P. CHUIT et J. HAUSSER, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 463-475.
(3) P. CHUIT, F. BOELSING, J. HAUSSER et G. MALE, *Helv. Chim. Acta*, 10, 1927, p. 167-182.
(4) J. COLONGE, G. DESCOTES et R. PUTHET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 553.
(5) J. COLONGE, M. CONSTANTINI et M. DUCLOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2005.
(6) S. FUJISE et S. SASAKI, *J. Chem. Soc. Japan*, 74, 1953, p. 579.
(7) C. D. HURD et W. H. SAUNDERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5324.
(8) B. HELFERICH et W. SHAFER, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 194.
(9) J. T. SCANLAN et D. SWERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2308.
(10) P. C. MITTER et S. MUKHERJEE, *J. Indian Chem. Soc.*, 19, 1942, p. 303.
(11) M. MOTTIER, *Helv. Chim. Acta*, 14, 1931, p. 1080-1084.
(12) V. V. DHEKNE, B. B. GHATGE, U. G. NAYAK, K. K. CHAKRAVARTI et S. C. BHATTACHARYYA, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2348.

(Département de Chimie organique, Laboratoire de Chimie organique II, E. S. C. I. L., 43, boulevard du Onze-Novembre-1918, 69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'époxydation de la tétracyclone.* Note (*) de MM. **Guy Rio**, **Božidar Muller** et Mlle **Fernande Larèze**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Oxydation de la tétracyclone par H_2O_2 en milieu alcalin. Obtention de l'*anti*-diépoxytétraphénylcyclopentanone, de la lactone de l'acide *cis*-époxy-2.3 hydroxy-4 benzoyl-4 triphénylbutanoïque et de l'acide *cis*-benzoyl-3 diphényl-2.3 glycidique.

L'oxydation de la tétraphénylcyclopentadiénone (tétracyclone), 2, a été réalisée de plusieurs manières. Avec l'acide nitrique, il s'est formé plusieurs cétodiols [(1), (2)]. Par photoxydation fut obtenu le *cis*-dibenzoylstilbène (3). L'acide peracétique a conduit à la tétraphényl *H*-2 pyranone-2 (1a), alors que l'eau oxygénée en milieu basique a donné une monoépoxycétone, 1 (4).

Nous avons étudié cette dernière réaction. En un temps assez court, elle donne bien la monoépoxycétone 1. Mais, assez rapidement, apparaissent une diépoxycétone, 4, puis une époxycétolactone, 7, et un époxycétoacide, 10, avec de l'acide benzoïque. Une autre substance, encore inconnue, se forme en petites proportions.

Il est possible de préparer assez commodément la diépoxycétone 4 et l'époxycétoacide 10.

On connaissait déjà une diépoxycétone, 8, possédant ses deux cycles époxydiques en *syn*, à cause de leur origine [isomérisation d'un photoxyde (5)]. La nouvelle diépoxycétone a donc ses deux cycles époxydiques en *anti*, 4.

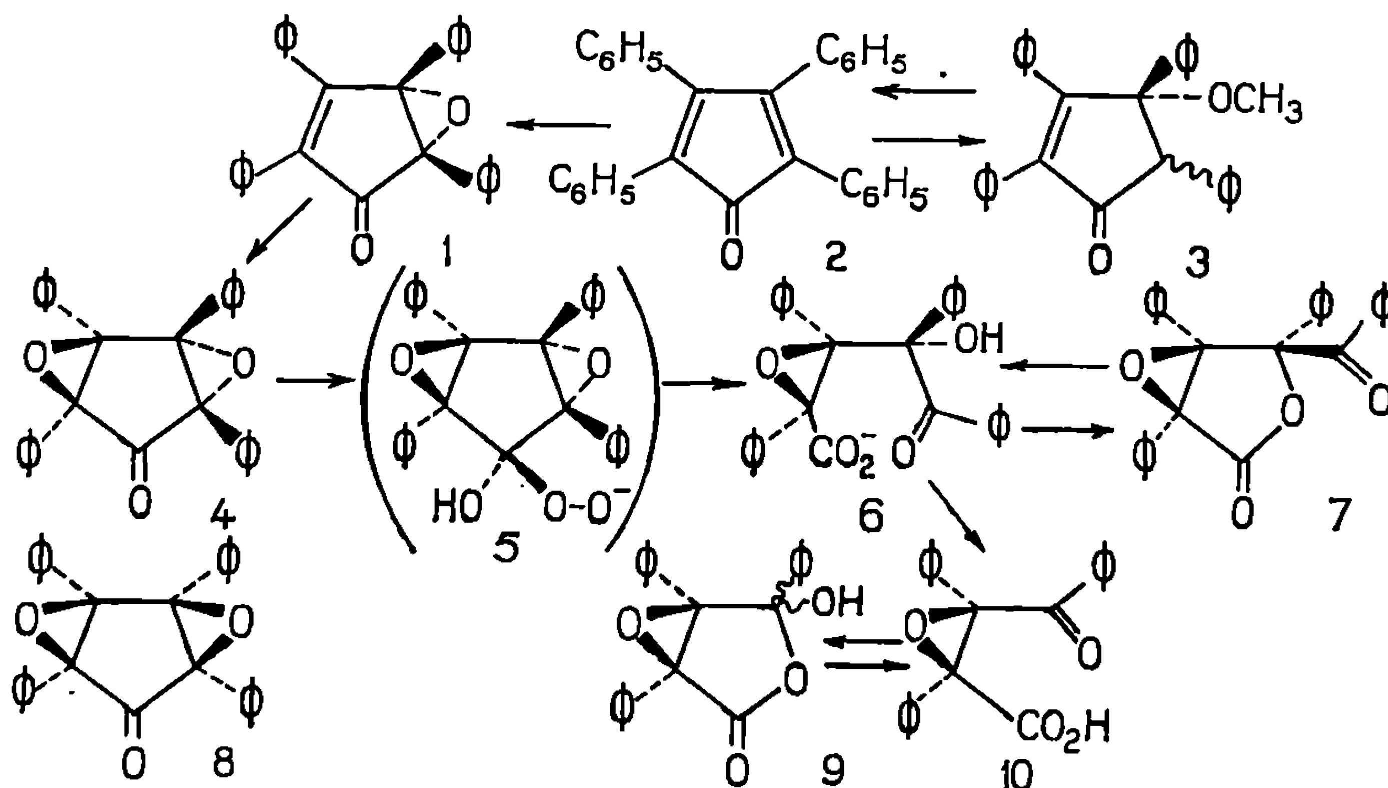
L'époxycétolactone 7 n'est obtenue qu'en faibles proportions, soit à partir de la tétracyclone, soit de la diépoxycétone, 4.

Sa formation s'explique par l'addition d'anion hydroperoxyde HO_2^- au carbonyle de la diépoxycétone 4, la fonction hydroperoxyde de 5 provoquant ensuite la rupture de la liaison 1.2 avec ouverture d'un cycle époxydique, et production d'un sel d'hydroxyépoxycétoacide, 6, lactonisé en milieu acide. Compte tenu de la configuration *anti* des cycles époxydiques de la diépoxycétone 4, l'époxycétolactone doit posséder trois phényles en *cis*, 7.

L'époxycétoacide 10 se forme vraisemblablement par oxydation par HO_2^- du sel de l'hydroxyépoxycétoacide 6. D'après son spectre infrarouge, il existe surtout sous forme acyclique, 10, à l'état solide, et sous les deux formes, acyclique, 10, et cyclique, 9, en solution dans $CHCl_3$.

Par ailleurs, on a noté incidemment que la tétracyclone, en solution dans la pyridine, en présence de soude méthanolique, additionne CH_3OH sur

l'une de ses doubles liaisons, en se transformant en la méthoxycétone 3. La disparition de la tétracyclone en un milieu analogue avait déjà été remarquée ([6]). Le retour à la tétracyclone est très facile, en milieu acide ou basique.



Partie expérimentale. — Anti-*diépoxy*-2.3.4.5 *tétraphénylcyclopentanone*, 4, $C_{29}H_{20}O_3$. — On introduit 1,25 cm³ de H_2O_2 à 30 % dans une solution, refroidie vers 0°, de 1 g de tétracyclone dans 25 cm³ de pyridine, additionnée de 1 cm³ de NaOH à 10 %, puis agite à l'abri de la lumière. La décoloration a lieu au bout de 90 mn; la monoépoxycétone 1 disparaît en 2 h 30 mn (chromatographie en couche mince). On laisse 3 h en contact, acidifie en refroidissant, extrait à l'éther et lave à $NaHCO_3$. On élimine de petites quantités d'époxycétolactone 7 en la transformant en sel 6, par chauffage pendant 30 mn avec 75 cm³ de méthanol contenant 0,5 g de KOH, évaporation à sec, addition d'eau et extraction à l'éther. Après lavages au pentane, recristallisation dans le benzène et séchage, Rdt 0,65 g (60 %).

F_{inst} 166-167°; donne un solvate avec le benzène (F vers 150°), mais non avec l'éther et l'éthanol. Analyse : calculé %, C 83,63; H 4,84; trouvé %, C 83,71; H 4,73. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν (C=O), 1765 cm⁻¹. Spectre ultraviolet (C_2H_5OH à 95 %) : épaulement vers 258 nm (ε 2 500), λ_{max} 330 nm (ε 340).

Donne un solvate avec le méthanol, F_{inst} vers 195°, désolvaté à 140° sous vide. Analyse : calculé % pour $C_{29}H_{20}O_3.CH_3OH$: C 80,34; H 5,39; trouvé %, C 80,43; H 5,51. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν (O—H), 3 300, 3 560 cm⁻¹; ν(C—H), 2 840, 2 940 cm⁻¹; ν(C=O), 1 760 cm⁻¹; ν(C—O), 1 100 cm⁻¹.

Lactone de l'acide cis-*époxy*-2.3 *hydroxy*-4 *benzoyl*-4 *triphénylbutanoïque*, 7, $C_{29}H_{20}O_4$. — Préparation semblable à la précédente, mais durée de 6 jours (sur 1 g), avec addition supplémentaire de 0,2 cm³ de NaOH à 10 % et 2 cm³ de H_2O_2 à 30 % au bout de 24 h. On centrifuge un précipité salin et le lave à la pyridine. Le précipité et la solution sont traités, séparément, par H_2SO_4 dilué et l'éther; on extrait à Na_2CO_3. La fraction neutre provenant de la solution livre 0,42 g (40 %) de diépoxycétone 4; celle qui provient du précipité donne 0,12 g (10 %) de lactone 7. Les fractions alcalines contiennent 0,34 g (35 %) d'époxycétoacide 10.

A partir de 0,1 g de diépoxycétone 4, avec 2 cm³ de pyridine, 0,1 cm³ de NaOH à 10 % et 0,2 cm³ de H_2O_2 à 30 %, on isole, après 40 h, par une technique semblable, 20 mg (18 %) de lactone 7.

F_{inst} 210-211° (*n*-propanol). Analyse : calculé %, C 80,54; H 4,66; trouvé %, C 80,48; H 4,73. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν(C=O), 1690, 1800 cm⁻¹. Spectre ultraviolet (C_2H_5OH à 95 %) : λ_{max} 254 nm (ε 17 000), 324-333 nm (ε 300).

On n'a pas pu réaliser la scission par $NaIO_4$ de la fonction α-cétol du sel 6, très peu soluble.

Acide cis-*benzoyl-3 diphényl-2.3 glycidique*, 10, $C_{22}H_{16}O_4$. — Une solution de 1 g de tétracyclone dans 30 cm³ de pyridine est additionnée de 2 cm³ de NaOH à 10 % et refroidie. On introduit, à l'obscurité, 2 cm³ de H_2O_2 à 30 % et agite pendant 4 jours; on ajoute chaque jour 2 cm³ de H_2O_2 et 2 cm³ de NaOH. On acidifie en refroidissant, essore après repos, lave à l'eau, dissout dans l'éther, extrait à Na_2CO_3 et acidifie. La fraction acide, évaporée à sec, est lavée au pentane pour éliminer l'acide benzoïque; Rdt 0,7 g (75 %).

F_{inst} 169-170° (benzène). Analyse : calculé %, C 76,73; H 4,68; trouvé %, C 76,55; H 4,92. Spectre infrarouge : (KBr) ν (C=O), 1680, 1720 (1800 : très faible), ν (O—H), 2 600, 2 860 cm⁻¹; ($CHCl_3$) ν (C=O), 1685, 1730, 1795, ν (O—H), 2 600; 3100 cm⁻¹. Spectre ultraviolet : (éthanol à 95 %) λ_{max} 252 (ε 14 000), 325 nm (ε 380); (cyclohexane) épaulement vers 285 (ε 780), λ_{max} 324 et 337 nm (ε 130).

Méthoxy-4 tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentène-2 one, 3, $C_{30}H_{24}O_2$. — On ajoute 8 cm³ de CH_3OH à 10 % de NaOH à une solution de 2 g de tétracyclone dans 80 cm³ de pyridine. Le mélange, devenu immédiatement rouge orangé (couleur de l'énolate correspondant à 3), est versé sur de la glace contenant NH_4Cl. On filtre, lave à l'eau, sèche, puis lave au pentane, et recristallise dans l'éthanol; Rdt 1,65 g (75 %).

F_{inst} 213-214°. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν (C=O), 1710 cm⁻¹; ν (C—H), 2 830 cm⁻¹ (CH_3). Analyse : calculé %, C 86,51; H 5,81; trouvé %, C 86,35; H 5,96. Se transforme en tétracyclone par action de la soude méthanolique ou de H_2SO_4 en solution dans CH_3CO_2H.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) (*a*) R. Pütter et W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, [2], 149, 1937, p. 183; (*b*) F. Quint, R. Pütter et W. Dilthey, *Berichte*, 71, 1938, p. 356.

(2) P. Yates et G. H. Stout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5110.

(3) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1954, p. 1201; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170; J. Aubry, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1957; N. M. Bikales et E. L Becker, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1405; C. F. Wilcox et M. P. Stevens, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1258; C. S. Foote et S. Wexler, *Ibid.*, 86, 1964, p. 3879; 90, 1968, p. 975.

(4) J. M. Dunston et P. Yates, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 505.

(5) J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 700; Ch. Dufraisse, G. Rio et J.-J. Basselier, *Ibid.*, 246, 1958, p. 1640.

(6) K. Ziegler et B. Schnell, *Liebigs Annalen*, 445, 1925, p. 266.

(Faculté des Sciences de Paris,
et Laboratoire de l'École pratique
des Hautes Études,
Service de Chimie organique des hormones,
Collège de France,
place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carboxyméthyl-O-5′ ribonucléosides, intermédiaires dans la synthèse d'antigènes nucléosidiques potentiels.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Coat** [1] et **Serge David**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les dérivés carboxyméthyl-O-5′ des quatre ribonucléosides ordinaires ont été préparés : adénosine, guanosine, cytidine et uridine, par oxydation catalytique des dérivés β-hydroxy-éthyl-O-5′ correspondants. Celui de l'adénosine est obtenu par fusion du sel de mercure de la benzamido-6 purine avec l'acétyl β-acétoxy-éthyl-O-5 diacétyl-O-2.3-β-D-ribofuranoside, 5, en présence de $TiCl_4$. Les autres dérivés β-hydroxyéthyl-O-5′ résultent de synthèses classiques de nucléosides à partir de l'halogénose : benzoyloxy-2′-éthyl-O-5 chloro-1 désoxy-1 dibenzoyl-O-2.3-D-ribofuranose, 10. On décrit aussi une synthèse directe très pratique de la benzylidène-O-2′.3′ carboxyméthyl-O-5′ uridine.

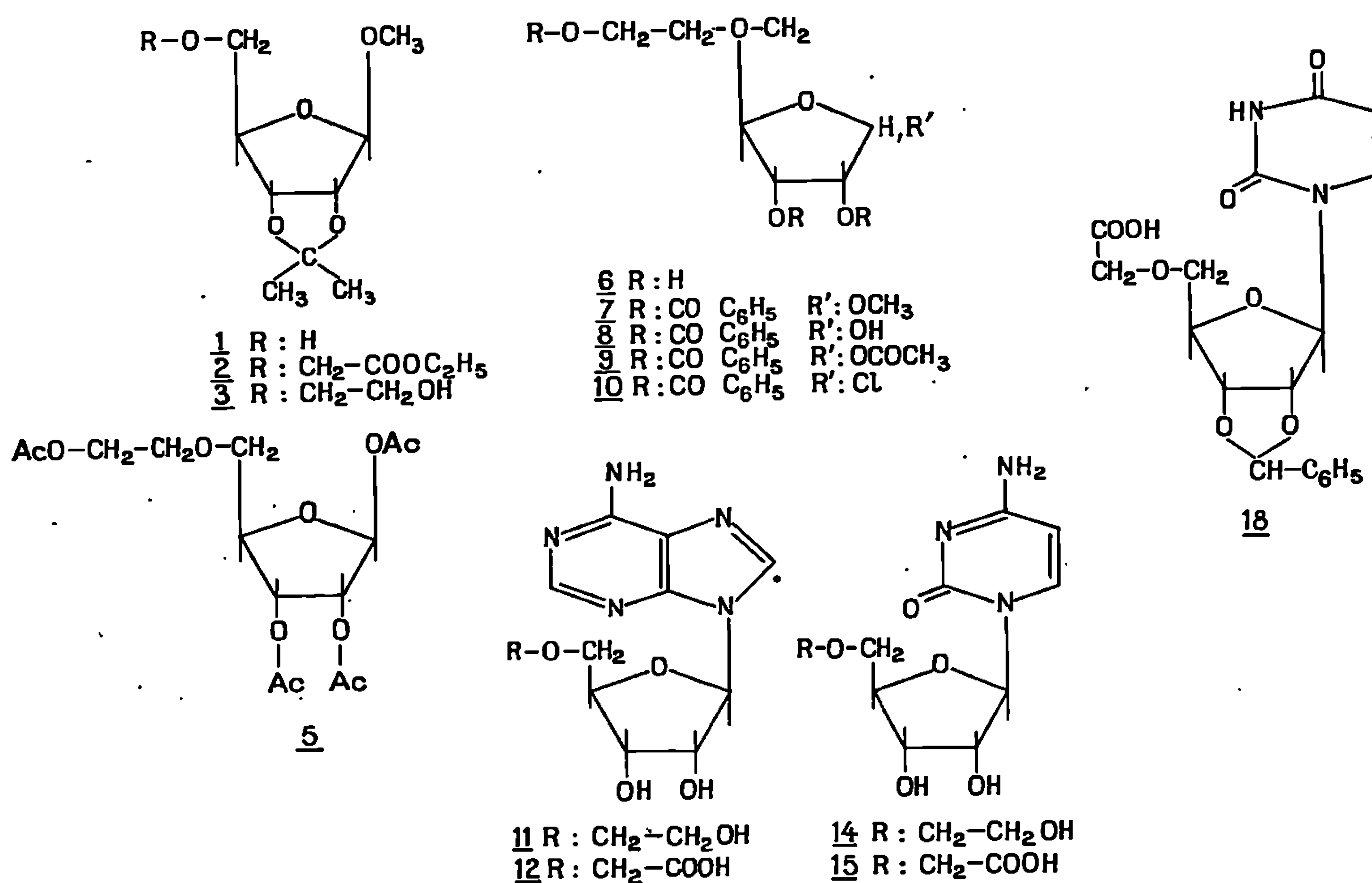
Sela et coll. [2] ont condensé sur le polypeptide poly-alanyl-poly-lysine, les quatre ribonucléosides communs oxydés, où la fonction alcool primaire du ribose est transformée en carboxyle. Ce carboxyle permet de lier le ribonucléoside transformé par une liaison amide avec les NH_2 libres du polypeptide. On obtient ainsi un antigène capable de susciter chez le Lapin la formation de l'anticorps de spécificité correspondante. Poursuivant un but analogue, nous avons cherché à éviter une modification aussi radicale du sucre, en préparant des éthers à fonction acide de la fonction alcool primaire. Nous n'avons pas retenu d'abord la condensation d'un acide ou d'un ester haloacétique sur l'alcoolate en O-5′ du nucléoside protégé par ailleurs, chemin assez naturel, parce que nous avons craint qu'en toutes circonstances avec les nucléosides les plus basiques, les plus intéressants pour nous, le noyau hétérocyclique réagisse de préférence, et nous avons d'abord examiné des synthèses directes.

L'alcoolate dérivé du ribose protégé 1 réagit sur l'iodacétate d'éthyle pour donner (75 %) *le composé substitué* 2 ($É_{0,1}$ 120°). Nous n'avons pas pu éliminer les groupes protecteurs sans hydrolyser l'ester, et l'acide libre subit ensuite une lactonisation indésirable. Le chemin adopté alors est une réduction par $LiAlH_4$, qui donne le *méthyl* O-2.3-*isopropylidène* β-*hydroxy-éthyl*-O-5-D-*ribofuranoside* 3 ($É_{0,2}$ 105°), converti par HCl 0,04 N, 150 mn à 100° en β-hydroxyéthyl-O-5-D-ribose 4. Ce dernier composé donne avec l'anhydride acétique et la pyridine un *tétraacétate* distillable ($É_{0,15}$ 170°), 5, qui, par analogie avec les préparations analogues [3] et le spectre de R.M.N. (proton anomère, δ 6,05 ; J 1,5) doit avoir une structure β.

La préparation d'un halogénose, par une succession d'intermédiaires non cristallisés non distillables est plus difficile. Le méthyl-D-riboside 6, obtenu en traitant 3 par le méthanol chlorhydrique à 1 % 50 mn à température ambiante, donne de la façon habituelle un tribenzoate 7. On remplace le méthoxyle par OH, selon 8 par traitements consécutifs par HBr acétique et l'eau. Sans purifier, on acétyle 8 et on purifie l'acétyl-benzoyloxy-2′-éthyl-O-5-dibenzoyl-O-2.3-D-ribofuranoside 9 par chromatographie sur

alumine (élution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 17-3), ce qui donne une huile indistillable dont le spectre de R. M. N. est totalement compatible avec la structure 9. On passe à l'halogénose 10 par HCl dans l'éther.

Nous avons préparé le nucléoside de l'adénine par condensation du sel de mercure ([4]) de la benzamido-6 purine avec le tétra-acétate 5 en présence de $TiCl_4$. Après élimination des groupements protecteurs, on obtient, avec un rendement de 34 % à partir du tétra-acétate, la β-*hydroxyéthyl*-O-5′ *adénosine*, 11, F 144°; λ_{max} 258 mμ (ε 14 400), λ_{min} 226 mμ; spectre de



R. M. N. dans CD_3SOCD_3 : proton anomère δ 5,95 J 5; pouvoir rotatoire décroissant : α_{589} — 27°,5, α_{365} — 101° (H_2O, c 0,9). Ceci est considéré comme une indication de la structure β[5,6]. *Picrate* cristallisé. On oxyde l'adénosine substituée 11 de la même façon que l'adénosine ([2]) dissoute dans un tampon pH 9 (carbonate : bicarbonate), par barbotage d'oxygène 36 h à 90°. La *carboxyméthyl*-O-5′ *adénosine* 12 est retenue sélectivement sur cellulose DEAE tamponnée au pH 7 avec un tampon phosphate 0,01 M et éluée avec NH_4OH M. Cristaux, qui se décomposent à 215-218°; pouvoir rotatoire décroissant α_{589} — 30°,9, α_{365} — 111° (c = 0,82 dans l'ammoniaque dilué).

Les trois autres nucléosides sont préparés avec l'halogénose 10. Avec le sel de mercure de la N-acétyl-cytosine [*cf.* ([8])], nous avons obtenu (16 %) la *dibenzoyl*-O-2′.3′ *benzoyloxy*-2″ *éthyl*-O-5′-N-*acétyl-cytosine* 13, F 136° débloqué par ammonolyse en hydroxy-2″ éthyl-O-5′ cytidine amorphe 14,

donnant un *picrate* cristallisé. Le composé 14 est oxydé de la façon habituelle et la *carboxyméthyl*-O-5′ *cytidine* 15, F 255-258° est séparée par chromatographie sur cellulose-DEAE. Spectre ultraviolet : λ_{min} 243 mμ (ε 6 200); λ_{max} 270 mμ (ε 8 840) (pH 7); pouvoir rotatoire α_{589} + 30°,6, α_{365} + 205 (c = 0,77 dans l'ammoniaque dilué).

Pour la synthèse de l'*hydroxy*-2″-*éthyl*-O-5′-*guanosine* 16 nous avons suivi la voie décrite pour la guanosine [4] : condensation avec le sel de mercure de la diacéto-2.6 purine, méthanolyse au méthanol ammoniacal, remplacement de NH_2 en 6 par désamination nitreuse, élimination du dernier groupe protecteur, l'acétyl sur NH_2 en 2 par méthanolyse. Aucun de ces intermédiaires n'a cristallisé, et le produit final 16 a été purifié par chromatographie sur papier épais (butanol-eau-acide acétique, 2-1-1), dissolution dans l'eau et lyophilisation : poudre blanche λ_{max} 252 mμ (ε 11 900), λ_{min} 223 (ε 2 750) (pH 7); pouvoir rotatoire : α_{589} — 38°,6; α_{365} — 229° (c = 0,37 dans NaOH 0,1 N).

La carboxyméthyl-O-5′ uridine 16 a d'abord été obtenue dans notre laboratoire par oxydation catalytique comme ci-dessus de l'*hydroxy*-2″ *éthyl*-O-5′ *uridine* 17, que nous avons préparée par condensation Hilbert-Johnson de l'halogénose 10 avec la dibenzyloxy-2.4 pyrimidine (25 %). La nucléoside 17, F 132°, λ_{max} 261,5 mμ (ε 9 600) (c 7,8 . 10^{-5} M dans CH_3OH) présente une dispersion rotatoire avec effet Cotton positif : α_{589} + 7°; α_{365} + 69° (c 0,825 dans H_2O à 20°).

Cette préparation était déjà achevée lorsqu'une publication récente [9] a exposé une synthèse de 16 qui passe par la condensation du chloracétate de sodium sur le sel disodique (O-5′ et uracile) de l'isopropylidène-O-2′.3′ uridine. Dans ces conditions, il y a également réaction sur l'uracile (15 %) et le produit recherché (carboxyméthyl-O-5′ ne peut être séparé du produit parasite (bis-carboxyméthyl-N-3, O-5′) que par une purification à contre-courant difficile et non quantitative (rendement en produit isolé 22,5 %). En effectuant la réaction similaire sur le mélange non séparé des benzylidène-O-2′.3′ uridine, nous avons obtenu d'emblée par simple recristallisation dans CH_3CH, la *carboxyméthyl*-O-5′ *benzylidène*-O-2′.3′ *uridine* 18 (35 %), pratiquement pure en couche mince, F 175°. Par élimination hydrolytique du groupe benzylidène, nous avons préparé un carboxyméthyl-O-5′ uridine de même R_f (0,33; isopropanol, ammoniaque, eau, 7 : 1 : 2) que le composé obtenu par oxydation; pouvoir rotatoire α_{589} + 7°,2, α_{365} + 68° (c = 1,5 dans l'eau).

Les composés en italique ont été obtenus avec des compositions centésimales acceptables. Mme Gisèle Coat a collaboré à ce travail.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) Cette Note est le résumé d'une partie du travail de thèse de Doctorat d'État de M. Jean-Paul Coat.

(2) H. UNGAR-WARON, E. HURWITZ, J.-C. JATON et M. SELA, *Biochim. Biophys. Acta*, 138, 1967, p. 513.

([3]) H. Zinner, *Chem. Ber.*, 83, 1950, p. 153.
([4]) J. Davoll et B. A. Lowy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1650.
([5]) B. R. Baker, R. E. Schaub et H. M. Kissmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5911.
([6]) W. A. Klee et S. Harvey Mudd, *Biochemistry*, 4, 1967, p. 988.
([7]) K. Onodera, S. Hirano et F. Matsuda, *Carbohydrate Res.*, 4, 1967, p. 263.
([8]) J. J. Fox, N. Yung, I. Wempen et I. L. Doerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5060.
([9]) M. H. Halford et A. S. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2667.

(*Laboratoire de Recherches
sur la Chimie des Composés biologiques*, Bât. 420,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbanions halogénés. Réaction de la tris(diméthylamino)phosphine avec les dérivés de l'acide trichloracétique.* Note (*) de MM. **Jean Villieras, Gilbert Lavielle, Ramon Burgada** et **Bertrand Castro**, transmise par M. Henri Normant.

La condensation des esters et amides trichloracétiques sur des aldéhydes et des cétones en présence de tris(diméthylamino)phosphine conduit à des amides et esters glycidiques α-chlorés avec de bons rendements. Les résultats nouveaux obtenus sont liés au choix des substituants du phosphore.

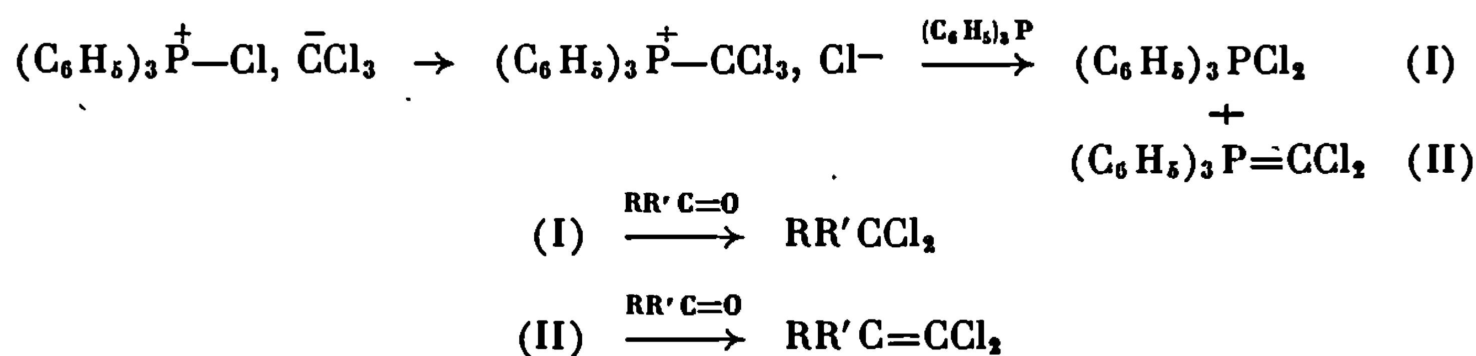
L'action des dérivés du phosphore trivalent sur les composés à « halogène positif » commence par une attaque nucléophile du phosphore sur l'halogène, libérant un anion :



$$R_3P + CX_3{-}A \rightarrow R_3\overset{+}{P}X,\ \overset{-}{C}X_2{-}A$$

A, halogène [(1), (2), (3)]; $-CO-C_6H_5$ (4); $-CO-NR'_2$ (5); $-COOR'$ (6); $-CN$ (6); $-CHO$ (7).

Nous avons pu montrer, dans le cas où $R = N(CH_3)_2$, $X = A = Cl$ (1), qu'il est possible de piéger l'anion ainsi formé par un composé carbonylé. On obtient un alcool trichloré après hydrolyse. Il est cependant bien connu que l'action de la triphényl phosphine sur CCl_4 en présence de composé carbonylé conduit à deux produits dichlorés suivant le mécanisme :

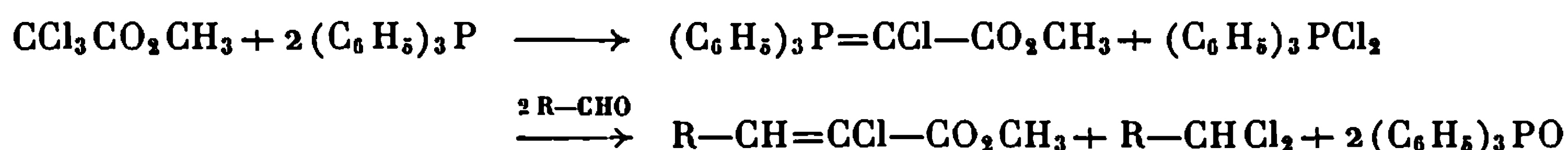


$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}{-}Cl,\ \overset{-}{C}Cl_3 \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{P}{-}CCl_3,\ Cl^- \xrightarrow{(C_6H_5)_3P} (C_6H_5)_3PCl_2\ \text{(I)} + (C_6H_5)_3P{=}CCl_2\ \text{(II)}$$

$$\text{(I)} \xrightarrow{RR'C=O} RR'CCl_2$$

$$\text{(II)} \xrightarrow{RR'C=O} RR'C{=}CCl_2$$

D. J. Burton et J. R. Greenwald ont observé ce même type de réaction avec les dérivés de l'acide trichloracétique (6).



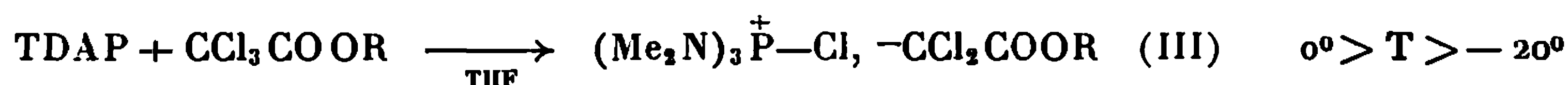
$$CCl_3CO_2CH_3 + 2(C_6H_5)_3P \longrightarrow (C_6H_5)_3P{=}CCl{-}CO_2CH_3 + (C_6H_5)_3PCl_2$$

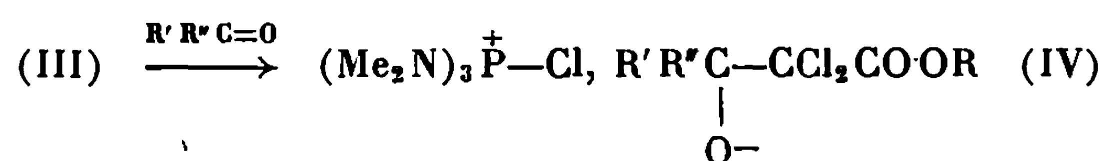
$$\xrightarrow{2\,R-CHO} R{-}CH{=}CCl{-}CO_2CH_3 + R{-}CHCl_2 + 2(C_6H_5)_3PO$$

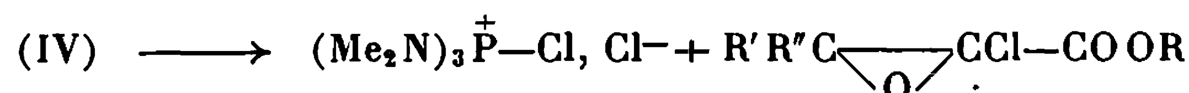
Ils précisent bien, cependant, que la première étape de la réaction consiste en la formation de l'anion $^-CCl_2CO_2CH_3$ par attaque nucléophile du phosphore sur un atome de chlore.

Notre étude révèle un tout autre comportement de cet anion $^-CCl_2COOR$ lorsque le dérivé du phosphore trivalent employé est la tris(diméthyl-

amino)phosphine (TDAP). La réaction conduit alors à des esters glycidiques α-chlorés suivant le mécanisme :







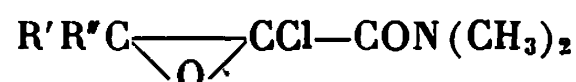
$(Me_2N)_3\overset{+}{P}—Cl$ est isolé quantitativement à l'état de perchlorate.

Ce résultat montre que :

— l'attaque du phosphore par l'anion ne se produit pas. Dans ce cas, on observe le résultat du piégeage de celui-ci par le composé carbonylé;

— l'ion alcoolate (IV) provoque une élimination intramoléculaire de Cl^- conduisant à un ester glycidique α-chloré. [Nous avons pu déjà préparer ceux-ci en utilisant une autre méthode ([8]).] On remarque ici encore la faible aptitude de l'ion alcoolate à attaquer le cation tris(diméthylamino)-chloro-phosphonium; cette réaction n'a pas lieu même à basse température ($-40^o > T > -60^o$) où la cyclisation est moins rapide. Dans ce cas, on obtient des quantités appréciables de β-hydroxy esters α, α-dichlorés.

La même réaction peut être effectuée avec le N, N-diméthyl trichloroacétamide. On obtient alors des α-chloro époxyamides



Le tableau illustre cette nouvelle méthode de préparation d'esters et d'amides glycidiques α-chlorés.

TABLEAU.

CCl_3—A A =	Composé carbonylé.	Produit obtenu.	Rdt (%).
—$COOC_2H_5$..........	iso-C_3H_7CHO	iso-C_3H_7CH<—O—>$CCl—COOC_2H_5$	68
—$COOC_2H_5$..........	ter-C_4H_9CHO	ter-C_4H_9CH<—O—>$CCl—COOC_2H_5$	85
—COO iso-C_3H_7......	(cyclohexanone)=O	(cyclohexane) C(Cl)(CO—COO iso-C_3H_7) (*)	100
—CO—$N(CH_3)_2$.......	iso-C_3H_7CHO	iso-C_3H_7CH<—O—>$CCl—CO—N(CH_3)_2$	65
—CO—$N(CH_3)_2$.......	ter-C_4H_9CHO	ter-C_4H_9CH<—O—>$CCl—CO—N(CH_3)_2$	60

(*) L'ester glycidique correspondant est très instable et s'isomérise ([8]).

Ainsi nous vérifions à nouveau qu'il est possible de piéger des anions provenant de l'arrachement d'un halogène positif par un dérivé du phosphore trivalent. Cependant, le choix des substituants de l'atome de phosphore est décisif :

$$R_3P + X{-}R' \rightarrow R_3\overset{+}{P}X,\ R'^{-} \xrightarrow{k_s} R_3\overset{+}{P}{-}R',\ X^{-}$$

$$R'^{-} \xrightarrow[k_a]{\text{Autre électrophile}} \text{produits}$$

Le piégeage s'observe quand $k_a > k_s$. Les facteurs qui régissent la variation de k_s nous semblent les mêmes que ceux qui gouvernent, au niveau des substituants du phosphore, la décomposition des bétaïnes dans la réaction de Wittig ([9]). On sait que, dans ce cas, la vitesse de l'attaque du phosphore par l'oxanion décroît suivant l'ordre :

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}{-} > R_3\overset{+}{P}{-} > (Me_2N)_3\overset{+}{P}{-}$$

Cette comparaison justifie $k_s(C_6H_5)_3P > k_s$ TDAP.

Dans le cas de la triphénylphosphine on observe une réaction par P-ylure du type (II); dans celui de la tris(diméthylamino)phosphine, la réaction ici présentée.

(*) Séance du 24 février 1969.

([1]) B. Castro, R. Burgada, G. Lavielle et J. Villieras, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1067; *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([2]) R. Rabinowitz et R. Marcus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1312.

([3]) F. Ramirez, N. Desai et N. Mc Kelvie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1745.

([4]) R. D. Partos et A. J. Speziale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5068.

([5]) A. J. Speziale et R. C. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 93; A. J. Speziale et L. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1868.

([6]) D. J. Burton et J. R. Greenwald, *Tetrahedron Letters*, 16, 1967, p. 1535.

([7]) S. Trippett, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2337; H. Hoffmann et H. J. Diehr, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 583.

([8]) B. Castro, J. Villieras et N. Ferracutti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1502.

([9]) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, 1966, p. 159.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.*, n° 31, 1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photooxydation d'o-méthylbenzophénones.* Note (*) de MM. Michel Pfau, E. William Sarver et Ned D. Heindel, présentée par M. Henri Normant.

L'irradiation d'*o*-méthylbenzophénones en présence d'oxygène amène la formation des *o*-carboxybenzophénones et des phtalides correspondants. La formyl-2 benzophénone, irradiée dans les mêmes conditions, conduit également à ces produits, suggérant qu'elle est un intermédiaire plausible de la réaction.

Nous avons observé une réaction d'oxydation comportant le piégeage par l'oxygène moléculaire des espèces transitoires résultant de l'irradiation d'*o*-méthylbenzophénones.

Nous avions déjà constaté précédemment les possibilités synthétiques de piégeage de ces intermédiaires par réaction de Diels-Alder avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle ([1]) ainsi que la photopinacolisation des *o*-méthylbenzophénones parentes ([2]). Ces deux derniers types de réactions photochimiques étaient effectués en excluant tout oxygène.

Il a été maintenant possible de démontrer qu'une autre voie mécanistique était ouverte à ces cétones si elles étaient irradiées dans le benzène en présence d'air ou d'oxygène.

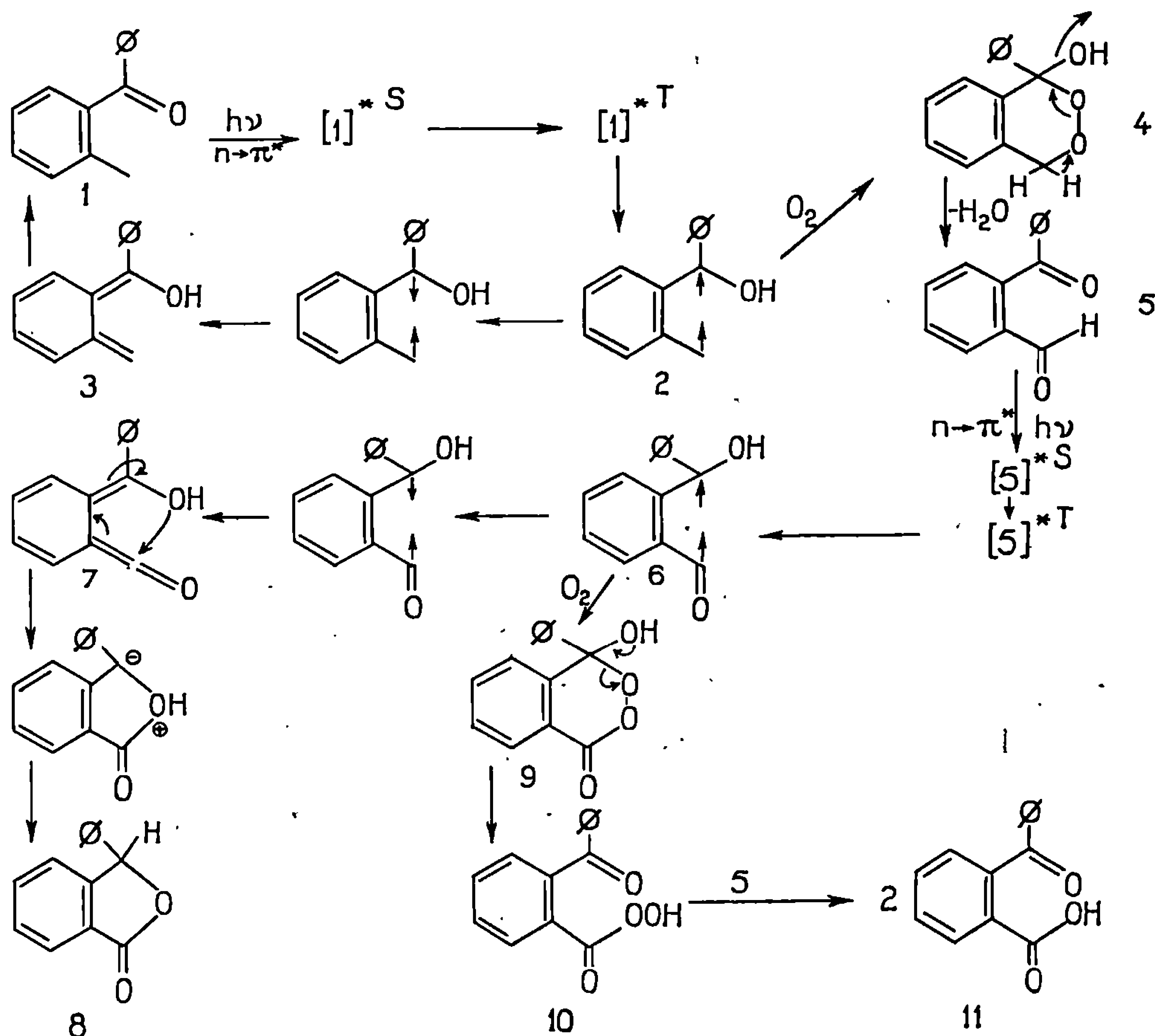
La méthyl-2 benzophénone (1) irradiée à 350 nm en insufflant de l'air dans la solution benzénique a produit un mélange de carboxy-2 benzophénone (11) et de phényl-3 phtalide (8), identifiés (F., I. R., R. M. N.) par comparaison avec des échantillons authentiques préparés par des techniques publiées. De la même manière, la diméthyl-2.5 benzophénone a donné un mélange de carboxy-2 méthyl-5 benzophénone (F 145-147°) et de méthyl-5 phényl-3 phtalide (F 135-137°), caractérisés par infrarouge, R. M. N. et comparaison avec des échantillons authentiques de synthèse.

L'irradiation dans les mêmes conditions de la diméthyl-2.4 benzophénone n'a permis d'isoler que la carboxy-2 méthyl-4 benzophénone (F 149-150°). La présence du phtalide correspondant dans les eaux mères a été montrée par infrarouge, mais il n'a pas pu être isolé sous forme cristalline.

Dans les trois expériences décrites ci-dessus, on observe après une brève période d'irradiation suivie d'extraction de la partie acide, des bandes d'absorption infrarouge à 1700 et 1660 cm^{-1}, qui indiquent la présence possible d'un intermédiaire, du type formyl-2 benzophénone. Un mécanisme rationnel expliquant la production des substances isolées avec la méthyl-2 benzophénone (1) requière également la formation de formyl-2 benzophénone (5). En conséquence le matériel authentique a été préparé ([3]) et son irradiation dans les mêmes conditions, en l'absence d'oxygène, a conduit exclusivement au phényl-3 phtalide (8), alors qu'en

présence d'oxygène la carboxy-2 benzophénone (11) et le phtalide (8) ont été isolés.

La méthyl-2 benzophénone s'est montrée inerte en présence d'oxygène et absence de lumière; de même, la formyl-2 benzophénone n'a pas été transformée dans ces conditions en carboxy-2 benzophénone à une vitesse suffisante pour expliquer sa formation lors de l'oxydation photochimique.



Il apparaît ainsi que le phtalide et l'acide sont de vrais produits de photooxydation. La formyl-2 benzophénone est un intermédiaire plausible et la formation de phtalide à partir de ce cétoaldéhyde est photolytique.

Un mécanisme logique de ces processus est le suivant :

La formation du photoénol (3) est démontrée aussi bien expérimentalement ([1]) que spectroscopiquement ([4]). Le piégeage de son prédécesseur biradicalaire à l'état triplet (2) par l'oxygène à son niveau fondamental (triplet) amènerait la formation du peroxyde (4). Ce type d'addition représente un nouveau mode de photooxydation. Le peroxyde (4) doit être facilement déshydraté en cétoaldéhyde (5). La photoénolisation de ce dernier trouve un excellent parallèle avec le cétène-énol récemment

proposé comme intermédiaire lors de la photolyse de l'o-phtalaldéhyde [(5), (6)]. La réaction conduisant au phtalide (8) présente également une analogie avec l'irradiation de l'o-phtalaldéhyde (5). Le peroxyde (9) serait obtenu de façon similaire à la formation du peroxyde (4), puis transposé aisément en peracide (10). Il est à noter que la formation de ce peracide peut se concevoir par une photooxydation directe de l'aldéhyde (5) [de manière analogue à celle du benzaldéhyde (7)] mais que l'intermédiaire (6) proposé a le mérite de rendre compte également de la formation de (8). Le peracide (10) ne devrait pas être un intermédiaire nécessairement isolable, car il est bien établi (*cf.* réaction de Bayer-Villiger) que de tels peracides oxydent les aldéhydes en acides carboxyliques et sont eux-mêmes réduits en ces mêmes acides.

L'observation récente (8) de la photooxydation de la méthyl-1 anthraquinone en carboxy-1 anthraquinone pourrait s'expliquer par un mécanisme analogue à celui proposé ci-dessus.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) M. Pfau, N. D. Heindel et T. F. Lemke, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1017.
(2) N. D. Heindel, E. W. Sarver et M. Pfau, *Tetra. letters*, 1968, p. 3579.
(3) W. Metlesics, T. Anton, M. Chaykovsky, V. Toome et L. H. Sternbach, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2874.
(4) E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner et N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2671.
(5) S. P. Pappas et J. E. Blackwell, Jr., *Tetra. letters*, 1968, p. 3337.
(6) K. F. Cohen, J. T. Pinhey et R. J. Smith, *Tetra. letters*, 1968, p. 4729.
(7) T. A. Ingles et H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 218, 1953, p. 175.
(8) P. Yates, A. C. Mackay et F. X. Garneau, *Tetra. letters*, 1968, p. 5389.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au Centre National de la Recherche Scientifique, 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e et Chandler Laboratory of Chemistry, Lehigh University, Bethlehem, Penna. 18015, U. S. A.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparée de la réduction duplicative de la cyclohexène-2-one par voie électrolytique à potentiel contrôlé et par voie chimique.* Note (*) de Mmes **Estera Touboul**, **Feiga Weisbuch** et M. **Joseph Wiemann**, présentée par M. Henri Normant.

Par réduction à potentiel contrôlé de la cyclohexène-2-one, on obtient un mélange d'ε-dicétones isomères 1 et de γ-cétol- 2, avec un rendement de 80 %. Les proportions de dicétone et de cétol varient avec le potentiel de réduction qui est imposé par le pH de la solution à réduire. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par réduction par voie chimique de la cyclohexénone-2-one et en accord avec le mécanisme radicalaire proposé antérieurement.

La réduction par voie chimique (zinc ou magnésium + acide acétique ou amalgame de sodium + eau) de la cyclohexène-2-one a conduit à la synthèse d'ε-dicétones diastéréoisomères, de γ-cétol éthylénique et de cétones diéthyléniques qui en dérivent. Le rendement de ces différents produits varie suivant le potentiel d'oxydoréduction du métal utilisé (1). Le mécanisme proposé pour la réduction chimique des dérivés carbonylés α, β-éthyléniques, fait intervenir la dimérisation de radicaux formés à la surface du métal par analogie avec les réductions électrochimiques (2). Nous avons repris l'étude de la réduction de la cyclohexène-2-one par voie électrochimique, à potentiel contrôlé afin d'établir l'analogie effective des mécanismes de ces deux modes de réduction.

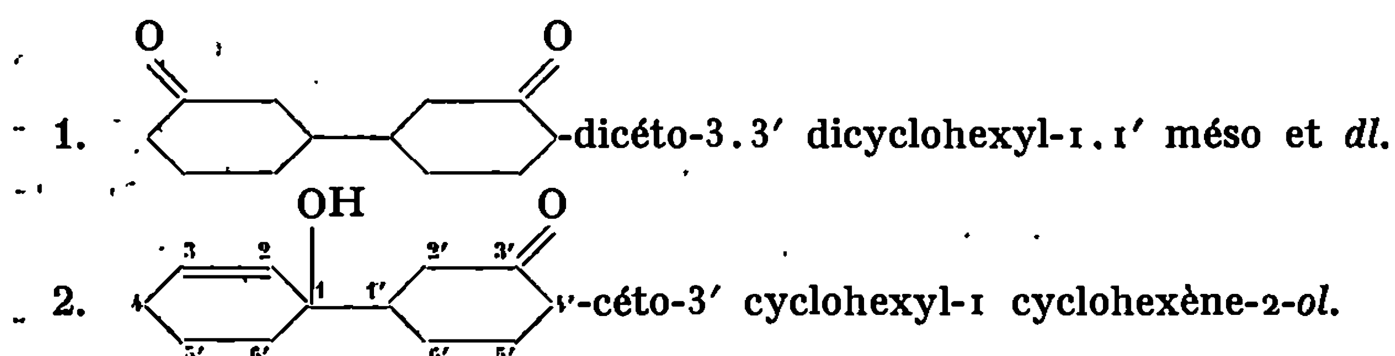
Il semble que la réduction électrolytique de la cyclohexénone n'ait pas été tentée, mais il existe des études polarographiques à différents potentiels prévoyant un processus de réduction à un électron (3), et la formation d'un α-glycol biéthylénique (4).

Dans aucun cas, nous n'avons observé de formation d'un glycol par réduction électrolytique, à l'échelle préparative, contrairement au cas d'autres cyclohexénones substituées, monocycliques [isophorone (5)], ou polycycliques (6).

Un examen polarographique préalable d'une solution de cyclohexénone nous a permis d'établir le potentiel de réduction à différents pH. Les réductions ont été effectuées sur des solutions 0,1 M dans l'acétonitrile, en milieu acide fort ou faible ou en milieu basique. Le tableau I montre les rendements en produits de réduction duplicative. Les proportions d'ε-dicétone, 1, et de γ-cétol éthylénique, 2 (sous forme de ses cétones diéthyléniques 3 et 4 de déshydratation) ont été établies par analyse chromatographique (colonne de silicone SE 30, à 220°, échantillons de référence préparés par réduction chimique. Des essais de réduction faisant varier le solvant [alcool, diméthylformamide ou tétrahydrofuranne] n'ont pas permis de modifier la composition du mélange, contrairement au cas d'autres cétones α, β-éthylénique linéaires (7).

TABLEAU I.

Milieu.	Potentiel de réduction (V).	Rendement en produits duplicatifs (%).	Composition du mélange dimérisé (%). 1.	2.	Réduction chimique (*). Rendement en produits duplicatifs (%).	Composition du mélange dimérisé (%). 1.	2.
HCl N, KCl N	—1 à —1,05	80	74	26	82 (*a*)	97,5	2,5
CH_3CO_2H 2 N, CH_3CO_2Na 2 N	—1,45 à 1,54	81,5	78	22	53 (*b*)	85	15
NaOH N, KCl N	—1,65 à 1,70	80	90	10	7 (*c*)	57	43

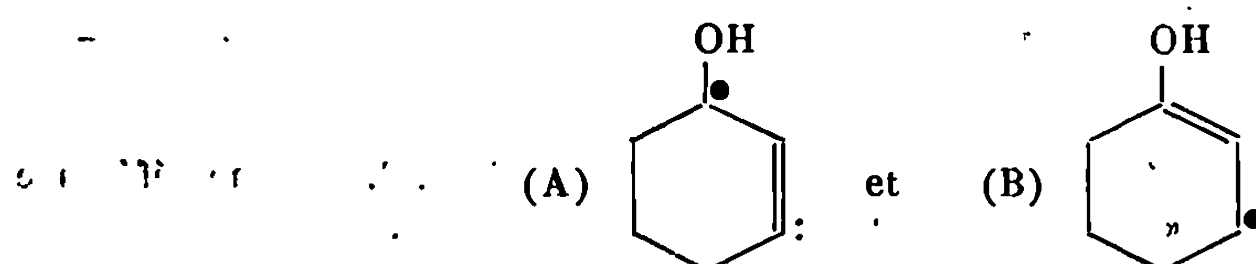


(*) Réducteurs : (*a*) : Hg (No.); (*b*) : Mg + AcOH; (*c*) : Zn + AcOH.

Le rendement élevé en ε-dicétone, en milieu basique, est comparable à celui obtenu dans la réduction par l'amalgame de sodium. En milieu acide, on obtient une quantité plus élevée de γ-cétol comme dans le cas de la réduction par le zinc ou le magnésium et acide acétique. Néanmoins, le rendement global en produits dimérisé 1 et 2 est nettement plus élevé par réduction électrolytique que par le magnésium ou le zinc. En ce qui concerne la stéréochimie des ε-dicétones, nous obtenons par réduction électrolytique des rendements élevés en ε-dicétones méso, F 97°, aussi bien en milieu basique qu'acide, alors que dans le cas de la réduction chimique, c'est seulement en milieu acide que la forme méso est prédominante; avec l'amalgame de sodium il y a une proportion élevée de dicétone *dl*, F 64-65° (éther de pétrole).

Un essai de réduction électrolytique dans des conditions voisines en concentration de celle de l'analyse polarographique n'a pas permis non plus de mettre en évidence la formation d'α-glycol diéthylénique.

La faible quantité de γ-cétol formé par rapport à la dicétone, montre que dans les radicaux intermédiaires



la forme B prédomine, ce qui explique l'absence de l'α-glycol qui résulterait de la soudure de deux radicaux A.

Structure des produits obtenus. — Les ε-dicétones isomères ont déjà été décrites ([1]) : nous indiquerons ici quelques propriétés physicochimiques du γ-cétol 2 et des cétones diéthyléniques 3, 4 et 5 qui en dérivent.

Le cétol ne semble pas en équilibre avec sa forme cyclisée hémi-acétalique ([8]), ce qui est à rapprocher d'un γ-cétol polycyclique ([9]). Sa purification a été effectuée par chromatographie en couche mince et sa structure a été établie par l'étude de ses produits de déshydratation (thermique et en milieu acide) et par son spectre de R. M. N. Un pic intense à $2{,}03.10^{-6}$ correspondant à un proton déplacé par adjonction d'acide trifluoracétique, dû au proton de l'hydroxyle en 1 et un multiplet dédoublé à 5,65 et 5,75.10^{-6}, dont l'intégration correspond aux deux protons éthyléniques en 2 et 3.

La déshydratation thermique, du γ-cétol conduit au mélange de diénones 3 et 4, qui sont séparés par C. P. P. V. sur une colonne de cyano-silicone à 190°. La déshydratation du cétol en présence d'acide para-toluène sulfonique conduit principalement à la diénone 5 et de petites quantités de 3 et 4. La diénone 5 est purifiée par distillation et cristallisation : F 31,5-32° (éther de pétrole). Elle donne une dinitrophénylhydrazone rouge, F 134-136°. Les cétones 3 et 4 donnent la même dinitrophénylhydrazone en milieu acide. Le tableau II montre quelques propriétés spectroscopiques de ces diénones.

Tableau II.

	$\frac{m}{e}$.	I. R. ν(C=O). ν(C=C).	U. V. λ_{max}^{alcool}, ε.	I. R. δ (10^{-6}).	Nombre de protons.	Attributions.
3.	176	1718 cm^{-1}	258 nm	5,52	1	H_2
		Ép. à 1660 cm^{-1}	3 680	5,91 (*d*)	1	H_3
4.	176	1715 cm^{-1}	262,5 nm	5,6 à 5,95	3	H_2, H_3 et H_6
		Ép. à 1660 cm^{-1}	5 280	Massif	—	—
5.	176	1665 cm^{-1}	283 nm	6,03 (*d*)	1	H_2
		1620 »	21000	6,35 (*t*)	1	$H_{2'}$
		1585 »	—	—	—	—

Ép. : Épaulement.

Les spectres R. M. N. ont été pris dans $CDCl_3$ à 10 % avec T. M. S. comme référence interne sur un spectrographe « Varian » A 60; *d* : doublet; *t* : triplet.

3. [céto-3′-cyclohexylidène]-1-cyclohexène-2.
4. [céto-3′-cyclohexyl]-1-cyclohexadiène-1.2.
5. [céto-3′-cyclohexène-1′ yl]-1-cyclohexène-1.

Les cétones diéthyléniques 3, 4, 5 s'hydrogènent en présence de nickel de Raney et conduisent au cyclohexyl-1-cyclohexanone-3, $\acute{E}_{15}$ 145-150°; n_D^{20} 1,4932; ν(C=O) 1710 cm^{-1}.

Conclusion. — La similitude des produits formés par réduction électrolytique, à potentiel contrôlé ou par voie chimique, permet de penser que le mécanisme est identique pour ces deux modes de réduction.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) E. Touboul, F. Weisbuch et J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4291.
(2) J. Wiemann et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454 et 1964, p. 2545.
(3) E. J. Deney et B. Mooney, *J. Chem. Soc.*, 1968, B, p. 1410.
(4) T. S. Ivcher, E. N. Zilbermann et E. M. Perepliotchikova, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 39, 1965, p. 749.
(5) S. Cabani et G. Conti, *Ann. Chim.* (Rome), 52, 1962, p. 409.
(6) E. Touboul, Travaux inédits.
(7) J. Wiemann et M. L. Bouguerra, *Ann. Chim.*, 1967, p. 35.
(8) Ch. Glacet, *Thèse*, Paris, 1947; J. Wiemann, S. Risse et P. F. Casals, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 381.
(9) L. J. Sargent et U. Weiss, *J. Org. Chem.*, 25, 1958, p. 987.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique structurale,
8, *rue Cuvier,* 75-*Paris,* 5e.)

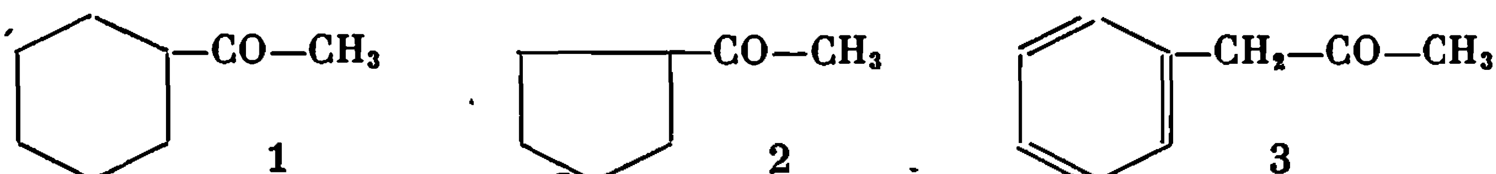
CHIMIE ORGANIQUE. — *Deutériation de cétones dissymétriques en milieu acide.* Note (*) de M. **Michel Gaudry** et Mlle **Andrée Marquet**, présentée par M. Henri Normant.

La direction de bromation des cétones dissymétriques dans le méthanol est différente de celle qu'on observe dans les autres solvants. On montre que cette différence ne reflète pas un changement de mécanisme, mais que l'énolisation reste le stade déterminant de la réaction car la deutériation s'effectue avec la même orientation que la bromation.

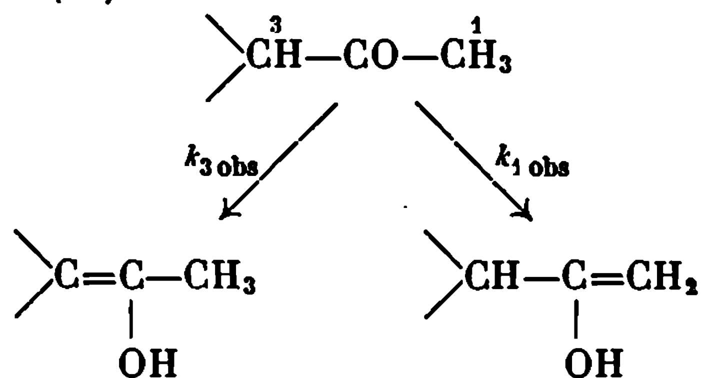
Il est communément admis que l'halogénation, la deutériation et la racémisation des cétones ont pour stade commun l'énolisation. Cependant, certains résultats récents sont incompatibles avec ce schéma : Ronteix et Marquet ont réalisé des halogénations de cétones optiquement actives qui ont conduit à des cétones α halogénées possédant une activité optique, dans des cas où l'énolisation doit faire disparaître toute asymétrie ([1]). Par ailleurs, Rappe a observé une différence d'orientation pour la deutériation et la bromation, en milieu basique de cétones dissymétriques ([2]).

Nous avions nous-mêmes constaté que lors de la bromation de cétones dissymétriques dans le méthanol, en milieu acide, la substitution s'effectue préférentiellement sur le carbone le moins substitué contrairement à ce qui se passe dans l'éther, le tétrachlorure de carbone ou l'acide acétique ([3]). C'est pourquoi nous avons comparé, dans le méthanol, l'orientation de la deutériation avec celle de la bromation, afin de voir si celle-ci reflète bien la direction d'énolisation ([4]).

Cette étude a été effectuée avec les cétones 1, 2 et 3.



La deutériation a été étudiée directement dans le tube de R. M. N. ([6]), dans du tétradeutériométhanol ([7]), en présence d'acide bromhydrique deutérié et en suivant l'évolution au cours du temps des différents protons échangeables. Nous avons observé, ce qui n'est pas inattendu ([8]), qu'aussitôt après addition d'acide il y a formation de cétal diméthylique d_6 : 10 % dans le cas de 3, 5 % dans le cas de 2, tandis qu'avec 1, nous n'avons pu le mettre en évidence ([9]). Nous avons déterminé les constantes de vitesse d'échange sur chacune des positions, selon la méthode déjà utilisée par Wiberg ([10]), Rappe ([11]), Warkentin ([12]) :



Les résultats [13] obtenus figurent dans le tableau I.

TABLEAU I.

Cétone.	D^+ (moles/l).	$k_{1\,obs}$ (s^{-1}).	$k_{3\,obs}$ (s^{-1}).	k_1 (*) ($s^{-1}.m^{-1}.l$).	k_3 (*) ($s^{-1}.m^{-1}.l$).
—CO—CH$_3$ 1	0,026	$8,9.10^{-4}$	$2,4.10^{-5}$	$3,4.10^{-2}$	10^{-3}
—CO—CH$_3$ 2	0,051	9,4 »	$3,1.10^{-4}$	1,8 »	$0,6.10^{-2}$
—CH$_2$—CO—CH$_3$ 3	0,145	3 »	6,2 »	$2,1.10^{-3}$	$4,3.10^{-3}$

(*) Les k réels se déduisent des k_{obs} par la relation $k = k_{obs}/D^+$.

Nous n'avons pas fait de calcul d'erreur précis mais nous avons constaté que sur plusieurs expériences, les écarts sont inférieurs à 20 %.

Pour comparer ces résultats à ceux de la bromation, nous exprimons ces données en pourcentage de deutériation sur les positions 1 et 3 (tableau II) :

$$\% \text{ deutériation en } 1 = \frac{k_1}{k_1 + k_3}, \qquad \% \text{ deutériation en } 3 = \frac{k_3}{k_1 + k_3}.$$

TABLEAU II.

Orientation de la bromation et de la deutériation dans le méthanol (*).

Cétone.	Méthode.	% de substitution sur le carbone 1.	% de substitution sur le carbone 2.
—CO—CH$_3$ 1	Br_2	100	0
	D^+	97	3
—CO—CH$_3$ 2	Br_2	85	15
	D^+	75	25
—CH$_2$—CO—CH$_3$ 3	Br_2	40	60
	D^+	33	67

(*) Nous avons vérifié que l'orientation de la bromation dans le méthanol d_4 est très voisine de celle observée dans le méthanol d_0.

Les différences d'orientation observées sont de l'ordre de l'erreur expérimentale. Donc dans le méthanol, deutériation et halogénation ont certainement pour étape lente commune l'énolisation.

Au cours de la deutériation de la phénylacétone 3 (exemple où tous les groupes de protons sont bien séparés et facilement dosables par R. M. N.), nous avons observé que les rapports CH_2 cétone/CH_2 cétal et CH_3 cétone/CH_3 cétal restent constants et égaux, ce qui montre que l'équilibre cétone ⇌ cétal est un équilibre rapide par rapport aux vitesses d'énolisation du cétal et de la cétone. Il est donc probable que la deutériation se fait à la fois sur les cétones et sur les cétals diméthyliques ([14]), dans des proportions qui dépendent de la constante d'équilibre cétone ⇌ cétal et des vitesses de réaction de ces deux espèces. C'est ce que nous nous proposons de déterminer.

(*) Séance du 17 mars 1969.

([1]) M. J. Ronteix et A. Marquet, *Tetrahedron Lett.*, 46, 1966, p. 5801.

([2]) C. Rappe, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1823.

([3]) M. Gaudry et A. Marquet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1849.

([4]) Rappe a observé la même orientation pour la deutériation et la bromation de la butanone-2, en milieu acide dans différents solvants aqueux ([5]). Cependant il était impossible de généraliser ce résultat sans vérification, car il a été montré que le solvant avait une énorme influence sur le déroulement de l'halogénation ([1]) et nous voulions précisément vérifier que les résultats observés dans le méthanol n'étaient pas dus à un changement de mécanisme.

([5]) W. H. Sachs et C. Rappe, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 2031.

([6]) L'appareil utilisé est un HA 100 « Varian ». La température de la sonde est de 30°. Nous utilisons le pic dû à CHD_2OD comme étalon interne.

([7]) Nous avons utilisé du tétradeutériométhanol « Merck » (% D > 99 %) conservé sur tamis moléculaire 3 Å.

([8]) (*a*) E. Schmitz, I. Eichhorn et S. Patai, *The chemistry of ether linkage*, John Wiley and Sons, New York, 1966, p. 309; (*b*) P. Salomaa et S. Patai, *The chemistry of carbonyl group*, John Wiley and Sons, New York, 1966, p. 188; (*c*) E. H. Cordes, *Progress in physical organic chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 4, 1967, p. 1.

([9]) Avec la cétone 1 le cétal est difficile à déceler car le signal de R. M. N. dû au méthyle apparaît au même champ que ceux des protons du cycle.

([10]) K. B. Wiberg et W. G. Nigh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3849.

([11]) C. Rappe, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 2236.

([12]) J. Warkentin et O. S. Tee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5540.

([13]) Les constantes de vitesses calculées en tenant compte du cétal diméthylique présent sont très voisines de celles que l'on obtient en ne considérant que la cétone.

([14]) E. W. Garbisch Jr, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2109.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones,*
associé au C. N. R. S.,
Collège de France,
place Marcelin-Berthelot, 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation de glycols α, α′-diéthyléniques par catalyse hétérogène sur cuivre réduit et palladium.* Note (*) de M. **Yves Louis Pascal** et Mlle **Françoise Vernier**, présentée par M. Henri Normant.

Les glycols RCH=CR′—CHOH—C (OH) (R″) CR′ = CHR sont transformés en cétones, dicétones et cétols sur du cuivre réduit ou du palladium vers 130°. La nature et la position des substituants R, R′, R″ influent beaucoup par effets électronique et stéréochimique sur les rendements obtenus.

Les transformations sur cuivre réduit (déposé à 25 % sur Cr_2O_3) et sur palladium (déposé à 5 % sur $CaCO_3$) des glycols α, α′-diéthyléniques RCH=CR′—CHOH—CHOH—CR′=CHR, donnent des résultats différents contrairement à ce qu'on observe pour les glycols α-aromatiques α′-éthyléniques ([1]).

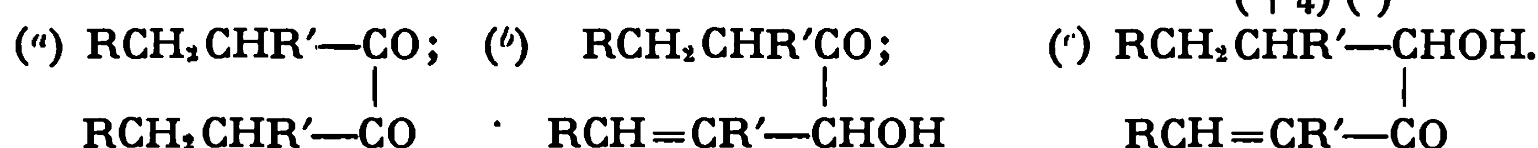
Par exemple, 40 g de dipropényl-glycol (R = CH_3, R′ = H) envoyés sous forme de vapeur à la pression de 15 mm de mercure, à 130°, à travers 25 g de Cr_2O_3 imprégnés de 6,2 g de cuivre réduit ([1]) conduisent au mélange suivant : PrCOCOPr : 45 %, PrCOCOCH=CH—CH_3 : 5 %; PrCOCHOHPr : 23 %, PrCHOHCOCH=CH—CH_3 : 1,5 %; PrCOCHOHCH=CH—CH_3 : 2,6 %, le reste étant du glycol non transformé. Ces résultats précisent une étude amorcée antérieurement ([2]).

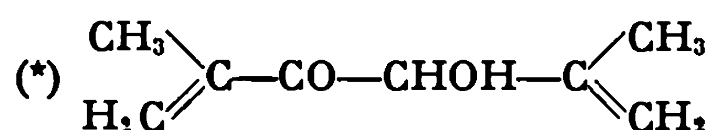
Par ailleurs, la distillation sous 15 mm de mercure de 40 g du même glycol sur 5 g de catalyseur « Engelhard » Pd/$CaCO_3$ à 5 %, le milieu réactionnel étant maintenu à 130°, fournit un mélange de PrCOCOPr : 24 %, PrCOCH=CH—CH_2CH_3 : 3 %, PrCOCHOHCH=CH—CH_3 : 11 %, PrCHOHCOCH=CH.CH_3 : 3 %, le reste étant du glycol initial. La simple ébullition à reflux sous 15 mm de mercure, à 130°, ne conduit pas à une transformation notable (moins de 2 % au total) : il est donc nécessaire d'éliminer les produits de réaction au fur et à mesure de leur formation pour que la transformation s'effectue avec un bon rendement.

Traités dans les mêmes conditions sur Pd/$CaCO_3$ à 5 %, différents glycols RCH=CR′CHOHCHOHCR′=CHR sont transformés de la façon indiquée dans le tableau I.

Tableau I.

	R.	R′.	(a) (%).	Cétones éthyléniques (%).	(b) (%).	(c) (%).
I	H	H	27	18	10	1
II	CH_3	H	24	3	11	3
III	H	CH_3	0,3	2	23 (+4) (*)	1





Les cétones éthyléniques, dans le produit brut de la réaction, constituent un mélange de $RCH{=}CR'CH_2COCHR'CH_2R$ surtout (environ 60 % en moyenne) et de $RCH_2CR'{=}CHCOCHR'CH_2R$. Leur purification par chromatographie en phase gazeuse sur silicone SE 30 conduit par isomérisation uniquement à l'isomère conjugué, sauf dans le cas III où l'on peut récupérer les deux cétones initiales.

La présence d'un substituant méthyle sur un groupement alcool inhibe toute transformation sur la partie en α du groupement alcool tertiaire des glycols. Le tableau II résume les résultats obtenus avec les glycols $RCH{=}CR'CHOH{-}C(OH)(CH_3)CH{=}CH_2$.

TABLEAU II.

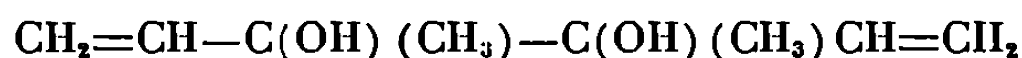
R.	R'.	$RCH_2CHR'COC(OH)(CH_3)CH{=}CH_2$ (%).	$RCH{=}CR'COC(OH)(CH_3)CH{=}CH_2$ (%).
CH_3	H	26	9
H	CH_3	1	3

L'action de KBH_4 sur le cétol $RCH_2CHR'COC(OH)(CH_3)CH{=}CH_2$ permet l'obtention du glycol monoéthylénique



$$RCH_2CHR'CHOHC(OH)(CH_3)CH{=}CH_2.$$

Le glycol bitertiaire



$$CH_2{=}CH{-}C(OH)(CH_3){-}C(OH)(CH_3)CH{=}CH_2$$

reste inaltéré dans les conditions ci-dessus. Il en est de même pour les glycols saturés, même bisecondaires. Ces résultats permettent de mettre en évidence la nécessité d'une double liaison non encombrée en α d'un groupement alcool secondaire pour qu'il y ait possibilité d'isomérisation. Le mécanisme et les détails expérimentaux seront donnés dans une publication ultérieure.

D'autre part, il est à noter que les mêmes glycols subissent des transformations différentes par catalyse homogène sur des complexes de Pd_{II} (3), dépendant des conditions opératoires et du solvant utilisés, à la différence de ce qu'on observe avec les glycols α-aromatiques α-éthyléniques [(1), (4)].

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) Y. L. PASCAL, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 245 et 277.
(2) L. MARTINEAU et J. WIEMANN, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 243.
(3) Y. L. PASCAL, non publié (à paraître).
(4) A. MARBACH et Y. L. PASCAL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 990.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 17 février 1969.)

Note présentée le 3 février 1969, de MM. *Georges le Guillanton* et *Alain Daver*, Étude de la condensation de l'hydrazine sur des dérivés du dicarbométhoxy-3.4 furanne :

Page 646, référence bibliographique ([3]), *au lieu de* L. Mavoungou-Gomes, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1803, *lire* L. Mavoungou-Gomes, M. Lamant et O. Riobe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1803.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique de radicaux cycliques perfluorés.* Note (*) de MM. **Claude Chachaty**, **Alain Forchioni** et **Masaru Shiotani**, présentée par M. Francis Perrin.

L'irradiation γ à 77°K du perfluorocyclohexane et du perfluorométhylcyelohexane donne principalement les radicaux $C_6F_{11}^{\cdot}$ et $C_6F_{10}CF_3^{\cdot}$. Les spectres bien résolus que l'on obtient en cours de réchauffement indiquent le couplage à longue distance des fluors γ et dans le cas de $^{\cdot}C_6F_{10}CF_3$, des mouvements d'inversion du cycle.

Alors que la résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) des radicaux hydrocarbonés s'est considérablement développée depuis une dizaine d'années, relativement peu de travaux ont été consacrés à leurs homologues fluorés. Le couplage hyperfin des fluors diffère de celui des protons en ce qu'ils sont eux-mêmes porteurs d'une densité de spin induite par la délocalisation de l'électron non apparié entre l'orbitale $2p\pi$ du carbone radicalaire et celle d'un fluor [par exemple référence (1)].

En général, l'interprétation des spectres de R. P. E. des radicaux fluorés, piégés en milieu amorphe ou polycristallin, est rendue difficile par l'élargissement des raies dû à l'anisotropie du couplage hyperfin du fluor. Cependant en radiolysant le perfluorocyclohexane (PFCH) et le perfluorométhyleyelohexane (PFMCH) à 77°K, puis en les réchauffant dans un cryostat à température réglable placé dans la cavité du spectromètre R. P. E. (« Varian » V 4502) on obtient les spectres parfaitement « isotropes » des radicaux $C_6F_{11}^{\cdot}$ et $C_6F_{10}CF_3^{\cdot}$ que nous nous sommes proposés d'étudier.

Le radical $CF_2\langle{}^{CF_2-CF_2}_{CF_2-CF_2}\rangle CF^{\cdot}$ a été obtenu par irradiation du PFCH.

Ce composé possède un point de transition au voisinage de 180°K qui est dû à la libération de la rotation des molécules (2). Ce mouvement qui affecte également les radicaux se manifeste dès 140°K par la variation, réversible avec la température, des spectres R. P. E. qui passent progressivement d'une structure anisotrope à une structure isotrope. Cette dernière subsiste seule entre 150 et 180°K (température de disparition des radicaux); elle correspond aux couplages hyperfins d'un fluor α ($a_1 = 70,5$ G), de deux fluors β ($a_2 = 61,25$ G) et de quatre fluors équivalents ($a_3 = 7,2$ G). L'intensité relative 1.3.3.1 des quatre groupes de raies (*fig.* 1) indique qu'il n'y a pas inversion du cycle et donc que a_3 correspond probablement

au couplage des deux autres fluors β, fortuitement égal à celui de deux fluors γ, ce qui est un nouvel exemple de couplage à longue distance dans les radicaux fluorés [*voir* par exemple (3)].

Le radical $CF_2\langle{}^{CF_2-CF_2}_{CF_2-CF_2}\rangle\dot{C}-CF_3$ est formé d'une manière prédominante par irradiation γ à 77°K du PFMCH. Comme dans le cas de $C_6F_{11}^{\cdot}$,

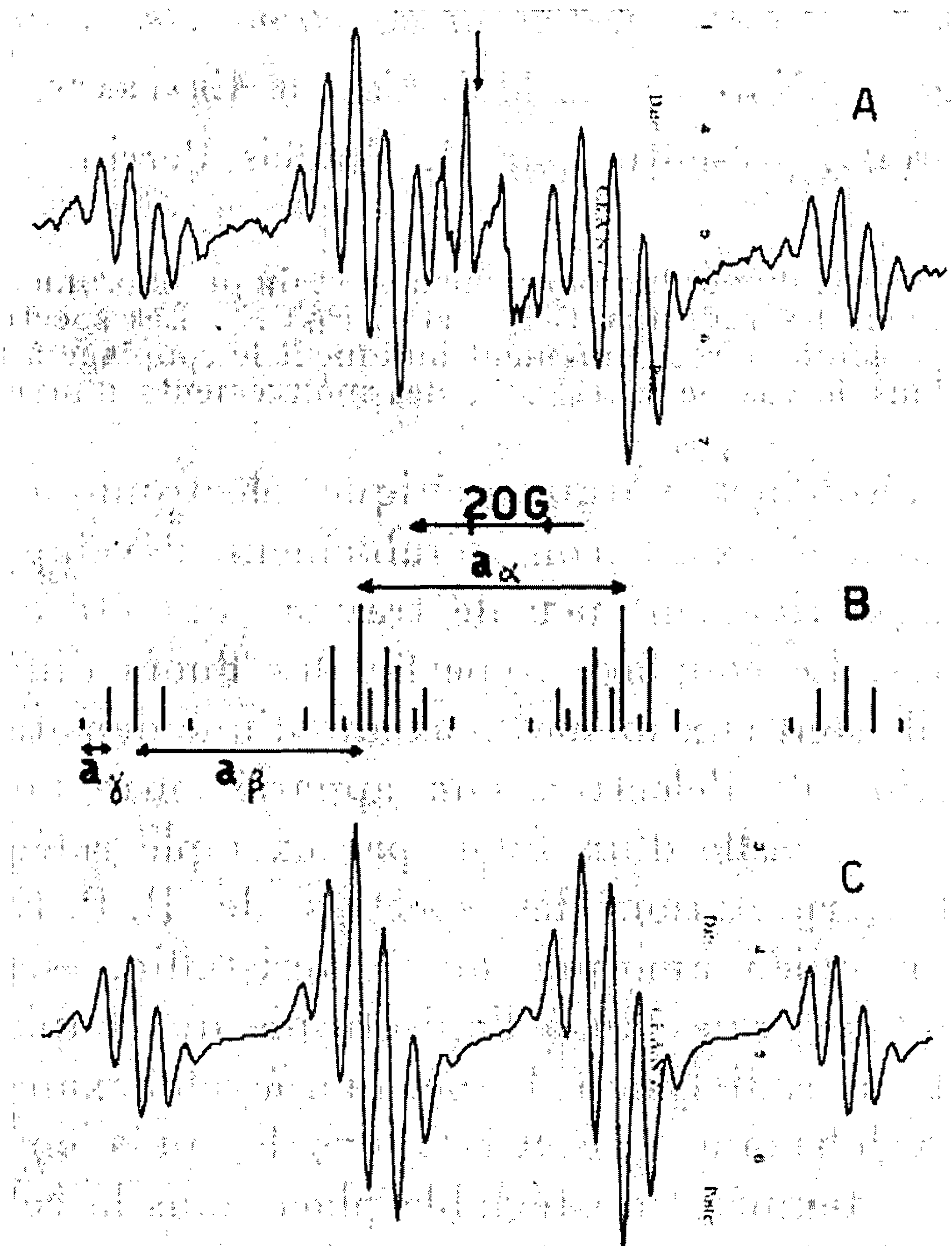


Fig. 1.

A : Spectre de $C_6F_{11}^{\cdot}$ à 160°K. B : Spectre théorique construit avec $a_1 = 70,5$ G, $a_2 = 61$ G, $a_3 = 7$ G. C : Spectre calculé avec $a_1 = 70$ G, $a_2 = 61$ G, $a_3 = 7,2$ G, $\Delta H_{1/2} = 6$ G (lorentziennes). Flèche verticale : $g = 2,0029$. La partie centrale de A indique la présence d'un autre radical non identifié.

l'anisotropie du couplage hyperfin s'atténue au réchauffement. La résolution optimale des spectres est atteinte vers 200°K, alors que les radicaux commencent à se recombiner pour disparaître rapidement à 230°K. Entre 200 et 230°K le spectre de $^{\cdot}C_6F_{10}CF_3$ est un triplet ($a_1 = 61,5$ G) de quartets ($a_2 = 18$ G), de quintets ($a_3 = 2,2$ G). L'intensité relative binômiale des raies des quartets et des quintets indique que a_2 et a_3 correspondent respectivement aux trois fluors de CF_3 en libre rotation et aux quatre fluors γ équivalents (ou à deux fluors β et deux fluors γ). L'inten-

sité relative des composantes du triplet principal, déterminée par double intégration est 1.4.1 (intensité relative apparente 1.3.1 d'après la hauteur des raies) et non 1.2.1 comme cela serait s'il provenait de deux fluors β équivalents. En se référant au travail de Fessenden sur le radical cyclohexyle ([4]) on déduit de cette anomalie que a_1 est la somme des cou-

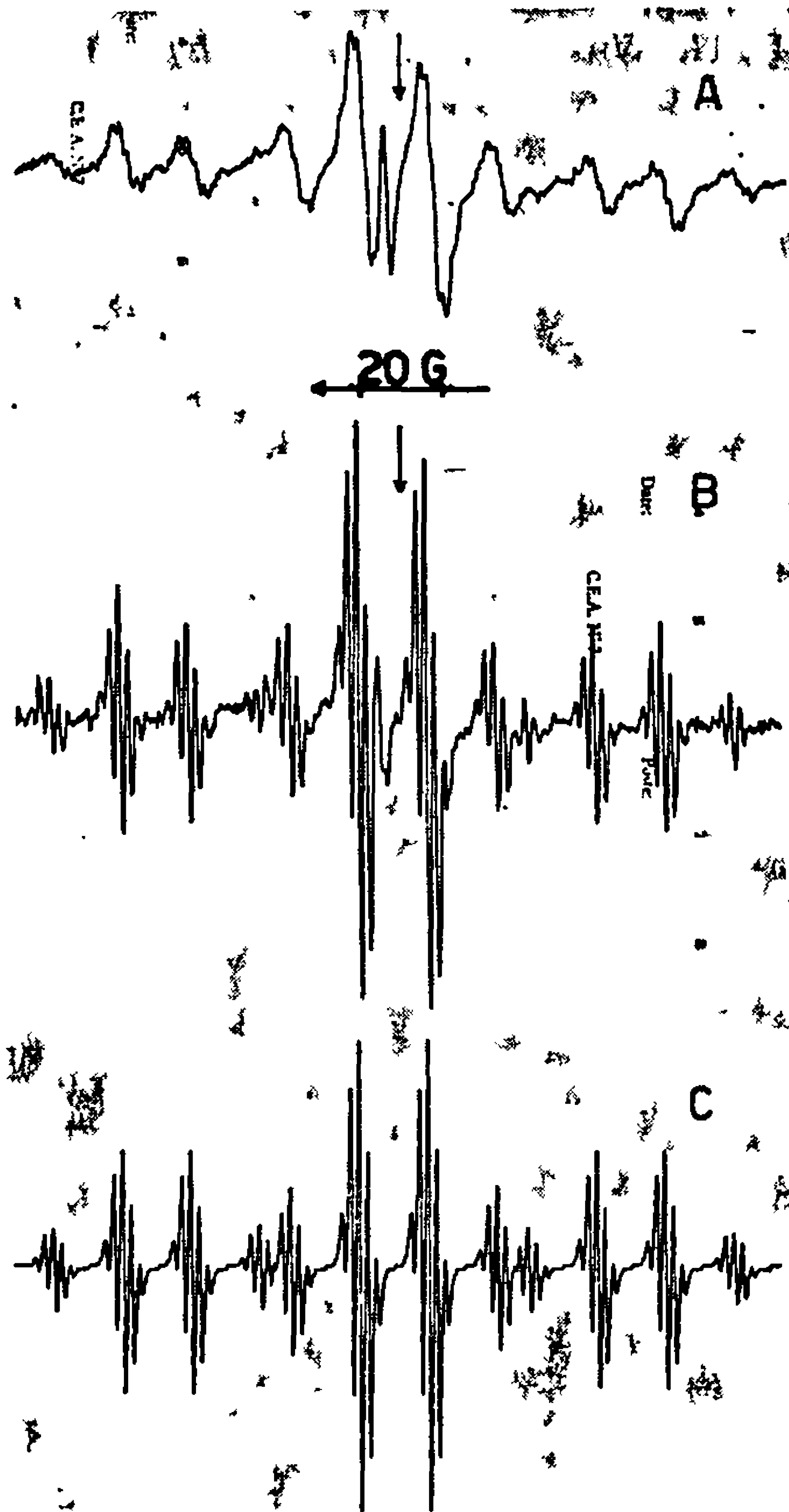


Fig. 2.

Spectres du radical $^{\bullet}C_6F_{10}CF_3$ (T = 230°K). A : Surmodulé pour égaliser la largeur des raies et faire apparaître le rapport 1.4.1 du triplet principal; B : enregistré avec résolution optimale; C : Calculé en ne tenant compte que de deux fluors β avec $a_1 = 62$ G, $a_2 = 18$ G, $a_3 = 2{,}2$ G, $\Delta H_{1/2} = 1{,}2$ G (lorentziennes). Flèche verticale : $g = 2{,}0029$. Le pic au centre du spectre A provient de l'ampoule en silice.

plages de deux fluors β inéquivalents portés par un même carbone, qui échangent leur position par suite de l'inversion du cycle. La sous-structure de quintets résulte donc du couplage équivalent des quatre fluors γ et l'on en déduit que la fréquence d'inversion du cycle est intermédiaire entre $a_3 \simeq 6$ MHz et $1/2\, a_1 \simeq 85$ MHz. Entre 140 et 200°K, la structure des spectres est encore isotrope mais la structure hyperfine due aux fluors γ et à deux fluors β est masquée par l'élargissement des raies.

Le spectre est alors un triplet 1.2.1 ($a'_1 = 59$ G) de quartets 1.3.3.1 ($a_2 = 18$ G). On peut admettre que dans ce domaine de température il n'y a plus inversion du cycle et que le couplage des deux autres fluors β est donc $a_1 - a'_1 = 2{,}5$ G.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) M. T. Rogers et D. H. Whiffen, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2662.
(2) A. Fratiello et D. C. Douglass, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 974.
(3) J. L. Gerlock et E. G. Janzen, *J. Phys. Chem.*, 72, 1964, p. 1833.
(4) S. Ogawa et R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 994.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Service de Chimie physique,
C. E. N. de Saclay,
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrométrie Mössbauer de la nature des liaisons dans les nitrures ternaires de lithium et fer et de calcium et fer.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Motte**, **Roland Streiff** et **Christian Janot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par spectrométrie Mössbauer des nitrures ternaires à caractères ioniques Li_3FeN_2 et $Ca_{21}Fe_3N_{17}$ a permis de mettre en évidence que dans ces composés, les liaisons sont partiellement non ioniques. Il a pu être associé à ce caractère le fait qu'à l'hydrolyse ces nitrures libèrent une partie de leur azote sous forme moléculaire.

L'étude des nitrures ternaires de lithium et d'un métal de transition a montré que dans ces composés, tels Li_7VN_4 ou Li_9CrN_5 [1] le lithium semble stabiliser des liaisons métal-azote de type ionique n'existant pas dans les nitrures simples. Il en est de même dans les nitrures ternaires associant un métal alcalinoterreux et un métal de transition comme $Ba_9Os_3N_{10}$ ou $Sr_{27}Re_5N_{28}$ [2]. Il en est ainsi en particulier pour les ternaires Li_3FeN_2 [3] et $Ca_{21}Fe_3N_{17}$ [4] où le fer se trouve au degré d'oxydation III, alors qu'il n'existe pas de nitrure binaire correspondant.

Nous avons étudié ces deux composés par spectrométrie Mössbauer en vue de déterminer l'état du fer.

Les spectres ont été réalisés sur un appareil à accélération constante à partir d'une source de ^{57}Co diffusé dans une matrice d'acier.

A température ordinaire, le spectre de chacun des nitrures est un doublet (*fig.* 1 et 2). L'asymétrie observée sur le spectre de la phase $Ca_{21}Fe_3N_{17}$ est due à la présence de traces de fer métallique.

L'analyse des spectres donne les résultats suivants :

Tableau I.

	Déplacement isomérique (mm/s).	Effet quadrupolaire (mm/s).
Li_3FeN_2	+0,05 ± 0,03	0,85 ± 0,04
$Ca_{21}Fe_3N_{17}$	—0,40 ± 0,03	0,84 ± 0,04

Pour chacun des deux spectres, la largeur des pics à mi-hauteur correspond à la largeur naturelle (0,43 mm/s) : dans chaque phase il n'existe donc qu'un seul type d'environnement pour les atomes de fer.

D'une façon générale, le diagramme de corrélation [5] (effet quadrupolaire — déplacement isomérique) (*fig.* 3) montre que les deux nitrures ternaires se placent dans un domaine où ont été recensés les composés du fer III (partiellement non-ionique).

1. Le déplacement isomérique est une fonction de la densité de charge 3 *d* et 4 *s*. Le diagramme de Walker [6] reporte pour les configurations électroniques $3d^n\ 4s^x$ la variation du déplacement isomérique mesuré par rapport au fer métallique (*fig.* 4) en fonction de la densité en électron 4 *s* au noyau.

Nous pouvons ainsi décrire l'état du fer dans les nitrures ternaires étudiés. Partant de l'hypothèse où le fer est à l'état d'ion Fe^{3+} à configuration $3d^5$, le déplacement isomérique mesuré montre en fait une densité élevée en électron $4s$:

9 % pour le fer dans Li_3FeN_2;

23 % pour le fer dans $Ca_{21}Fe_3N_{17}$.

Ceci nous amène à admettre que les liaisons entre le fer et l'azote ne sont pas purement ioniques, la contribution en électrons $4s$ correspondant à un caractère partiellement covalent de ces liaisons, cela sans qu'il soit possible d'aller plus avant dans la connaissance de celles-ci, la structure cristalline des composés n'étant pas connue.

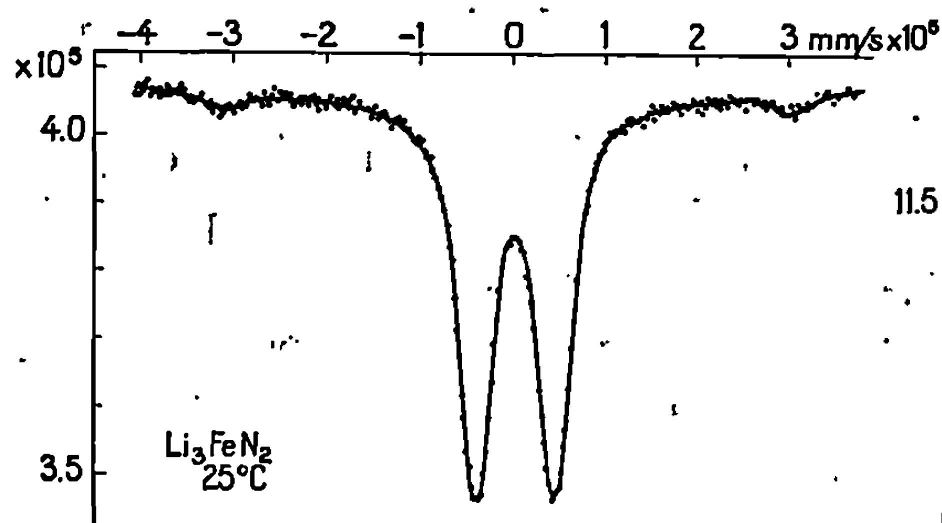


Fig. 1.

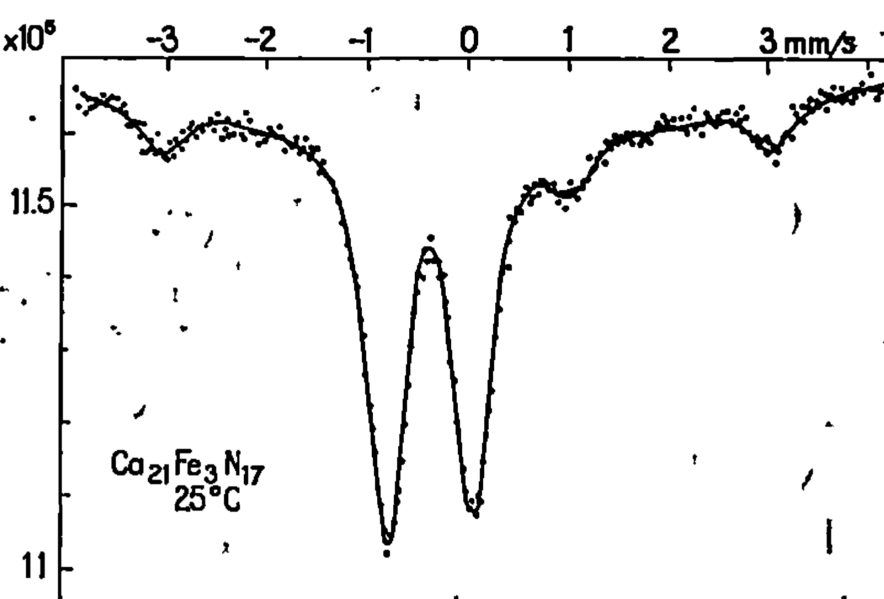


Fig. 2.

2. Les valeurs importantes de l'effet quadrupolaire s'accordent :

— d'une part, avec la faible symétrie des réseaux cristallins qui se traduit par l'existence d'un gradient de champ au niveau des noyaux;

— d'autre part, avec le caractère partiellement covalent, des liaisons fer-azote, introduisant une dissymétrie dans l'environnement électronique du fer.

Nous avons pu associer à ce caractère partiellement covalent des liaisons dans ces nitrures le fait qu'à l'hydrolyse ils libèrent une partie de leur azote sous forme moléculaire. L'hydrolyse se fait à température ambiante avec dégagement d'ammoniac et d'azote moléculaire. Celui-ci a été mis en évidence par analyse chromatographique de la phase gazeuse d'hydrolyse.

Nous appelons azote ammoniacal l'azote déterminé par dosage de Kjeldahl sur le produit d'hydrolyse.

Nous avons trouvé :

92 % d'azote ammoniacal pour Li_3FeN_2;

90 % d'azote ammoniacal pour $Ca_{21}Fe_3N_{17}$.

Pour une comparaison avec le caractère partiellement covalent du fer dans le nitrure, mis en évidence par spectrométrie Mössbauer, il faut ramener la quantité d'azote apparaissant sous forme moléculaire à la quantité d'azote lié au fer dans chaque composé.

TABLEAU II.

	Li_3FeN_2 (Li_3N, FeN) (%).	$Ca_{21}Fe_3N_{17}$ ($7Ca_3N_2$, 3FeN) (%).
N_2/N lié au fer	16	57
Contribution en électron 4 s (×)	9	23

Nous remarquons que la quantité d'azote moléculaire formé à l'hydrolyse varie comme la contribution en électron 4 s dans les liaisons du fer et que

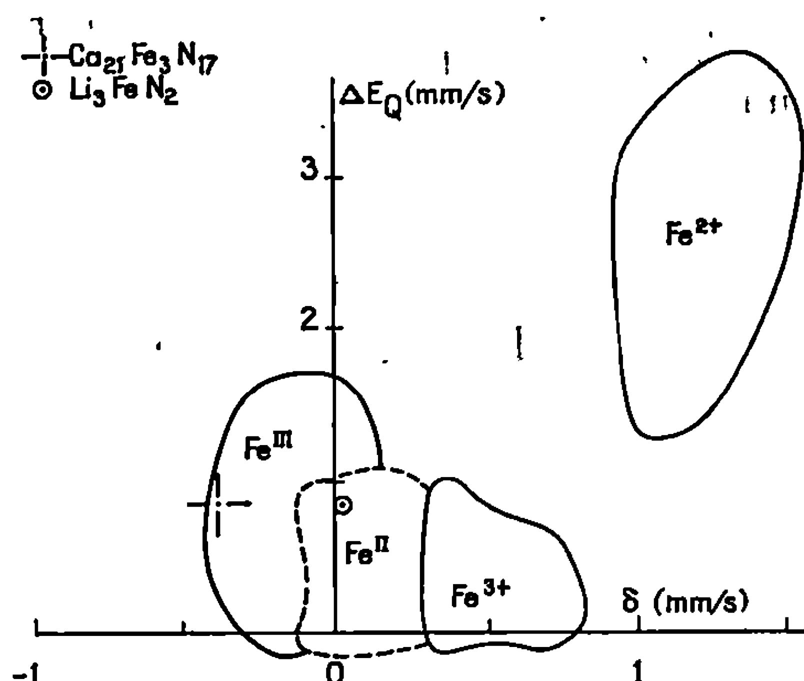


Fig. 3.

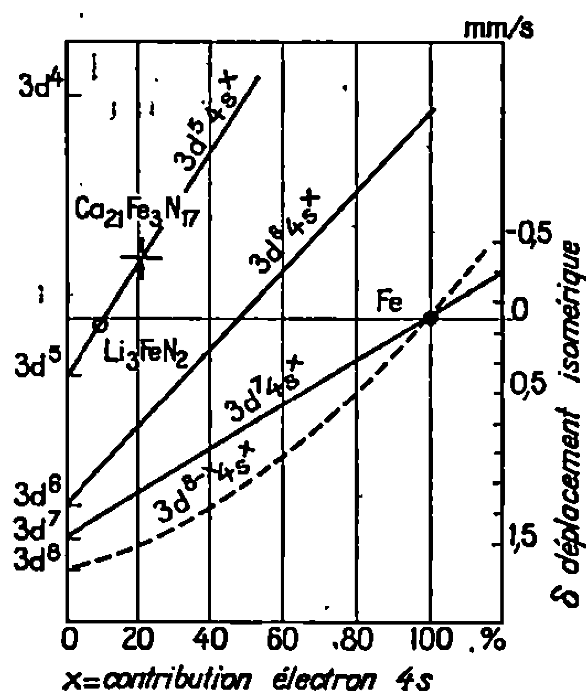


Fig. 4.

ceci traduit bien le caractère partiellement covalent des liaisons dans les nitrures ternaires étudiés.

La formation d'azote moléculaire a été observée au cours de l'hydrolyse de la plupart des nitrures ternaires associant le lithium ou un alcalino-terreux à un autre métal. Ce phénomène est très marqué pour Li_3GaN_2, Li_9CrN_5 (1), $Ba_9Os_3N_{10}$ (2).

L'extension de cette observation à l'ensemble des nitrures ternaires à caractère ionique permet ainsi d'envisager une étude de l'évolution de la nature des liaisons métal-azote dans ces composés.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) R. JUZA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1961, p. 276; 300, 1951, p. 61; 257, 1948, p. 13.
(2) F. K. PATTERSON et R. WARD, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1312.
(3) M. FROMONT, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 447.
(4) J.-P. MOTTE et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1598.
(5) BRADY, WIGLEY et DUNCAN, *Rev. Pure Appl. Chem.* (Australia), 12, 1962, p. 165.
(6) L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM et V. JACCARINO, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 98.

(J.-P. M. et R. S. : *Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle;*
C. J. : *Laboratoire de Physique du Solide, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Luminescences de courte durée des solides transparents vitreux irradiés par un laser déclenché à 6 943 Å.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Marteel, Bernard Vidal** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solides transparents vitreux émettent après leur irradiation par un laser déclenché, une fluorescence de lumière diffusée autour de la fréquence excitatrice. Les caractéristiques cinétiques de cette luminescence sont étudiées.

Introduction. — Dans le cadre d'une étude sur les photoluminescences produites lors de l'irradiation de solides par un laser à rubis déclenché, nous avons observé des émissions lumineuses de durée de vie très courte produites par des milieux vitreux transparents, en particulier la silice de synthèse et le quartz.

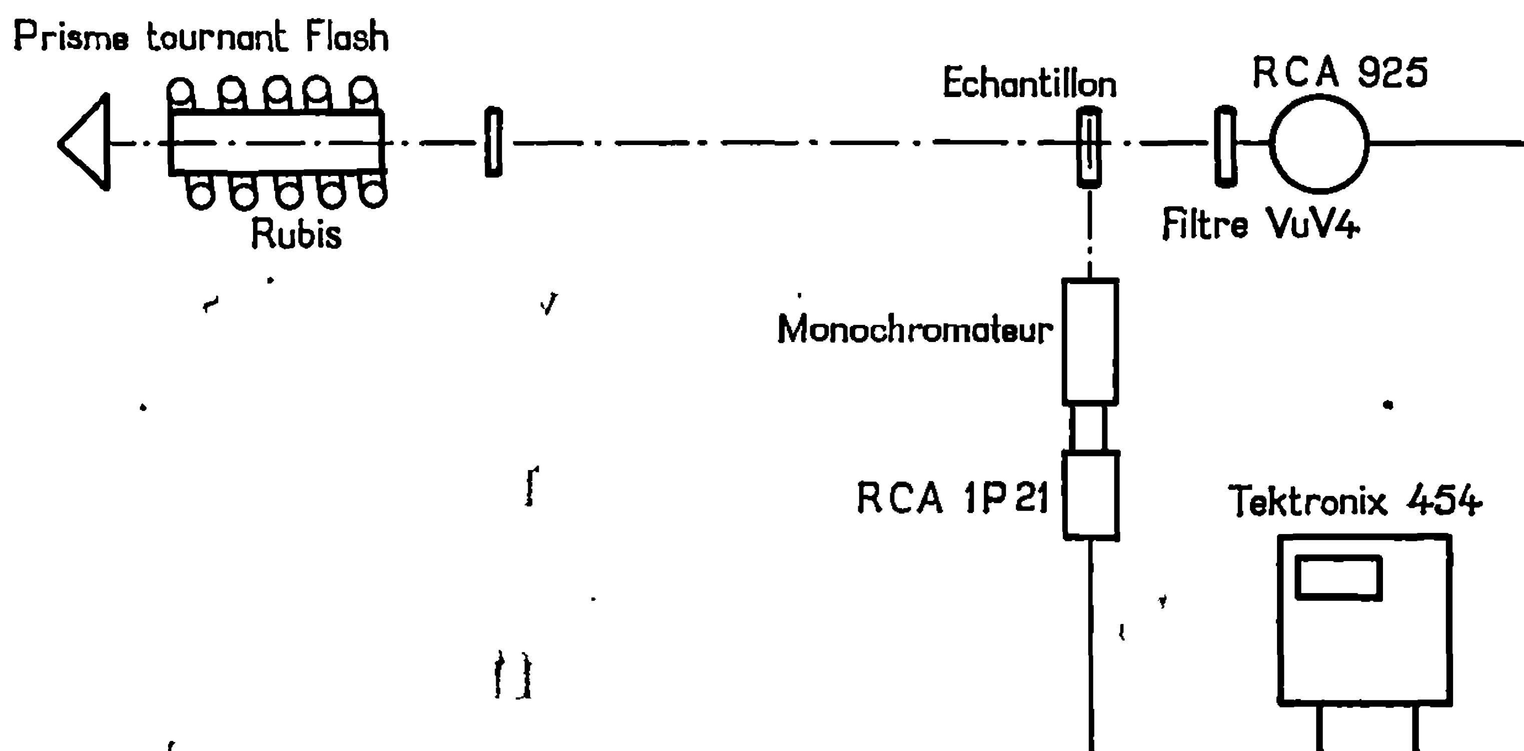


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Dispositif expérimental. — Le laser à rubis fournit une impulsion lumineuse dont l'énergie maximale est de 800 mJ à 6 943 Å et la durée de l'ordre de 20 ns. La figure ci-dessus représente le schéma expérimental. L'émission de l'échantillon est étudiée normalement à la direction du faisceau laser; elle est enregistrée grâce à un monochromateur « Bauch et Lomb » et à un photomultiplicateur « R. C. A. » 1P-21. Le signal transmis est étudié sur un oscilloscope « Tektronix » 454. Ce dernier est déclenché par le signal laser, atténué par un filtre Vu V4 « Sovirel » de 2 mm d'épaisseur et transformé par un phototube « R. C. A. » 925.

Résultats expérimentaux. — Nous nous sommes adressés à plusieurs matériaux transparents : silice de synthèse, quartz « pyrex » verre à vitre

ou « plexiglass » commercial. On observe dans tous les cas un phénomène d'allure identique représenté par la figure 2.

1° Après l'excitation par la raie à 6 943 Å, on observe une émission intense (B) apparaissant après une période d'induction (A) d'une durée de 120 ns en général. La durée de l'émission (B) varie de 140 à 180 ns et son intensité relative dans des proportions de 1 à 10 suivant les matériaux utilisés. A la suite de (B) apparaît une luminescence rémanente (C) d'une durée de vie de 500 à 1200 ns, d'intensité relative beaucoup plus

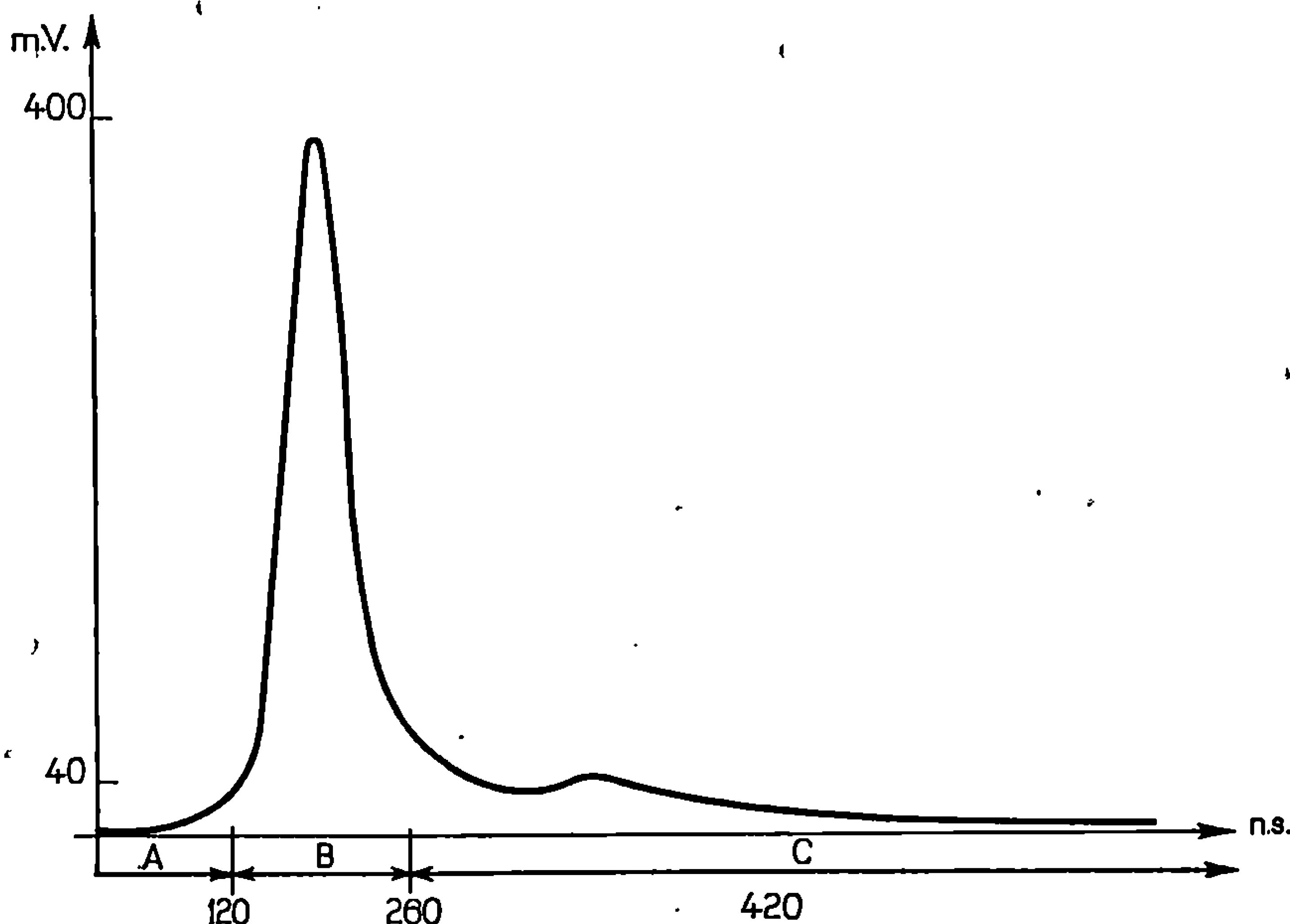


Fig. 2. — Cinétique de fluorescence.

faible que (A) et variant dans des proportions de 1 à 50 avec la substance transparente utilisée.

2° Les émissions sont diffusées dans un domaine de longueur d'onde très large autour de la raie excitatrice. Pour la fluorescence (B) la largeur du domaine spectral varie entre 3 500 et 8 000 Å pour la silice de synthèse et le quartz, de 6 750 à 7 050 Å pour le verre et de 6 450 à 7150 Å pour le « plexiglass ». Le domaine d'émission de la fluorescence (C) suit les mêmes caractéristiques mais plus étroit.

Un échantillon caractéristique de ces résultats est donné sur le tableau.

Interprétation. — Ces observations auraient pu être attribuées, *a priori*, de la manière suivante :

a. La fluorescence (B) serait l'émission du laser observée après une période d'induction (A) due à la constante de temps du système d'analyse.

b. La fluorescence (C) serait dans cette hypothèse due à la fluorescence du rubis ou la luminescence de la lampe à éclair du laser.

Ces hypothèses peuvent être éliminées pour les raisons suivantes :

TABLEAU.

Résultats expérimentaux.

Matériau.	Domaine spectral B.	Domaine spectral C.	Durée de B (ns).	Durée B + C (ns).	I_B (mV).	I_C (mV).
Silice de synthèse......	3 500–8 000	6 700–7 150	180	750	1000	236
Quartz...............	3 500–8 000	6 800–7 250	180	700	900	220
Verre.................	6 750–7 050	6 850–7 000	180	1200	100	6
Plexiglass............	6 450–7 150	6 850–7 050	180	1250	100	25

La constante de temps de notre système d'enregistrement est inférieur à 20 ns; ce qui exclut l'hypothèse (*a*). La largeur du signal du laser observée avec le même système est de l'ordre de 50 ns ([1]). Les hypothèses (*b*) peuvent être éliminées car, d'une part l'aspect du phénomène observé est indépendant de la distance cible-source et, d'autre part, parce que les caractéristiques cinétiques de la fluorescence du rubis et de la lumière émise par la lampe-éclair sont supérieures à la milliseconde.

CONCLUSIONS. — Les fluorescences observées dans le milieu vitreux sont, en général, dues à l'excitation d'un atome, impureté de la substance transparente ([2]) et des caractéristiques d'émission sont fonction de ces centres de luminescence et non de la lumière excitatrice. Il n'en est pas de même dans les expériences décrites ci-dessus. On peut étayer cette hypothèse par le fait que des matériaux de composition totalement différente donnent des fluorescentes analogues et dont les intensités sont d'autant plus importantes que la substance transparente est pure.

Dans ces conditions, on peut attribuer ces phénomènes lumineux à des relaxations ayant pour origine des modifications de structure du milieu vitreux sous l'influence du champ électromagnétique intense émis par le laser. Des expériences sont en cours pour vérifier ce point de vue.

Ce travail a été effectué avec la contribution financière de la D. R. M. E., contrat n° 68.34.388.00.480.75.01.

(*) Séance du 24 février 1969.

([1]) J. P. MARTEEL, *D. E. A.*, Lille, 1968.

([2]) G. E. RINDONE, *Luminescence in the glassy state, Luminescence of organic solids*, Ed. P. Goldberg, Publ. Academic Press, New York, 1966.

(*Laboratoire de Photochimie,*
U. E. R. de Chimie,
Université de Lille,
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chimisorption de la vapeur d'eau sur le chromite de magnésium pulvérulent.* Note (*) de MM. **Bernard Gillot, Michel Moreau** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

La vapeur d'eau se chimisorbe réversiblement sur le chromite de magnésium de grande surface spécifique sous forme de $(H_2O^{+})_{ads}$. La chaleur d'adsorption isostérique est de l'ordre de 34 kcal/mole au degré de recouvrement $\theta = 0,1$. La vitesse du processus lent de la chimisorption suit la loi d'Elovich et varie linéairement avec la pression; la valeur de l'énergie d'activation apparente est de $E = 40$ kcal/mole^{-1}.

Dans une Note précédente [1] nous avions relaté les résultats relatifs à la chimisorption de l'oxygène sur un échantillon de chromite de magnésium dont la surface était stabilisée à 40 m²/g. L'étude de l'évolution de la surface spécifique du chromite de magnésium [2] en fonction des traitements imposés à l'échantillon nous a montré qu'il était possible de l'activer jusqu'à atteindre une surface de 70 m²/g. Sur un tel échantillon, la vapeur d'eau est fortement chimisorbée et il apparaît un domaine de réversibilité au-delà de 340°C. Les courbes isothermes d'adsorption (*fig.* 1)

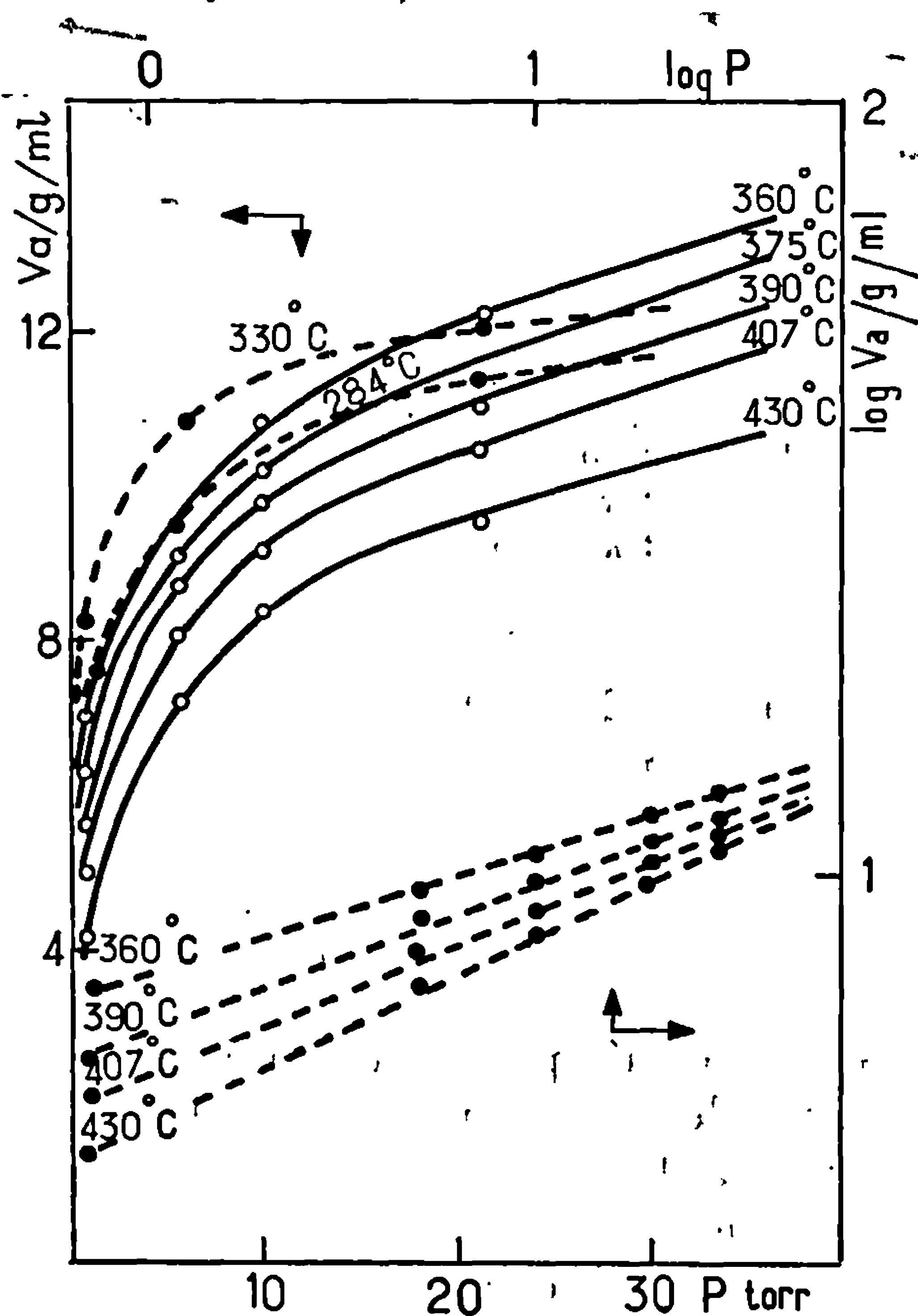


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption de la valeur d'eau sur le chromite de magnésium et transformées log V = f(log P)

sont du type Freundlich et à partir de leurs transformées linéaires dans la représentation de la forme $\log v = f(\log P)$ on trouve un volume équivalent à la monocouche $v_m = 20$ ml/g, soit environ 8.10^{14} sites/cm². La valeur obtenue à partir de la surface occupée par la molécule d'eau à 25°C (11 Å²), est 10.10^{14} sites/cm² en bon accord avec la valeur expérimentale; ceci semble donc indiquer que la molécule d'eau n'est pas dissociée. Les mesures de conductivité effectuées sur le chromite de magnésium en présence de vapeur d'eau confirme ce résultat. On constate en effet dans le même

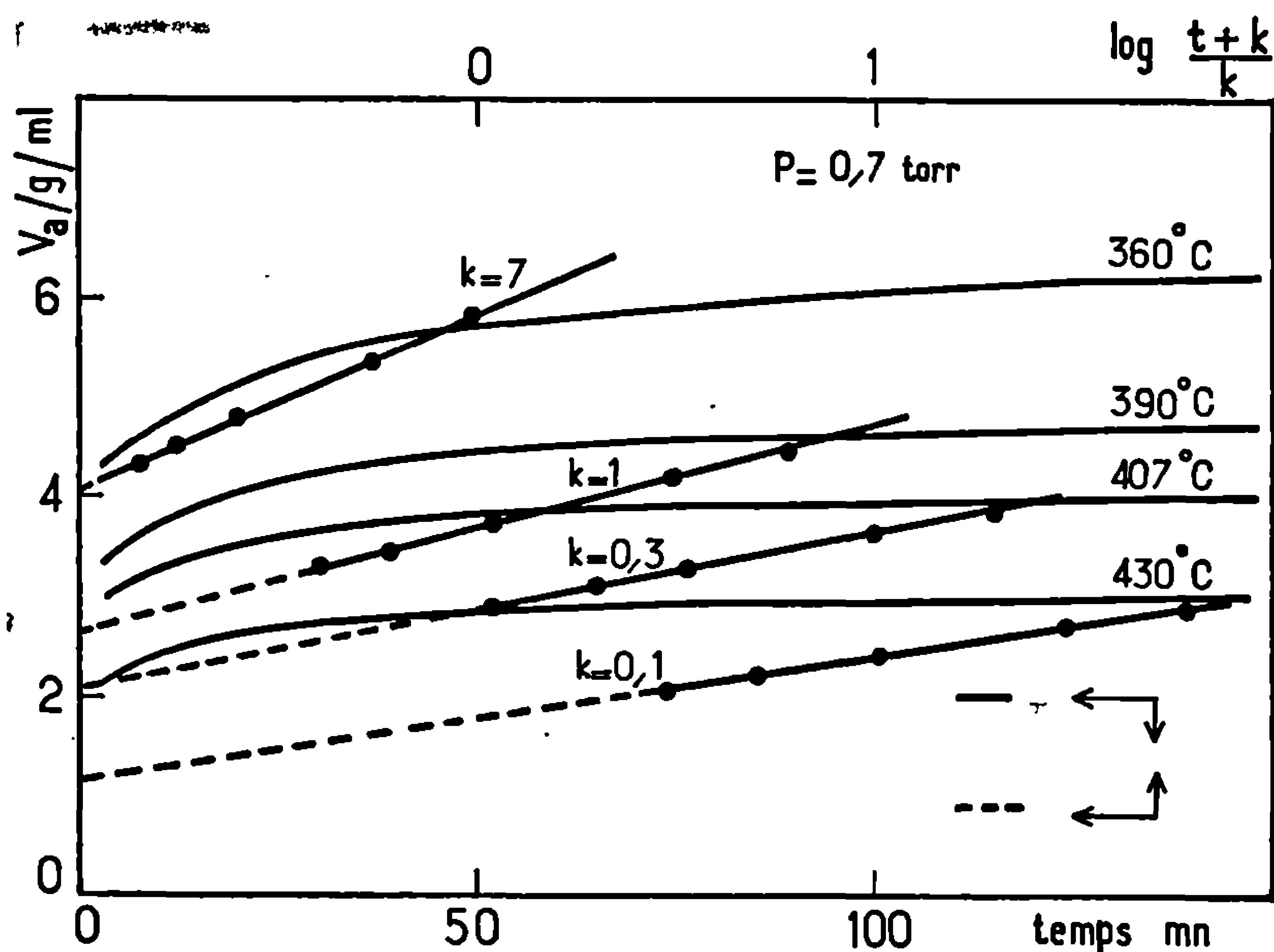


Fig. 2. — Courbes $V_{ads} = f(t)$ et leurs transformées d'Elovich correspondantes à une pression de vapeur d'eau de 0,7 torr :
360°C : $k = 7$; 390°C : $k = 1$;
407°C : $k = 0,3$; 430°C : $k = 0,1$.

domaine de température une diminution de conductivité en fonction de la pression d'autant moins importante que la température est plus élevée, ce qui s'interprète sur un semi-conducteur de type P par un transfert de charges de l'adsorbant à l'adsorbat suivant le schéma



$$H_2O_g + \oplus \rightleftharpoons H_2O^{\oplus}_{ads}$$

Les calculs de la perte d'entropie par adsorption, effectués comme nous l'avons précédemment décrit ([1]) suivant les données de de Boer et Kruyer ([3]), montrent que les molécules d'eau sont encore partiellement localisées à $\theta = 0,2$ et ne constituent un film mobile suivant les deux directions de la surface, qu'aux degrés de recouvrement supérieurs à 0,4.

Une part importante de la vapeur d'eau est adsorbée instantanément, il apparaît ensuite une chimisorption lente pour laquelle la quantité

adsorbée est reliée au temps par l'équation généralisée d'Elovich ([4]) (*fig.* 2) :

$$q = b^{-1} \ln\left(\frac{t+k}{k}\right) + q_0, \tag{1}$$

où

$$k = (a\gamma b)^{-1} \exp[(-\gamma - 1)\, b q_0], \tag{2}$$

q_0 et q sont les quantités adsorbées aux instants $t = 0$ et t; γ est une constante déterminée par analyse graphique généralement entière et

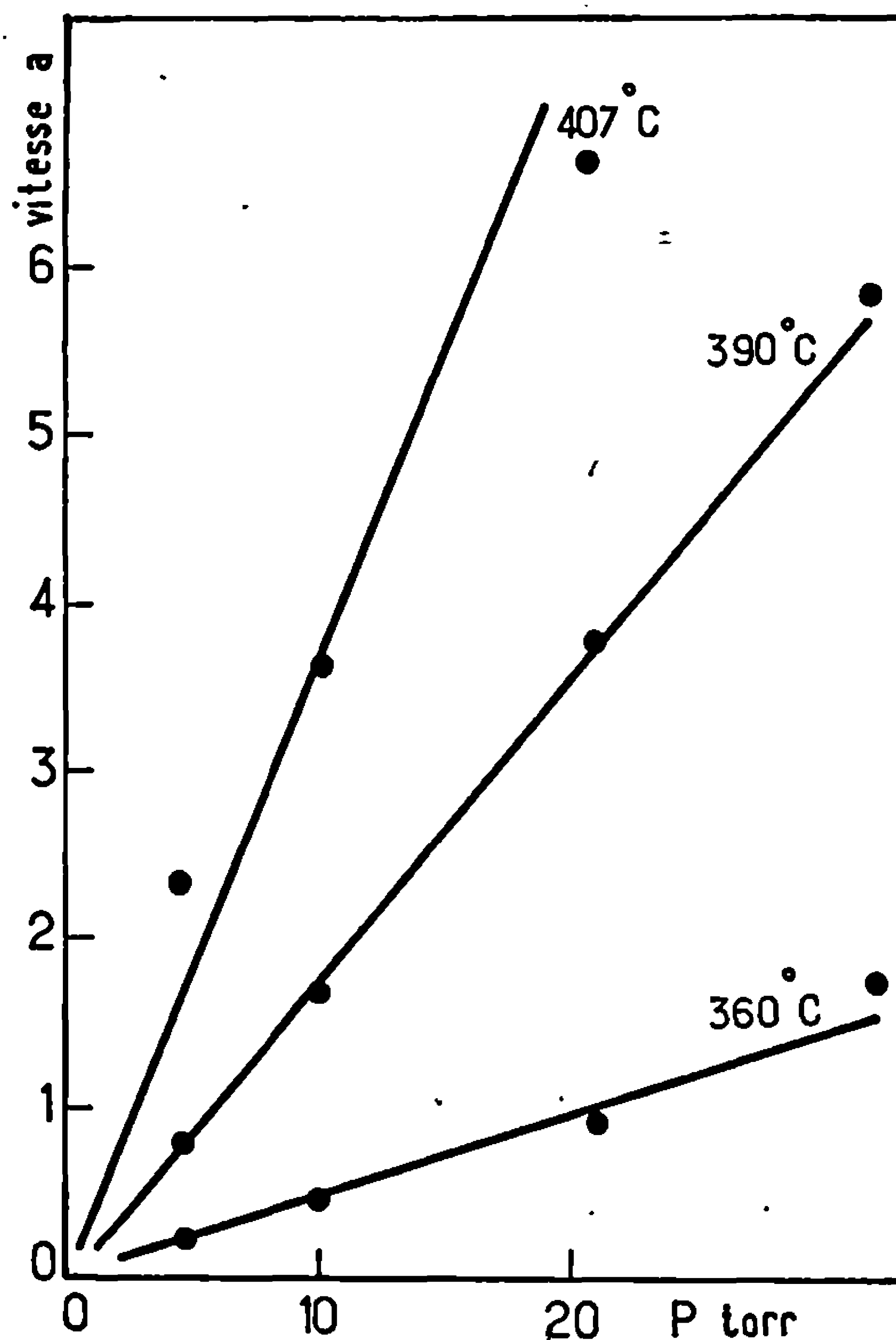


Fig. 3. — Courbes montrant la variation linéaire de la vitesse initiale avec la pression.

comprise entre 0 et 3 (ici $\gamma = 1$); a est la vitesse initiale extrapolée pour une surface nue; b est une constante liée à la nature de la surface; k exprimé par l'équation (2) peut être déterminé, soit par le calcul (5), soit par l'analyse graphique des courbes :

$$q = f\left[\ln\left(\frac{t+k}{k}\right)\right] \quad [(^6), (^7)],$$

soit par une méthode statistique ([4]). L'utilisation des deux premières méthodes a conduit à des valeurs concordantes de la vitesse initiale pour une température et une pression données.

TABLEAU.

T (°K).	θ.	v_m (l/g).	q_{st} (kcal/m).	S_g (u. e.).	S_a (u. e).	S_v (u. e).	S_{exp} (u. e.).
633	0,16	3,2	29	38,32	24,8	5,46	16,72
	0,2	4	26	–	–	5,05	22
	0,4	8	19	–	–	3,34	29
	0,6	12	15	–	–	2,3	31,3
680	0,16	3,2	29	38,7	27,15	5,46	18,7
	0,2	4	26	–	–	5,05	22,5
	0,4	8	19	–	–	3,34	29,7
	0,6	12	15	–	–	2,3	31,7

L'énergie d'activation du processus lent de la chimisorption obtenue en portant log a_Y en fonction de l'inverse de la température absolue, a pour valeur $E_a = 40$ kcal/mole entre 340 et 450°C. D'autre part, à une température donnée, la vitesse initiale dépend de la pression. Dans le domaine $2 < p_{H_2O} < 35$ torr, la vitesse varie linéairement avec la pression (*fig.* 3). En résumé la vapeur d'eau qui intervient comme gaz formé au cours de l'oxydation catalytique des hydrocarbures, est réversiblement chimisorbé sur un échantillon de chromite de magnésium de grand pouvoir adsorbant. La température active cette chimisorption tandis que la désorption instantanée paraît dans le domaine étudié indépendante de la température.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) B. Gillot, M. Moreau et Mme D. Delafosse, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 656.
(2) B. Gillot, M. Moreau et Mme D. Delafosse, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(3) J. H. de Boer, *Proc. Roy. Acad.*, 1952.
(4) J. A. Allen et P. H. Scaife, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 2015-2023.
(5) N. J. Sarmousakis et M. J. D. Low, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 178.
(6) A. T. Williamson et H. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 2168.
(7) D. R. Sickman et H. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 602.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'une interaction eau-lécithine par la méthode de la diffusion brownienne.* Note (*) de MM. **Paul Aussel, Jean-Louis Chanal** et **Roger Marignan**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour mettre en évidence une interaction entre l'eau et la lécithine, le benzène a été utilisé comme milieu de diffusion. Les mesures des coefficients de diffusion de l'eau, d'une part, et de la lécithine d'autre part, mettent en évidence un équilibre entre deux entités cinétiques constituées respectivement par des molécules d'eau libres et des molécules d'eau retenues par la micelle de lécithine.

Des études précédentes [1] sur la diffusion de l'eau dans le système eau-lécithine ont montré qu'il y avait un abaissement important du coefficient de diffusion de l'eau par rapport à sa valeur dans l'eau elle-même et ce, même pour de faibles concentrations en phospholipide.

Les facteurs que l'on peut envisager pour expliquer cet abaissement sont de deux ordres :

— d'abord ceux de nature mécanique dus à la structure particulière de ces suspensions constituées par des amas à structure lamellaire;

— et ensuite, des liaisons entre les molécules d'eau diffusantes et le phospholipide. Ce dernier effet se répercutant certainement peu sur la valeur du coefficient de diffusion de l'eau car il n'affecte qu'un pourcentage très faible de molécules d'eau par rapport à l'eau totale.

Pour mettre en évidence d'une façon plus nette cette interaction entre l'eau et la lécithine nous avons pensé supprimer en grande partie les effets mécaniques en choisissant le benzène comme milieu de diffusion; en effet, les phospholipides donnent, avec le benzène, des suspensions micellaires susceptibles, comme Elworthy [2] l'a montré, de fixer une certaine quantité d'eau.

D'autre part, l'affinité de l'eau pour le benzène est faible, comme le montre d'ailleurs la valeur peu élevée de l'énergie d'activation de diffusion de l'eau dans ce solvant que nous avons mesurée et que nous avons trouvée égale à 1,9 kcal/mole. Étant donné alors la faible quantité d'eau totale présente dans le milieu organique, le pourcentage d'eau retenue au niveau du phospholipide interviendra d'une façon très importante sur le coefficient de diffusion de l'eau dans ce milieu.

Les coefficients de diffusion de l'eau et de la lécithine dans du benzène à plusieurs concentrations en phospholipide ont donc été mesurés. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des tubes capillaires en régime variable et l'eau tritiée et la lécithine ^{14}C comme traceurs radioactifs. Les dosages ont été effectués par la technique de comptage en scintillation liquide.

Toutes les expériences ont été réalisées à une température de 15°C avec du benzène saturé d'eau (0,06 %) dont nous avons chaque fois contrôlé la teneur par la méthode de Karl Fischer.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

TABLEAU I.

Variation du coefficient de diffusion de l'eau dans des suspensions micellaires de lécithine dans le benzène.

Concentration en lécithine (%)...	0	0,02	0,08	0,2	0,5	1,06	2	2,9	5,06	10
$D.10^6$ $cm^2.s^{-1}$...	40,5	41	32,5	22,8	15,4	9,5	6	4,4	3	1,6

TABLEAU II.

Variation des coefficients de diffusion de l'eau et de la lécithine mesurés sur un même échantillon à l'aide du double marquage.

Concentration en lécithine (%).........	0,197	4,3
$D.10^6$ $cm^2.s^{-1}$ (eau)..................	21,2	4,8
$D.10^6$ $cm^2.s^{-1}$ (lécithine)..............	1,24	1,11

On peut noter une diminution progressive et importante du coefficient de diffusion de l'eau lorsque la concentration en lécithine augmente dans le milieu; pour des concentrations en phospholipide relativement importantes, la valeur du coefficient de diffusion de l'eau se rapproche alors de celle du coefficient de diffusion de la micelle de lécithine.

On peut donc penser que pour chaque concentration en matière sèche, il existe un équilibre entre deux entités cinétiques : les molécules d'eau qui diffusent librement avec un coefficient de diffusion de 40.10^{-6} $cm^2.s^{-1}$ et les molécules d'eau retenues par la micelle de lécithine qui diffusent avec elle.

Les mesures de coefficients de diffusion de l'eau et de la lécithine effectuées sur un même échantillon grâce à la technique du double marquage (tableau II) confirment bien de telles hypothèses.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) P. H. ELWORTHY et MC INTOSH, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3448-3452.
(2) R. MARIGNAN, J.-L. CHANAL et P. AUSSEL, *Comptes rendus*, 264, série D, 1967, p. 2063.

(Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, avenue Charles-Flahaut, 34 - Montpellier, Hérault.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'identification des substances formées au cours de la polarisation anodique du nickel.* Note (*) de M[lle] **Renée Calsou** et M. **Michel Froment**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Examen en diffraction électronique par transmission de lames minces de nickel polarisées anodiquement dans des solutions aqueuses concentrées d'acide sulfurique. L'oxyde NiO apparaît dans tout le domaine de polarisation anodique du nickel; on détecte, en outre, la présence de sulfates de nickel de divers degrés d'hydratation, essentiellement dans les domaines d'activité et de transpassivité.

Au cours de la polarisation anodique du nickel dans des solutions aqueuses acides il se forme, à la surface de l'électrode, des couches qui pourraient être à l'origine de la passivation du métal. Les données concernant la nature des substances qui composent ces couches sont peu abondantes.

Des considérations thermodynamiques permettent d'envisager l'apparition de divers oxydes ou hydroxydes suivant la tension anodique et le pH de l'électrolyte [(1), (2)]. Ainsi l'examen en diffraction électronique par réflexion de surfaces de nickel polarisées anodiquement dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique fait souvent apparaître des anneaux dont certains pourraient être attribués à l'oxyde NiO [(3), (4)]. L'analyse de ces publications montre que, d'une part, les diagrammes obtenus ne semblent pas contenir toutes les données nécessaires pour se prononcer avec certitude concernant NiO, d'autre part les réflexions supplémentaires, qui ne correspondent pas à NiO, semblent difficilement attribuables à d'autres oxydes ou hydroxydes de nickel.

Certains auteurs ont supposé que la passivation du nickel dans les solutions d'acide sulfurique pourrait être partiellement provoquée par la formation de sulfates de nickel plus ou moins hydratés (5). Des observations microscopiques au cours de l'électrolyte nous ont déjà permis de mettre en évidence la croissance de microcristaux de $NiSO_4, 6H_2O$ sur des électrodes de nickel maintenues dans les domaines d'activité et de transpassivité (6). Nous montrerons dans cette Note que certaines réflexions apparues sur les diagrammes de diffraction électronique sont dues à la présence de sulfates de nickel de divers degrés d'hydratation.

Nous effectuons des observations par transmission de lames minces de nickel traitées électrolytiquement, ce qui conduit à des diagrammes beaucoup plus riches que ceux provenant d'examens de surfaces par réflexion. Le mode opératoire, déjà utilisé pour l'étude électrochimique de l'activité du fer, a été décrit en détail par ailleurs (7). Il consiste à préparer par dépôt électrolytique des lames minces de nickel qui sont ensuite maintenues à des tensions déterminées grâce à un montage potentiostatique; l'électrolyte est une solution aqueuse 12 N d'acide sulfurique.

TABLEAU I.

Étude de $NiSO_4, H_2O$.
Rappel des données cristallographiques ([8]).
Monoclinique : $a = 6{,}831$ Å; $b = 7{,}591$ Å; $c = 7{,}398$ Å; $\alpha = 116^\circ 59{,}5'$.

		d_{exp}			Observations.	
h k l.	d_{th}.	80 kV.	370 kV.	i_{th}.	80 kV.	370 kV.
0 0 1.......	6,5926	6,39	–	870	mi	Anneaux noyés dans le spot central
0 1 $\bar{1}$.......	4,7489	–	–	69	–	
1 $\bar{1}$ 1.......	4,7279	–	–	336	–	
2 0 $\bar{1}$.......	3,4153	–	–	204	–	
1 1 1.......	3,3341	–	–	159	–	
0 1 2....... / 2 0 $\bar{2}$.......	3,0235	3,029	3,031	353	mi	mi
0 2 2.......	2,4887	2,487	2,473	120	mi	i
2 2 $\bar{2}$.......	2,3639	–	2,361	124	mi	mi
0 0 3.......	2,1975	–	–	58	–	mi
3 1 $\bar{1}$.......	2,1546	2,149	2,151	46	mi	mi
3 1 $\bar{3}$.......	1,9470	–	1,938	56	–	mi
2 0 $\bar{4}$.......	1,8405	–	1,829	54	–	mi
0 3 3.......	1,6591	–	1,652	53	–	mi
4 0 $\bar{3}$.......	1,6495	–	–	54	–	–
4 0 0.......	1,5218	–	1,518	52	–	mi
0 5 1....... / 1 3 3.......	1,4794	–	1,483	52	–	mi
4 0 $\bar{5}$.......	1,3426	–	1,341	49	–	–
2 4 2.......	1,3267	–	–	65	–	f

Dès la fin de l'électrolyse les lames de nickel sont examinées par transmission en microscopie et diffraction électroniques. Pour faciliter l'identification des substances, nous avons effectué le calcul des distances interréticulaires et des intensités d'un certain nombre d'oxydes, hydroxydes et sulfates de nickel.

Dans le domaine de tensions compris entre 0,2 et 0,8 V/E. C. S. où le nickel est passif, nous avons observé des diagrammes de diffraction dont les anneaux correspondent aux distances interréticulaires du nickel et de l'oxyde NiO. La plupart dés lames de nickel maintenues à des tensions correspondant aux domaines d'activité et de transpassivité conduisent à des diagrammes de diffraction plus complexes. On observe, en effet, des anneaux en supplément de ceux qui sont dus au nickel et l'oxyde NiO. Dans aucun cas il n'a été possible d'attribuer ces anneaux aux oxydes et hydroxydes de nickel envisagés plus haut. En revanche, ces anneaux correspondent à un ou plusieurs sulfates de nickel.

Le tableau I, qui concerne $NiSO_4, H_2O$, permet de comparer les valeurs calculées ([8]) des distances interréticulaires d et des intensités i, avec celles relevées expérimentalement sur des diagrammes de diffraction obtenus à des tensions d'accélération des électrons de 80 et 370 kV; les lames

TABLEAU II.

Étude de $NiSO_4$, $7H_2O$.
Rappel des données cristallographiques (9).
Orthorhombique V^4 : $a = 11,86$ Å; $b = 12,08$ Å; $c = 6,81$ Å.

h k l.	d_{th}.	d_{exp}.	i_{th}.	Observations.	
0 2 0...	6,0400	6,0351	112	i (1er anneau) (*)	
0 1 1...	5,9322	–	96	–	
1 0 1...	5,9056	–	106	mi	
1 2 0...	5,3822	5,39	817	mi	halo
2 1 0...	5,3232	–	84	–	halo
1 1 1...	5,3035	5,27	667	–	halo
0 2 1...	4,5187	–	43	–	
2 0 1...	4,4721	–	605	–	
2 2 0...	4,2314	–	228	–	
1 2 1...	4,2226	4,2312	1474	mi (*)	Anneaux confondus
2 1 1...	4,1939	–	1332	–	Anneaux confondus
1 $\bar{3}$ 0...	3,8129	–	80	–	
3 1 0...	3,7572	–	224	–	
0 3 1...	3,4660	–	342	mi (*)	Anneaux confondus
0 0 2...	3,4050	3,406	284	–	Anneaux confondus
1 3 1...	3,3269	–	81	–	
2 3 1...	2,9924	–	87	–	
4 1 0...	2,8795	2,8759	526	mi	

(*) Intensités anormales justifiées dans le texte.

observées avaient été traitées à 0 V/E. C. S. L'accord est satisfaisant entre les données calculées et obtenues expérimentalement. Les diagrammes pris à une tension de 370 kV ne permettent pas de détecter les anneaux correspondant aux distances interréticulaires élevées car ils sont noyés dans le spot central; néanmoins, le pouvoir de pénétration du faisceau étant plus important, on obtient des diagrammes plus riches sur lesquels figurent 10 à 15 anneaux par composé, ce qui facilite une bonne indexation.

Sur le tableau II, nous avons reporté les données (9) concernant $NiSO_4$, $7H_2O$; les données expérimentales proviennent d'un diagramme obtenu au cours de l'observation d'une lame traitée à 1,35 V/E.C.S., la tension d'accélération des électrons étant de 80 kV. On voit que, seuls, apparaissent les anneaux dont les intensités calculées sont les plus élevées.

L'observation de nombreuses lames maintenues dans les domaines d'activité et de transpassivité met en évidence une évolution de la nature des substances formées en fonction de la tension anodique : dans le domaine d'activité, on observe le plus souvent $NiSO_4$, H_2O; par contre, $NiSO_4$, $7H_2O$ se forme dans le domaine de transpassivité et plus particulièrement entre 1,05 et 1,35 V/E. C. S. Remarquons enfin que des diagrammes incomplets correspondant à $NiSO_4$, $6H_2O$ ont été obtenus de manière irrégulière pour des lames maintenues à diverses tensions comprises dans

tout le domaine de polarisation anodique du nickel ; en outre, les diagrammes des autres sulfates présentent des anomalies d'intensité lorsque les anneaux correspondent à des distances interréticulaires voisines de celles de $NiSO_4, 6H_2O$. Il semble raisonnable d'admettre sa présence en couche très mince, donc difficile à déceler, mais qui justifie les perturbations d'intensité observées.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) K. Arnold et K. J. Vetter, *Z. für Electrochem. Ber. Bunsen Phys. Chem.*, 3, 1960, p. 407.
(2) A. Ammar et S. Darwish, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 1541 et 12, 1967, p. 225.
(3) H. G. Feller et J. Ruckert, *Z. Metallkunde*, 58, 1967, p. 635.
(4) L. N. Yagulpolskaya et A. A. Gordonnaya, *Zash. Metallov S. S. S. R.*, 4, 1968, p. 712.
(5) U. Ebersbach, K. Schwabe et K. Ritter, *Electrochimica Acta*, 12, 1967, p. 939.
(6) M. Daguenet, M. Froment et M. Keddam, *J. Microscopie*, 5, 1966, p. 569.
(7) R. Calsou, J. L. Cros, M. Froment et M. Keddam, *J. Microscopie*, 6, 1967, p. 11.
(8) R. Wg. Wyckoff, *Interscience Publishers*, III, p. 554.
(9) R. Wg. Wyckoff, *Interscience Publishers*, III, p. 837.

(*Laboratoire de Physique structurale,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne*
et *Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S.,*
associé à la Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

PHOTOCHIMIE. — *Action photochimique du chlorure de nitrosyle sur les acides hexanoïque, heptanoïque et octanoïque.* Note (*) de MM. **Eugène Barale** et **André Guillemonat**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acides hexanoïque, heptanoïque et octanoïque réagissent très aisément avec le chlorure de nitrosyle. On obtient, après hydrolyse des oximes, des cétoacides et des diacides à même nombre d'atomes de carbone. L'attaque est très fortement orientée vers l'extrémité de la chaîne carbonée à l'opposé de la fonction acide.

A notre connaissance rien n'a été publié sur l'action du chlorure de nitrosyle sur les acide organiques, mis à part un essai infructueux de Deschamp [1] avec l'acide stéarique. Nous avons constaté que les acides hexanoïque, heptanoïque et octanoïque réagissaient très aisément avec le chlorure de nitrosyle, beaucoup mieux que les halogéno-1 alcanes. Les produits de la réaction donnent, après hydrolyse, les cétoacides attendus mais aussi des diacides à même nombre d'atomes de carbone.

Les résultats quantitatifs sont donnés dans le tableau suivant où la position de la fonction cétone est repérée par rapport à la fonction acide qui porte le n° 1.

	Diacide.	Céto-7.	Céto-6.	Céto-5.	Céto-4.	Céto-3.
Hexanoïque......	29,7	–	–	49,5	20,8	Traces
Heptanoïque.....	17,3	–	39,1	36,2	7,4	»
Octanoïque.......	8,3	38,3	36,8	16,6	Traces	0

On constate :

1° Qu'une fonction acide oriente l'attaque vers l'extrémité de la chaîne aliphatique. L'effet est analogue, mais non identique, à celui d'un atome de chlore en bout de chaîne [(1) à (4)].

2° Que le groupe méthyle terminal est attaqué en proportion non négligeable. Ceci est un fait nouveau. Il était admis jusqu'à présent que les groupes méthyles sauf dans le cas particulier du toluène ne réagissaient pas avec le chlorure de nitrosyle, sans qu'on ait pu d'ailleurs en fournir une explication plausible.

Deux questions se posent alors :

1° Pourquoi l'attaque du groupe méthyle conduit-elle à un diacide et non à un aldéhyde acide?

2° Cette attaque du groupe méthyle n'a-t-elle lieu que pour les acides ou est-elle générale?

Nous pouvons proposer deux réponses à la première question. Tout d'abord le mélange d'oximes et d'acide chlorhydrique qui se sépare du milieu réactionnel contient certainement de petites quantités de chlorure

de nitrosyle et sans doute d'oxydes de l'azote. Au cours de l'hydrolyse des oximes il peut donc se former des acides nitreux et nitrique qui oxydent l'aldéhydes en acide. En second lieu on peut supposer que l'aldoxime formée est chlorée par le chlorure de nitrosyle sur le carbone portant la fonction oxime, une telle oxime chlorée fournirait par hydrolyse un acide.

Une réponse à la deuxième question ne peut être donnée que par l'expérience. Or celle-ci semble avoir répondu puisque aucun expérimentateur n'a pu jusqu'à présent mettre en évidence l'attaque d'un groupement méthyle sauf dans le cas rapporté ici des acides organiques. Mais ce résultat négatif provient peut-être uniquement du moyen utilisé pour isoler les oximes. En effet, la méthode généralement employée consiste à commencer par neutraliser avec une base le mélange d'oximes et d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions si une attaque d'un groupement méthyle conduit à un acide ce dernier est éliminé sous forme de sel avec les sels minéraux.

Aussi reprenons-nous les expériences antérieures en opérant de façon à déceler la formation éventuelle d'acides organiques.

Partie expérimentale. — L'appareillage et les méthodes utilisées pour la réaction photochimique sont ceux employés habituellement dans notre laboratoire et qui ont été décrits antérieurement [(3), (4)]. L'oxime est recueillie au bas du réacteur et l'on extrait à la fin de la réaction l'oxime dissoute dans le mélange réactionnel avec de l'acide sulfurique concentré. Les deux fractions sont ensuite hydrolysées suivant le processus connu en présence d'acétone. Après avoir chassé l'excès d'acétone, on neutralise le mélange avec de l'ammoniaque jusqu'à pH 4-5. La phase organique décante et l'on extrait la phase aqueuse avec de l'éther sulfurique, puis on joint les deux fractions. Celles-ci après élimination de l'éther sont estérifiées par le méthanol et le mélange des esters cétoniques est analysé en chromatographie gazeuse.

Les produits de référence ont été synthétisés de diverses manières :

— les méthylcétones par synthèse acétoacétique (5);

— les γ-cétoacides par action des organomagnésiens sur l'anhydride succinique [(6), (7)];

— les δ, ε, ζ-cétoacides par oxydation chromique des cyclohexanols et cyclopentanols tertiaires [(8), (9)], ainsi que par monoestérification des diacides linéaires suivie d'une réaction d'organozinciques sur les chlorures d'acides-esters correspondants [(10), (11)].

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) A. Deschamp, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1966.

(2) A. Deschamp, P. Baumgartner et C. Roux-Guerraz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4514.

(3) A. Mouillac, *Thèse d'Université*, Marseille, 1967.

(4) E. Alves, *Diplôme d'Études supérieures*, Marseille, 1968.

(5) *Organic Synthèses*, 1, p. 351.

([6]) M. H. Fournier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, 1904, p. 483.
([7]) M. H. Fournier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 19, 1910, p. 836.
([8]) A. K. Schneider et M. A. Spielman, *J. Biol. Chem.*, 142, 1942, p. 345-354.
([9]) L. F. Fieser et J. Szmuszkovicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3352.
([10]) E. E. Blaise, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1899, p. 641 et 715.
([11]) E. E. Blaise, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1910, p. 215 et 410.

(*Département de Chimie Organique,*
Faculté des Sciences,
13-*Marseille-Saint-Jérômc,* 13e,
Bouches-du-Rhône.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mécanismes de durcissement par précipitation dans un alliage ferritique au chrome contenant du silicium et du titane.* Note (*) de MM. **Henri Michel** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Trempé à l'eau depuis 1300°C, cet alliage subit, au cours du revenu à 600°C, une évolution complexe avec formation de zones de Guinier-Preston, croissance, puis coalescence d'un précipité cohérent de type Fe_3Si ordonné qui se redissout pour laisser la place à un précipité isomorphe de Fe_2Ti qui, contrairement au premier, apparaît préférentiellement sur les défauts du réseau.

Les alliages sont élaborés au four à arc sous atmosphère d'argon à partir de titane à 99,99 %, de fer électrolytique à 99,99 %, de silicium à 99,9 % et de chrome à 99,9 %. Ils sont homogénéisés par un chauffage sous vide de 48 h à 1340°C. Trempé à l'eau depuis 1300°C, l'alliage à 16 at % Cr, 2 at % Ti et 6 at % Si est en phase ferritique métastable; sa dureté Vickers est de 250 kg/mm². Un revenu à 600°C provoque un durcissement rapide et important suivi d'un adoucissement qui devient très sensible au bout de 3 h. Le tableau ci-dessous rend compte de cette évolution.

Durée de revenu.........	0 mn	10 mn	1 h 30 mn	500 h	2 000 h
Dureté Vickers..........	250	340	600	350	270

La structure des alliages est étudiée par microscopie électronique sur lames minces et par microdiffraction des électrons.

Des zones de Guinier-Preston apparaissent dès les premières minutes du revenu à 600° C. Leur contraste s'accroît progressivement et des inversions

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Alliage trempé depuis 1300°C puis revenu à 600°C pendant 10 mn. Cet alliage a subi une déformation permanente de 1 % par traction. On remarque l'existence de paires et même de doubles paires de dislocations de surstructure. Les zones de Guinier-Preston sphériques sont assez peu contrastées. Tension : 100 kV.

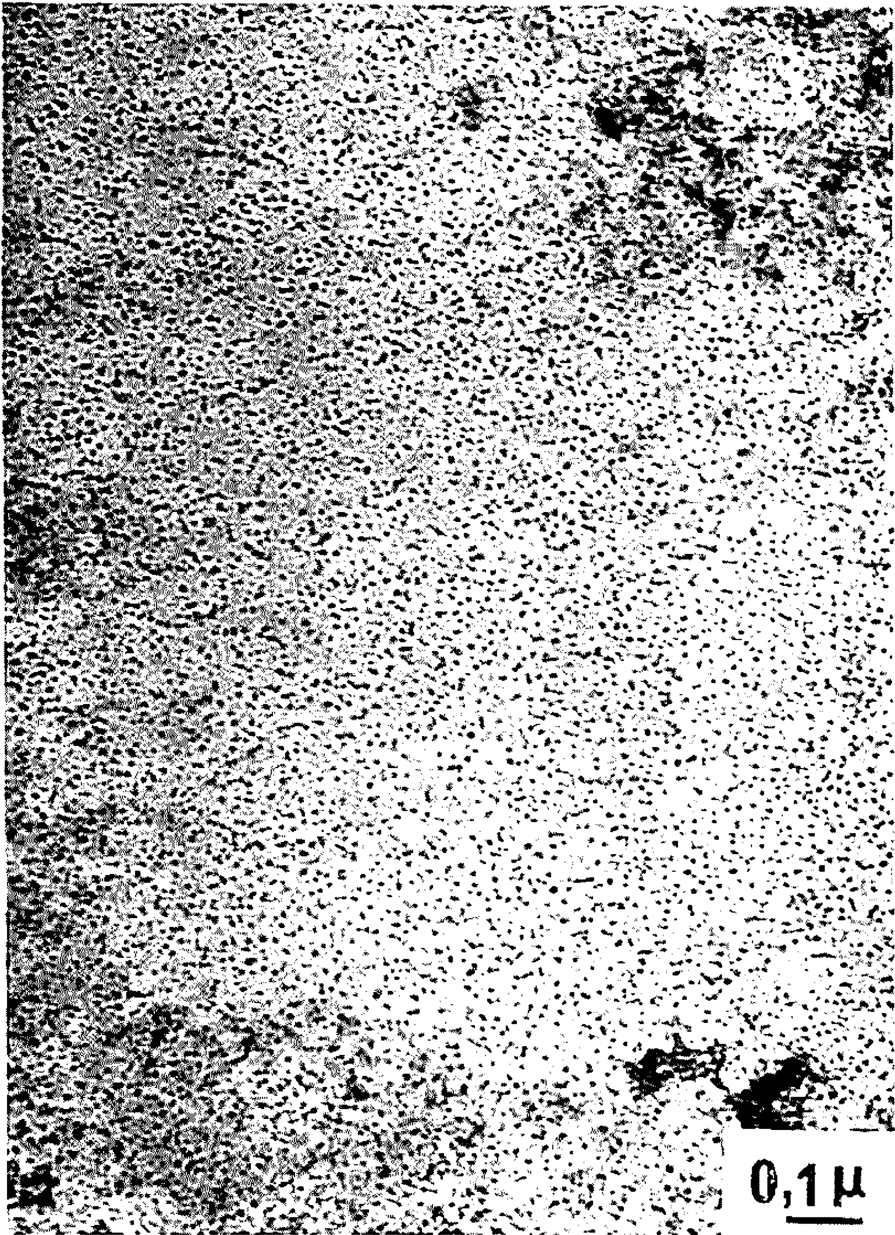
Fig. 2. — Précipités sphériques de la phase isomorphe de Fe_3Si obtenus après un revenu de 4 h à 600°C. Le diamètre moyen des sphères est de 90 Å. Lame mince. Tension : 100 kV.

Fig. 3. — Diagramme de microdiffraction des électrons obtenu à 100 kV sur une lame mince. Les taches fines sont les taches de surstructure du précipité cubique à faces centrées isomorphe de Fe_3Si et cohérent avec la matrice. Les taches intenses sont la superposition des réflexions de la matrice cubique centrée et des réflexions fondamentales du précipité.

Fig. 4. — Micrographie d'une lame mince de l'alliage revenu pendant 1100 h à 600°C. Les précipités sphériques ont un diamètre moyen d'environ 800 Å. Il n'y a pas de champ de contraintes important autour des précipités ni de dislocations à l'interface matrice précipité.

1

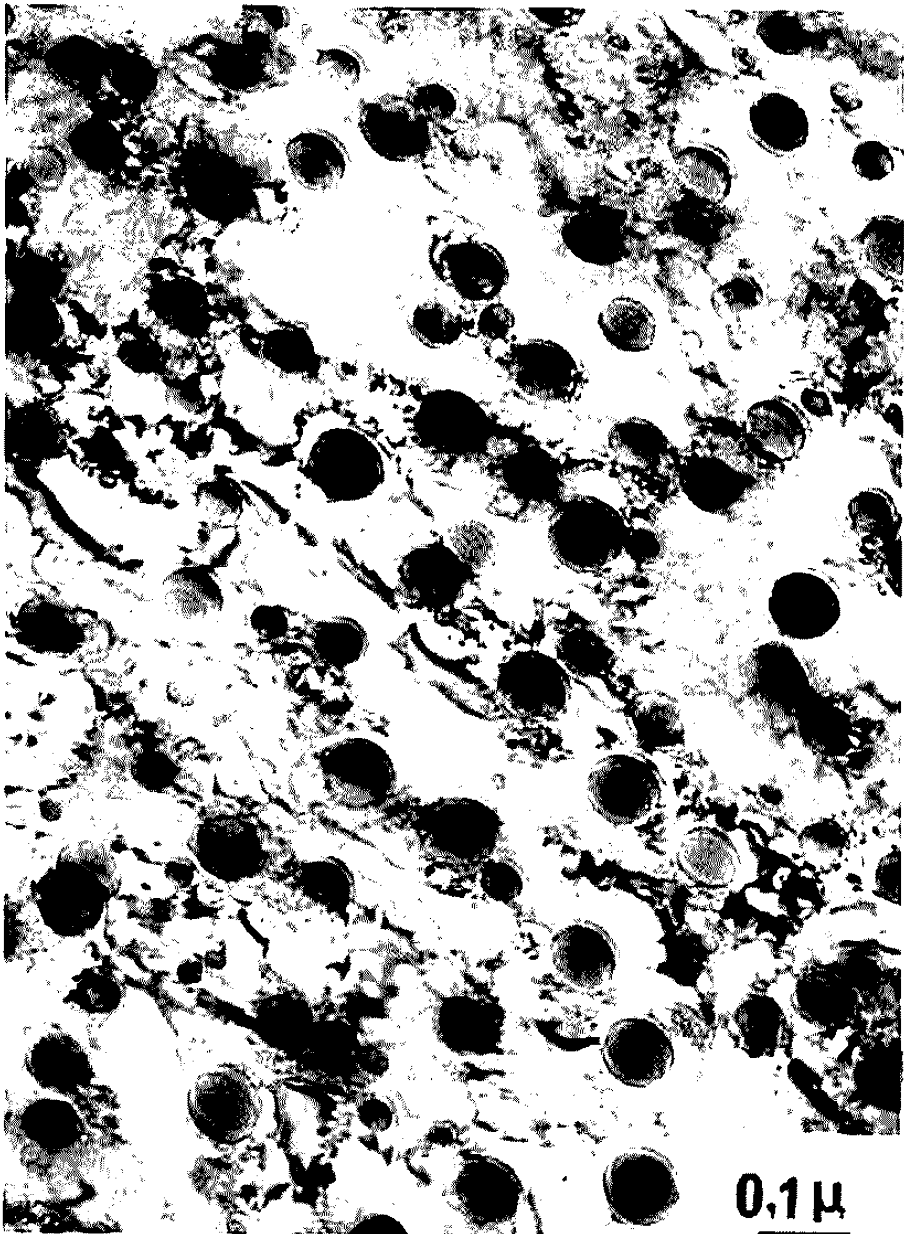




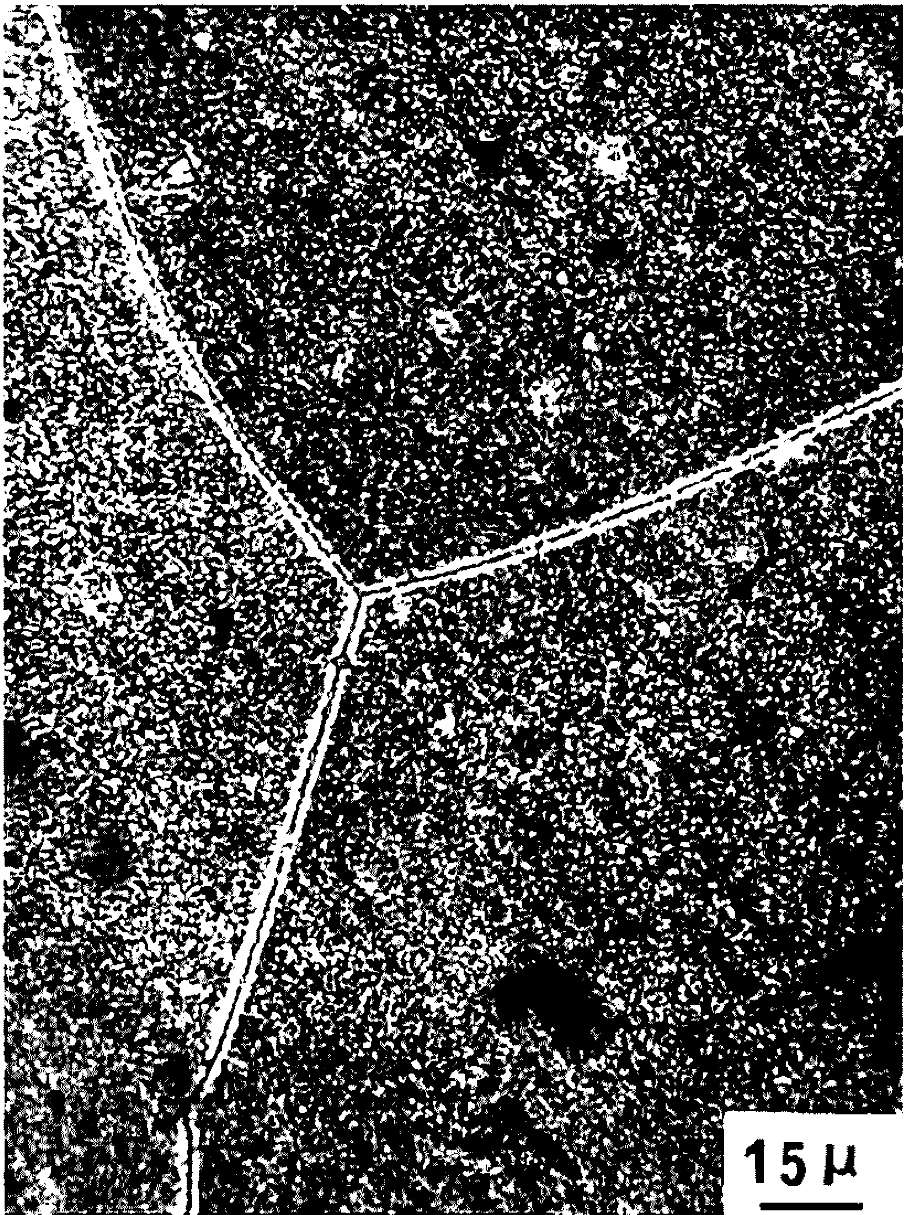
2

3





4

5



6

7




Planche II.

Fig. 5. — Micrographie optique de l'alliage revenu pendant 1100 h à 600°C. On remarque, au voisinage des joints de grains, une zone dénudée en précipités alors qu'une phase isomorphe de Fe_2Ti est apparue sur ces joints de grains. De petites zones identiques entourant un précipité Fe_2Ti apparaissent à l'intérieur des grains.

Fig. 6. — Diagramme de diffraction à 100 kV de la phase isomorphe de Fe_2Ti. La précipitation sous forme de très fines aiguilles est particulièrement bien démontrée par ce diagramme car les rangées du réseau réciproque sont devenues des lignes pratiquement continues.

Fig. 7. — Micrographie sur lame mince à 100 kV d'un ensemble d'aiguilles de la phase du type Fe_2Ti partiellement coalescé en une fine plaquette.

Fig. 8. — Diagramme de microdiffraction d'une plaquette de la phase du type Fe_2Ti de groupe spatial P $6_3/mmc$ en relation d'orientation $\begin{bmatrix} [0001]_{Fe_2Ti} // [110]_{matrice} \\ (11\bar{2}0)_{Fe_2Ti} // (1\bar{1}0)_{matrice} \end{bmatrix}$ avec la matrice ferritique.

de contraste, dues à la différence entre leur facteur de structure et celui de la matrice, apparaissent au passage des franges d'égale épaisseur. Sur les diagrammes de diffraction, on observe des réflexions supplémentaires très diffuses et de très faible intensité qui se trouvent en position de réflexion de surstructure. Après une déformation par traction qui produit un allongement permanent de 1 % apparaissent des paires ou même des doubles paires de dislocations de surstructure (*fig.* 1). Nous avons montré, en faisant des images dont le contraste est provoqué successivement par la réflexion (hkl), puis la réflexion ($\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}$) que les deux dislocations formant une paire ont le même vecteur de Burgers. Nous sommes même parvenus à révéler les parois antiphases situées entre les deux dislocations de la même paire. Les zones de Guinier-Preston sont donc très fortement ordonnées à courte distance.

Après 20 mn de revenu, les zones sont devenues un véritable précipité de forme sphérique dont l'interface avec la matrice est extrêmement net (*fig.* 2, *pl.* I). Les clichés de microdiffraction de ce précipité montrent qu'il a une structure de groupe spatial Fm 3 m appartenant au type DO_3 du Strukturbericht (Fe_3Si). Le paramètre cristallin de cette phase est double de celui de la matrice (*fig.* 3, *pl.* I).

Les réflexions fondamentales telles que $h + k + l = m$ de 4 sont effectivement beaucoup plus intenses que les réflexions de surstructure telles que $h + k + l \neq m$ de 4.

Un précipité sphérique analogue à déjà été observé dans un alliage ternaire Fe-Ti-Si [1] mais aucune structure cristallographique précise n'a été proposée.

Ce précipité cohérent avec la matrice coalesce très fortement : le diamètre des particules sphériques de 30 Å seulement après un revenu de 20 mn passe à 1000 Å environ au bout de 1100 h de revenu. L'absence du contraste

« en ailes de papillon » prouve que le champ de contraintes est relativement faible (*fig.* 4, *pl.* I). Cependant l'existence de franges de déplacement observables seulement à très fort grandissement indique que la cohérence entre la matrice et le précipité n'est pas absolument parfaite.

Si l'on poursuit le revenu au-delà de 2000 h le précipité de type Fe_3Si se redissout, d'abord au voisinage des joints de grains (*fig.* 5, *pl.* II) et, simultanément, une phase isomorphe de Fe_2Ti précipite sur les défauts de la matrice sous la forme de très fines aiguilles identifiables par microdiffraction (*fig.* 6, *pl.* II); ces aiguilles coalescent ensuite en minces plaquettes.

Cette phase est en relation d'orientation avec la matrice, la relation la plus fréquente est

$$(11\bar{2}0)_{Fe_2Ti} // (\bar{1}\bar{1}0_{\alpha}),$$
$$[0001]_{Fe_2Ti} // [110]_{\alpha}.$$

Cette dernière relation en directions d'axes se retrouve dans toutes les autres orientations observées (*fig.* 7 et 8, *pl.* II).

Nous ne sommes pas encore parvenus à déterminer la composition exacte de la phase de type Fe_3Si. Nous avons trouvé, en quantité appréciable, du silicium dans la phase de type Fe_2Ti.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) J. P. HENON, C. WACHE et J. MANENC, *Mém. scient. Rev. Métallurg.*, 63, n° 2, 1966, p. 99-108.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26. Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle et *Département de Physique de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, 78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)*

THERMOCINÉTIQUE APPLIQUÉE. — *Sur l'existence d'un mode particulier de vaporisation lors de la trempe d'une éprouvette métallique dans une solution aqueuse de chlorure de sodium.* Note (*) de MM. **François Moreaux** et **Gérard Beck**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de la trempe d'une éprouvette métallique dans une solution aqueuse bouillante de chlorure de sodium à partir d'une température supérieure à 600°C, on observe un mode de vaporisation qui, en température et en coefficient de passage de la chaleur, est intermédiaire entre la caléfaction et l'ébullition. La précipitation du sel sur la paroi de l'éprouvette est responsable de ce phénomène.

Nous nous sommes attachés à expliquer le phénomène dit « effet de sel » décrit par un certain nombre d'auteurs [(1) à (4)] : la dissolution dans l'eau d'un sel minéral non décomposable augmente, de façon parfois considérable, la vitesse de refroidissement par trempe. Nous avons utilisé une éprouvette en nickel d'environ 66 g, présentant la forme d'un tronc de cône terminé, à ses deux extrémités, par deux calottes quasi sphériques (*fig.* 1*a*). Cette forme particulière réalise une isothermie pariétale presque parfaite pendant tout le refroidissement.

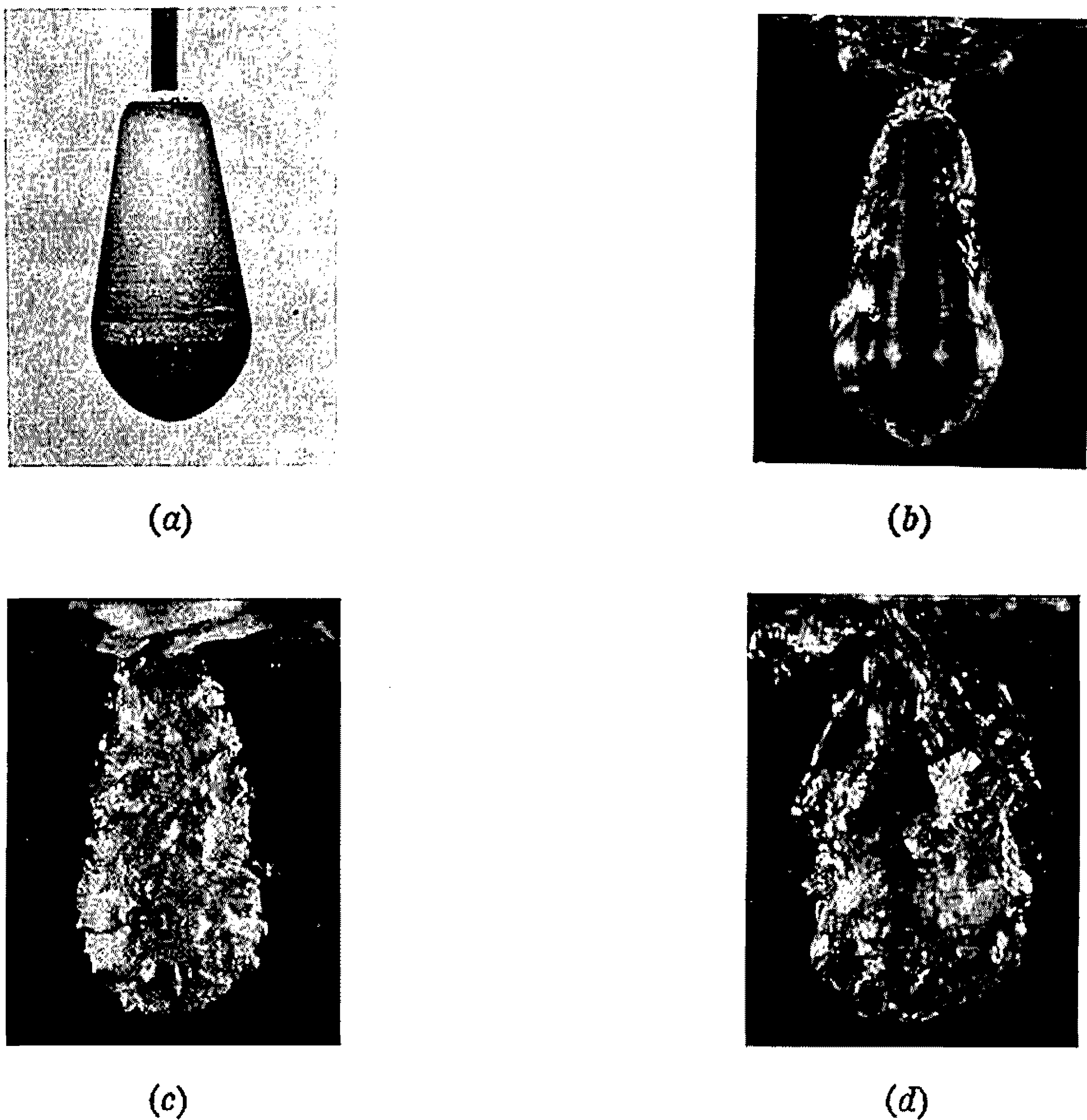
Les courbes (1) et (2) de la figure 2 permettent de comparer les lois de refroidissement au centre du cercle de contact entre le plan de base du tronc de cône et la calotte sphérique inférieure au cours de la trempe dans l'eau pure à l'ébullition (courbe 1) et dans une solution à 10 % de NaCl, également à l'ébullition.

On voit immédiatement que ni le régime de caléfaction ni le régime de convection naturelle ne sont modifiés par la présence de sel. Par contre, le passage de la caléfaction à l'ébullition s'effectue dans un intervalle de température beaucoup plus grand dans le cas de la solution saline (courbe 2, *fig.* 2). Les photographies de la figure 1 permettent d'analyser les phénomènes qui se produisent au cours de ce passage.

En l'absence de sel, on passe brutalement de la caléfaction (*fig.* 1*b*) à l'ébullition (*fig.* 1*d*). La présence de sel provoque l'apparition de l'état intermédiaire représenté sur la figure 1*c*. Cet état, qui ressemble à une ébullition, persiste pendant environ 10 s. L'éprouvette est alors recouverte par une pellicule fine et très adhérente de sel que l'on peut conserver en retirant rapidement l'éprouvette du bain de trempe (*fig.* 1*a*). Si l'on trempe dans de l'eau pure maintenue à l'ébullition l'éprouvette ainsi recouverte, on obtient la courbe de refroidissement (3) de la figure 2 qui s'écarte plus tôt de la courbe (1) parce que la couche de sel est préformée. Dans le cas de la courbe (2) elle se forme au cours du refroidissement. On peut repré-

senter schématiquement les phénomènes en se référant à une courbe Log $\Phi/s = f(\text{Log}\,\Delta\theta)$ de type Nukiyama [5], valable en régime non permanent (*fig.* 3).

Entre la caléfaction représentée par le segment EF et l'ébullition représentée par l'arc de courbe AB vient s'insérer un nouveau mode de vapori-



(*a*) (*b*)

(*c*) (*d*)

Fig. 1. — Clichés représentant l'éprouvette :

(*a*) Enrobée de sel par retrait du bain de trempe pendant le régime d'ébullition larvée.

Puis au cours de son refroidissement :

(*b*) pendant le régime de caléfaction;

(*c*) pendant le régime d'ébullition larvée;

(*d*) pendant le régime d'ébullition nucléée.

sation de brève durée représenté par le segment CD dont la pente est intermédiaire entre celles de EF et de la tangente en B à AB. En pratique, la pente de CD est environ deux fois plus élevée que celle de EF comme le montrent les déterminations approximatives des coefficients h de passage de la chaleur, à l'aide de la courbe (2), en régime de caléfaction et dans ce régime intermédiaire.

L'état représenté par la figure 1*c* apparaît donc comme un nouveau mode de vaporisation en régime non permanent qui est intermédiaire

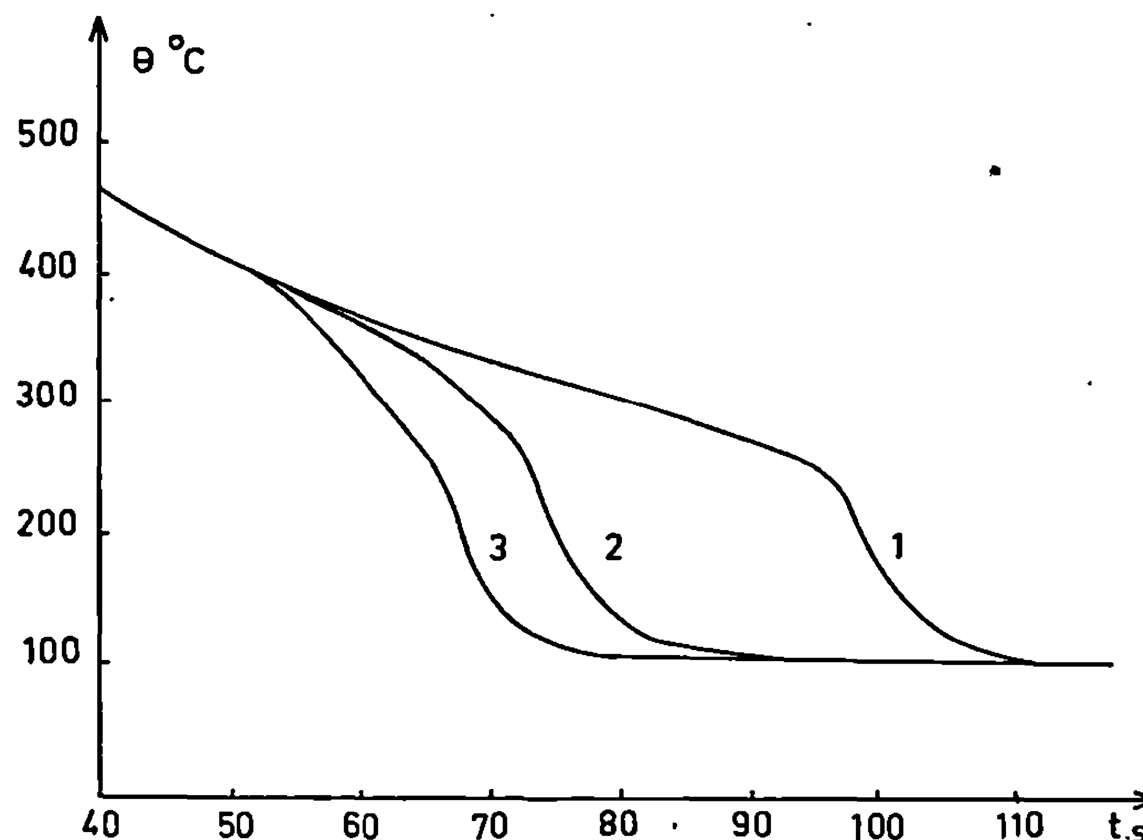


Fig. 2. — Courbes des variations, en fonction du temps, de la température au centre du plus grand cercle de l'éprouvette en nickel trempée depuis 700°C dans :

(1) l'eau pure portée à l'ébullition;

(2) une solution aqueuse à 10 % de NaCl portée à l'ébullition;

(3) l'eau pure portée à l'ébullition, l'éprouvette étant enrobée de NaCl.

La loi de refroidissement entre 700 et 460°C n'a pas été transcrite.

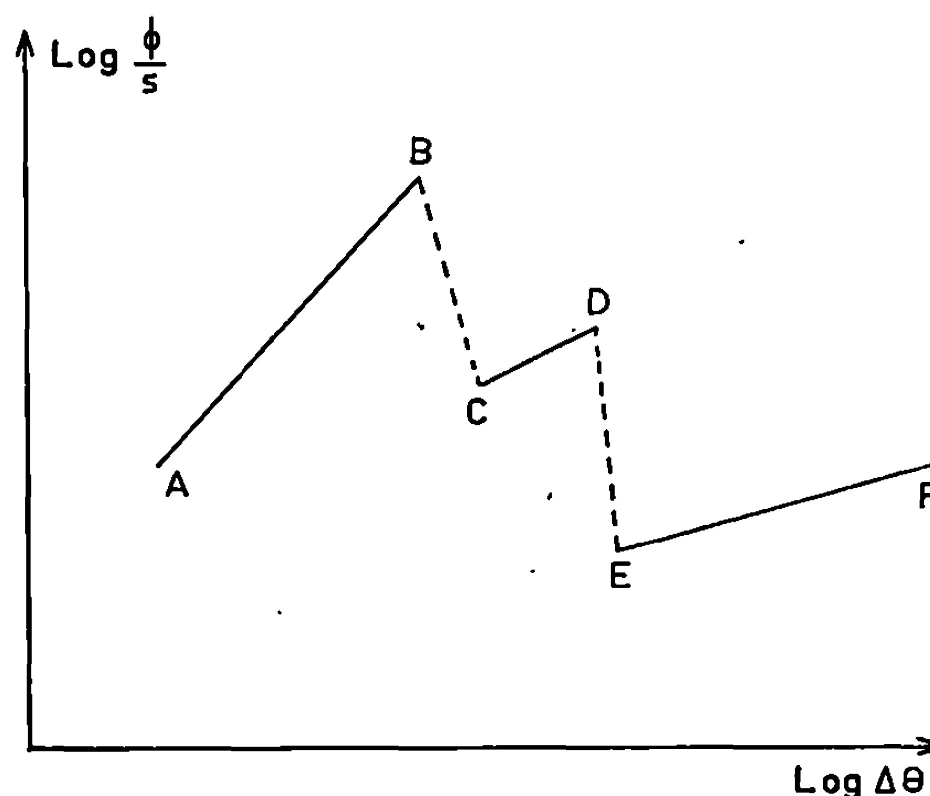


Fig. 3. — Allure schématique des variations de la densité du flux de chaleur en fonction de la différence Δθ entre la température de la paroi solide et celle de la solution.

entre le régime de caléfaction et le régime d'ébullition nucléée. La valeur du coefficient h de passage de la chaleur qui le caractérise est comprise entre celle qui correspond au régime de caléfaction et la valeur maximale atteinte en régime d'ébullition nucléée. Cependant ce mode de vaporisation (*fig.* 1*c*) se rapproche beaucoup plus de l'ébullition nucléée (*fig.* 1*d*)

que de la caléfaction (*fig.* 1 *b*). Nous proposons de l'appeler régime d'ébullition larvée.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) I. N. ZAVARINE, *Metal Progress*, 27, n° 4, 1935, p. 43-46.
(2) R. BIGOT et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 774.
(3) R. BIGOT et R. FAIVRE, *Rev. Métallurgie*, 53, 1956, p. 131.
(4) R. BIGOT, *Thèses Docteur-Ingénieur*, Nancy, 1962.
(5) S. NUKIYAMA, *J. Japan Soc. Mech. Engrs.*, 37, 1934, p. 367.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur certaines transformations physicochimiques d'une surface en cuproaluminium soumise au frottement.* Note (*) de MM. **Jacques Jean Caubet** et **Claude Amsallem**, présentée par M. Paul Bastien.

On a mis en évidence, par des analyses à la microsonde de Castaing et par l'observation au microscope électronique de répliques des surfaces frottantes, l'apparition de cuivre à la surface de pièces en cuproaluminium soumises au frottement. Ce cuivre est issu des plages « martensitiques » de la zone frottante. Cette couche vieillit par oxydation et écrouissage; elle est constamment alimentée en cuivre par le substrat.

Les essais de frottement ont été effectués sur le tribomètre H. E. F. ([1]) dans les conditions suivantes :

— vitesse de glissement : 0,73 m/s;

— charge appuyant la plaquette contre la bague : 3500 N;

— ambiance : vaseline 26.

On a utilisé pour cette étude un cuproaluminium UA 9 NFe de composition suivante :

Cu.	Al.	Ni.	Fe.	Mn.
83,78 %	10,01 %	2,16 %	2,30 %	1,82 %

Qu'il constitue la bague ou la plaquette, le cuproaluminium se recouvre systématiquement d'un composé de couleur rouge qui devient parfaitement visible à l'œil nu après 5 mn d'essai. La figure 1 B montre l'aspect d'une plaquette en cuproaluminium ayant frotté pendant 1 h sur une bague en molybdène, dans une zone correspondant, par rapport au sens de rotation de la bague, à l'extrémité aval de cette plaquette. Une analyse à la sonde de Castaing effectuée par des pointés directement sur la surface a donné les résultats suivants :

Cu.	Al.	Ni.	Fe.	Mn.
96 %	Traces	0,8 %	0,4 %	0

On a réalisé des balayages (*fig.* 2) à la microsonde électronique sur une coupe effectuée dans la zone illustrée par la figure 1 B précédente, la sonde étant réglée sur le cuivre. On observe une nette différence dans la forme des courbes donnant la teneur en cuivre au fur et à mesure que l'on s'enfonce vers le cœur de la pièce en cuproaluminium. Pour l'une (*fig.* 2 A), on remarque immédiatement au-dessous de la couche superficielle de cuivre pur une zone de phase α et celle-ci comporte toujours 85 % de cuivre. Par contre, pour l'autre (*fig.* 2 B), on observe un très net appauvrissement en cuivre de la zone située immédiatement en dessous de la

couche superficielle de cuivre pur; or, l'attaque métallographique a révélé que dans cette zone le faisceau de la sonde a traversé une plage faite de la phase « martensitique »; en dessous de cette plage, on retrouve la teneur ordinaire en cuivre des deux phases du cuproaluminium.

Ceci est encore confirmé par l'observation de photos analogues à celles de la figure 1 A; cette photo a été prise à la surface de la plaquette en cuproaluminium dans une zone située par rapport au sens de rotation

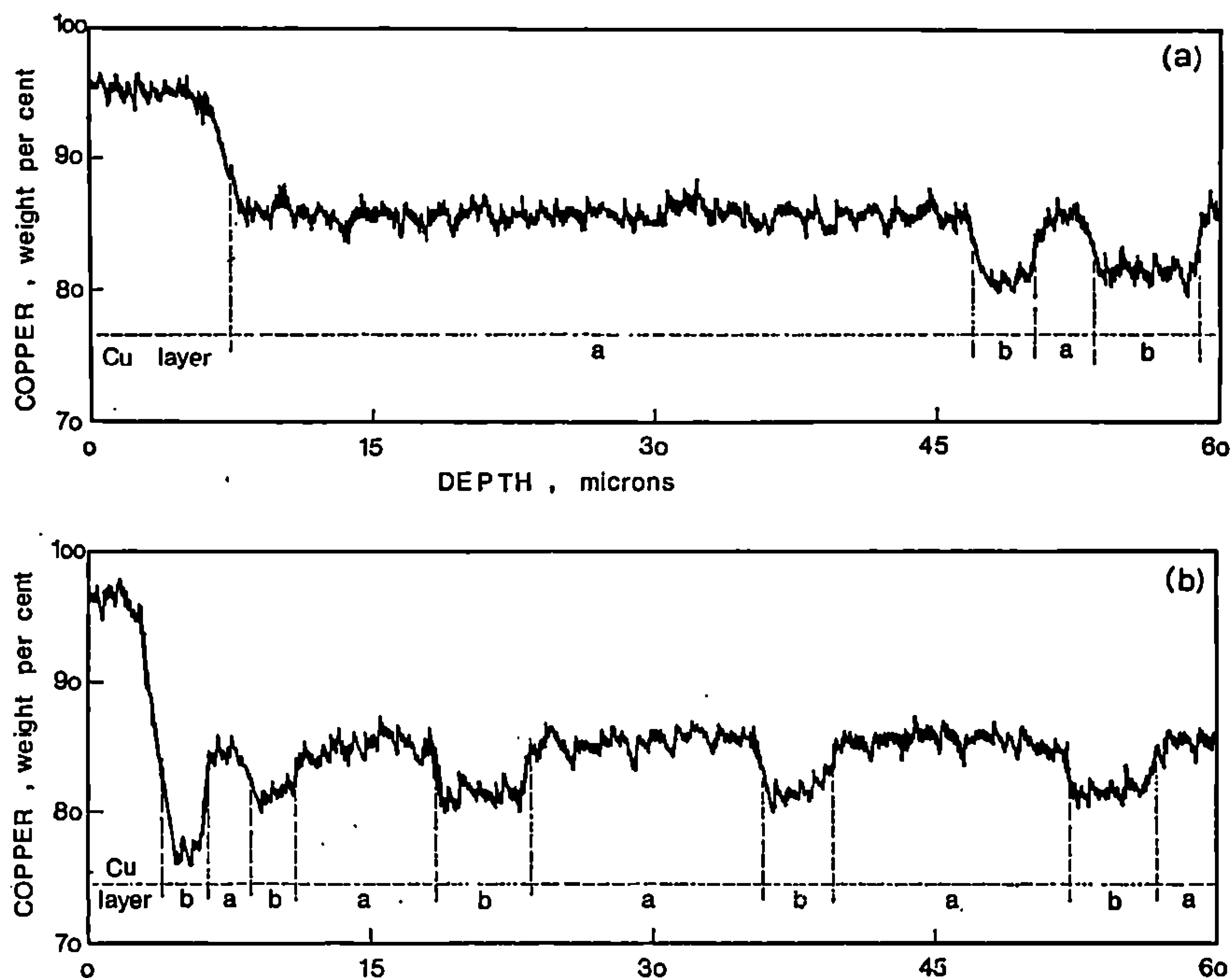


Fig. 2.

de la bague à l'extrémité amont; le constituant superficiel de couleur rouge recouvre sensiblement les îlots de phase « martensitique ».

En conclusion, le cuivre qui, lors du frottement, vient recouvrir la surface du cuproaluminium est issu des plages « martensitiques » de la zone de frottement.

On a reconnu deux principales formes de vieillissement de ce « beurrage » superficiel de cuivre :

— un phénomène de fluage à l'intérieur même de cette couche de cuivre qui aboutit à un transport incessant hors de la zone frottante. Dans le cas où la surface de la pièce en cuproaluminium est ouverte (²), c'est-à-dire se termine brutalement à ses deux extrémités, ce fluage aboutit à un transport par déformation du cuivre vers l'extrémité aval de la zone frottante où il s'accumule progressivement et est aisément visible et analysable. Par contre, si le cuproaluminium constitue la surface fermée,

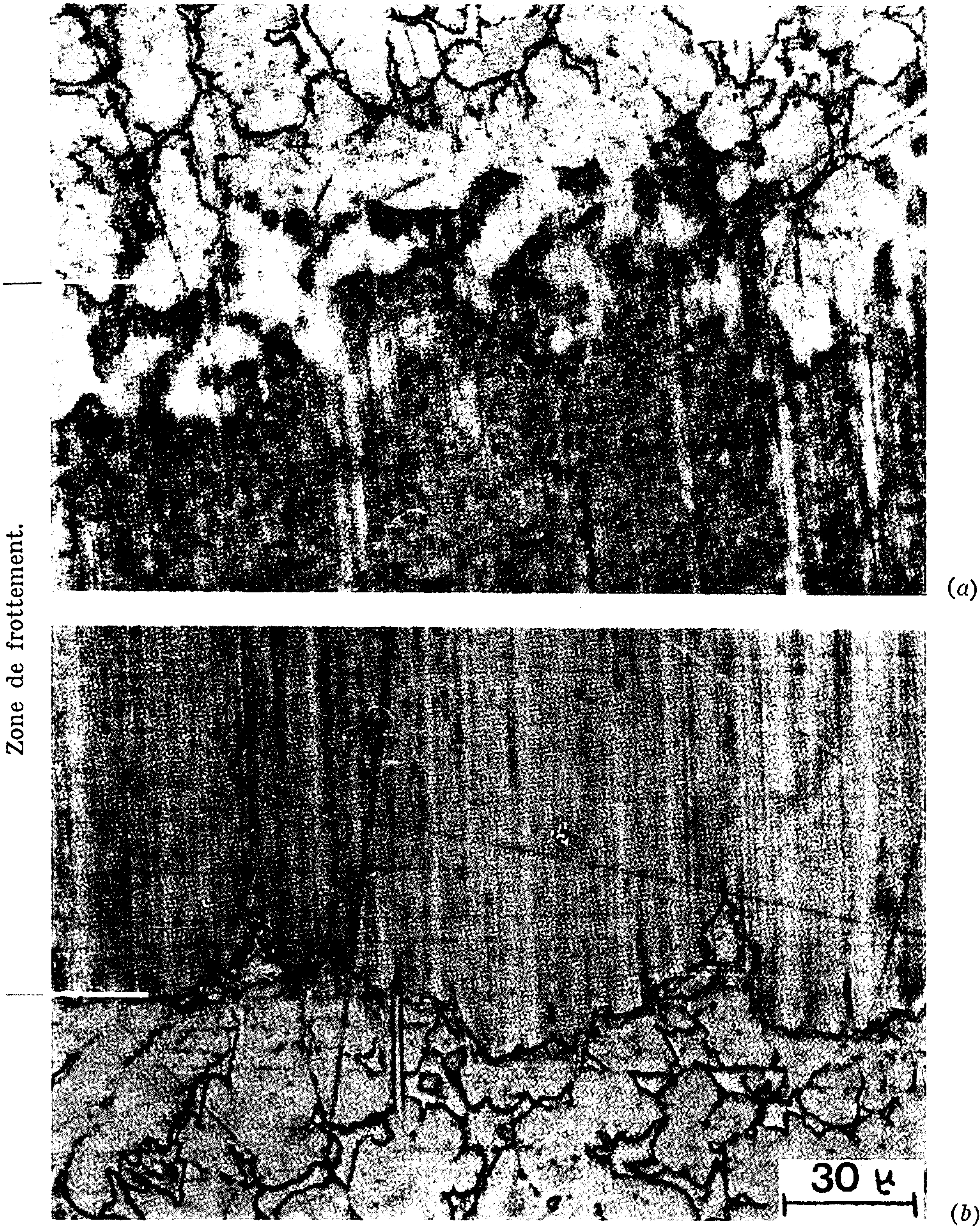


Fig. 1.

c'est-à-dire la bague dans le cas des essais au tribomère, le cuivre s'étale uniformément sur cette surface et devient plus difficile à déceler. Au microscope électronique, par contre, ce « beurrage » superficiel de cuivre devient parfaitement visible sur des répliques de la surface frottante; c'est ce que l'on observe sur la figure 3 qui suggère que le cuivre s'est étalé sous forme de « larmes » dans la direction du frottement;

— un phénomène périodique d'arrachement suivi d'une phase de régénération de cette même couche de cuivre due au frottement. Il existe

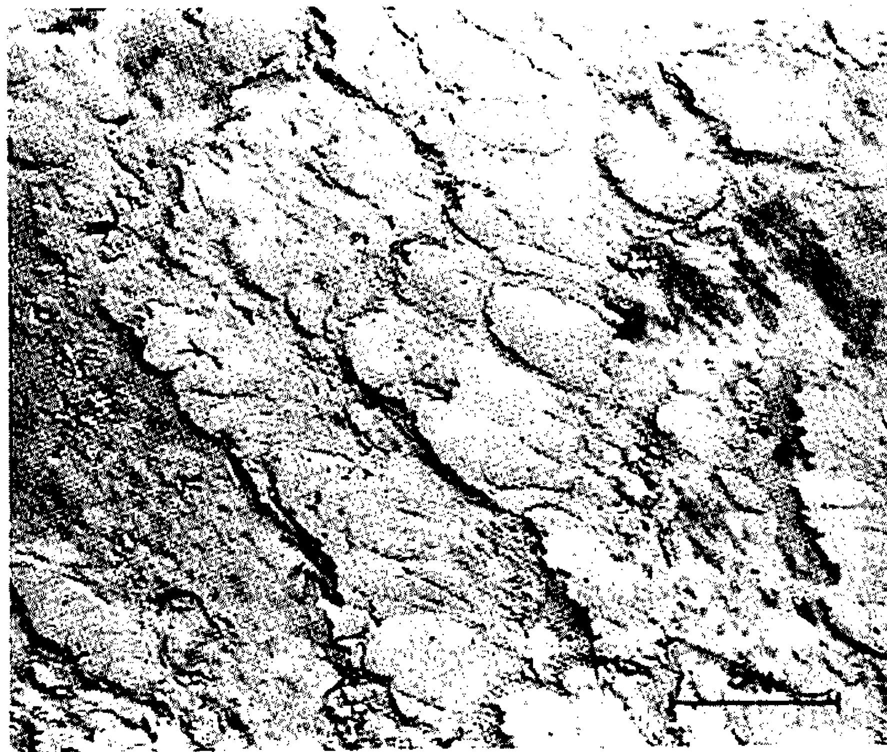


Fig. 3.

donc une épaisseur maximale admissible de la couche de cuivre et un taux d'écrouissage maximal admissible à ne pas dépasser dans cette couche; au-delà les contraintes tangentielles de frottement sont alors suffisantes pour provoquer le décollement par plaques de la couche de cuivre. Il y a ensuite réapparition progressive du cuivre à la surface frottante du cuproaluminium.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) C. Amsallem et J. J. Caubet, *Quelques observations sur le comportement en frottement du cuproaluminium* (*W E A R*, 12, 1968, p. 259-269).

(2) Centre Stéphanois de Recherches mécaniques, Hydromécanique et Frottement : *Les Traitements de surfaces contre l'usure*, Dunod, Paris, 1968, p. 356.

(*Centre Stéphanois de Recherches mécaniques,*
Hydromécanique et Frottement,
79, *rue Neyron,* 42-*Saint-Étienne, Loire.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le mécanisme de la polymérisation cationique de l'indène amorcée par le tétrachlorure d'étain.* Note [1] de MM. **Alain Polton** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation de l'indène à — 30° en solution dans le chlorure de méthylène, amorcée par $SnCl_4$ en présence de quantités cocatalytiques d'eau, est d'ordre 1 en monomère jusqu'à des conversions très élevées en polymère. La concentration en centres actifs est constante durant toute la durée de la polymérisation, et une addition ultérieure de monomère provoque une nouvelle réaction ayant lieu à la même vitesse que la première. Ces résultats (ainsi que la variation des masses moléculaires), sont interprétés par l'intervention de centres actifs stables, plutôt que par l'établissement d'un état quasi stationnaire.

La polymérisation de l'indène en solution dans le chlorure de méthylène amorcée par des acides de Lewis a fait l'objet de divers travaux effectués dans notre laboratoire [[1] à [4]].

Lorsque le catalyseur choisi est le tétrachlorure d'étain, il n'existe pas de preuve directe de l'existence de réactions de terminaison, car la conversion est toujours totale, même pour une concentration en catalyseur égale à $2{,}0.10^{-3}$ mole.l^{-1}.

Les polymérisations effectuées en présence de quantités d'eau au moins égales au centième de la quantité de tétrachlorure d'étain utilisé obéissent à une loi d'ordre un en monomère. Cette loi d'ordre 1 est respectée jusqu'à des pourcentages de conversion élevés, généralement 80 à 90 %. Ceci implique que la concentration en centres actifs dans la solution soit constante pendant toute la durée de la polymérisation. Deux schémas réactionnels peuvent rendre compte de ce résultat :

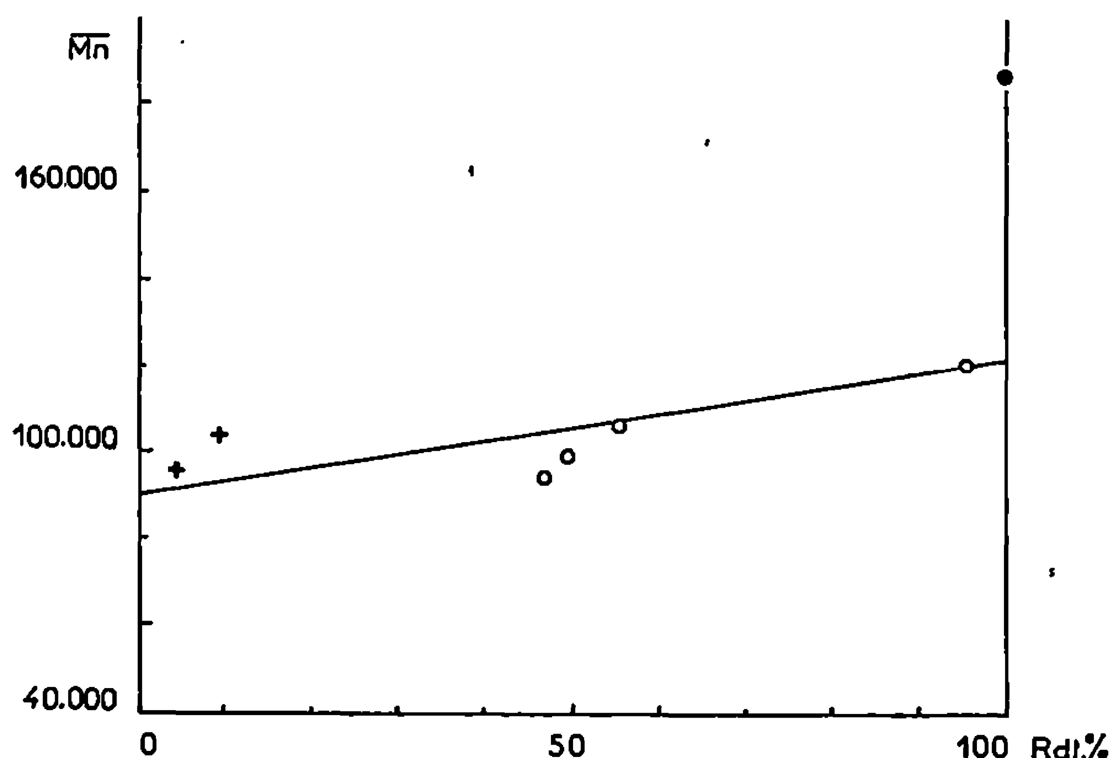
a. L'établissement d'un état quasi-stationnaire de la concentration en centres actifs suivant le mécanisme classique. Ceci implique la destruction de l'espèce active, par exemple par incorporation de fragments de l'amorceur au polymère.

b. La création, lors d'une réaction d'amorçage rapide, d'une certaine quantité de centres actifs qui resteraient stables au cours de la polymérisation et subsisteraient à la fin de la réaction. Il n'y aurait pas de véritable réaction de terminaison et les valeurs des masses moléculaires seraient imposées par des réactions de transfert.

Nous avons cherché à déterminer quel est le mécanisme qui intervient dans le cas présent. Nous avons montré que l'addition d'une nouvelle quantité de monomère à une solution déjà polymérisée provoque une nouvelle réaction qui a lieu à la même vitesse que la première. Les courbes de conversion en fonction du temps, obtenues par dilatométrie, se superposent presque exactement et les constantes de vitesse expérimentales calculées sont identiques. Ces résultats sont compatibles avec l'existence

de centres actifs stables. De plus, si ce n'était pas le cas, la destruction de centres actifs au cours de la première polymérisation entraînerait une consommation des agents d'amorçage et les conditions initiales de la seconde polymérisation seraient différentes de celles de la première, à moins que la quantité de centres actifs impliquée dans les réactions de terminaison ne soit extrêmement faible.

D'autre part, les masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ des polyindènes obtenus au cours d'expériences réalisées à — 30° et pour-



Évolution des masses moléculaires moyennes en nombre au cours de polymérisations réalisées à — 30°C en solution dans le chlorure de méthylène.

$[M] = 0,85$ mole/l; $[SnCl_4] = 2,08 . 10^{-2}$ mole/l;

$+$: $[H_2O] = 0$; $\circ$: $\frac{H_2O}{[SnCl_4]} = 0,25$;

$\oplus$: $\frac{H_2O}{[SnCl_4]} = 0,25$; ..... 50 h après la polymérisation.

suivies longtemps après la polymérisation complète de l'indène sont indépendantes des concentrations des différents réactifs et sont toutes comprises entre 140 000 et 190 000.

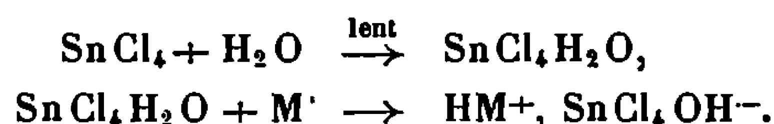
Dans l'hypothèse d'un amorçage créant des centres actifs stables, il faut, pour expliquer ce résultat, que les réactions de transfert soient importantes en comparaison de la concentration en centres actifs, pour rendre compte de l'indépendance des masses moléculaires vis-à-vis des concentrations en tétrachlorure d'étain et en eau.

S'il s'établit un état quasi stationnaire de la concentration en centres actifs, ce qui est compatible avec l'indépendance des masses moléculaires vis-à-vis des concentrations en agents d'amorçage, il faut que les réactions de propagation, de terminaison et de transfert soient d'ordre 1 en monomère pour que le $\overline{DP}_n$ soit aussi indépendant de la concentration en indène.

L'évolution des $\overline{M}_n$ a été suivie au cours de polymérisations effectuées sous vide à — 30°C. Elles augmentent légèrement au cours de la réaction mais elles continuent à croître lorsque tout l'indène est consommé (*fig.*). L'augmentation des valeurs des masses moléculaires serait donc la conséquence de l'attaque d'une macromolécule terminée par l'extrémité d'une chaîne non désactivée, soit sur une double liaison terminale, soit sur un cycle aromatique. Ceci explique que les centres actifs ne soient pas détruits lorsque la polymérisation est terminée, et qu'en conséquence, il n'y ait pas de véritable réaction de terminaison.

Enfin, un argument d'ordre cinétique s'oppose à l'hypothèse de l'établissement d'un état quasi stationnaire de la concentration en centres actifs. Le schéma cinétique classique a pour conséquence que l'ordre de la réaction par rapport au monomère doit être égal à 2. Pour rendre compte de l'existence de l'ordre 1 en monomère observé, il faudrait faire les hypothèses supplémentaires suivantes :

a. La réaction d'amorçage pourrait être d'ordre zéro en monomère, ce qui suppose que la réaction de formation de l'hydrate catalytique soit lente et impose la vitesse à la polymérisation :



$$SnCl_4 + H_2O \xrightarrow{\text{lent}} SnCl_4H_2O,$$
$$SnCl_4H_2O + M^{\cdot} \longrightarrow HM^+, SnCl_4OH^-.$$

Or, on sait que les hydrates sont formés instantanément lors du cassage de l'ampoule de tétrachlorure d'étain.

b. La réaction de propagation pourraît être d'ordre zéro en monomère. Il faudrait pour cela que l'addition de chaque molécule d'indène ait lieu en deux temps : une étape d'addition proprement dite suivie d'une isomérisation lente de l'extrémité active, qui imposerait la vitesse. Un tel mécanisme a été proposé par Pepper pour expliquer la possibilité d'un amorçage direct ([5]). Il ne s'impose pas ici, dans un cas ou un cocatalyseur participe à la réaction d'amorçage.

c. Les réactions d'amorçage de propagation et de terminaison pourraient être d'ordre un en monomère. Ceci impose que la réaction de terminaison fasse intervenir une molécule d'indène. Kennedy ([6]) a montré l'existence de réactions de terminaison sur le monomère dans le cas de la polymérisation de l'isobutène, la molécule de monomère donnant un carbocation stable qui ne propage pas. De plus, il a montré que l'indène pouvait jouer le rôle d'agent de terminaison dans la polymérisation de l'isobutène. Il est impossible d'écarter actuellement cette possibilité, d'autant plus que les masses moléculaires de polyindènes obtenus suivant un tel mécanisme seraient indépendantes de la concentration en monomère.

Nous voyons donc que la seule hypothèse assez facilement acceptable rendant possible l'établissement d'un état quasi stationnaire de concen-

tration des centres actifs fait intervenir une terminaison vraie, par le monomère, et aussi un amorçage d'ordre 1 en monomère. Cependant, ce dernier point est difficile à admettre car il nécessite la présence dans le milieu au cours de toute la polymérisation d'un amorceur en concentration constante, qui ne pourrait être qu'un hydrate de $SnCl_4$ peu réactif. Or, les hydrates inférieurs sont instables et leur action doit cependant être invoquée pour expliquer le maximum de vitesse observé aux faibles concentrations en eau ([3]) (pour $R = 0,25$).

L'interprétation la plus simple de l'ensemble des résultats consiste donc à admettre que la réaction d'amorçage est rapide et qu'elle aboutit à la formation de centres actifs stables. Ces centres actifs ne seraient pas désactivés à la fin de la polymérisation, ce qui permet d'expliquer la croissance ultérieure des masses moléculaires du polymère. Pendant la durée de la réaction, les valeurs des masses moléculaires seraient imposées par des réactions de transfert au monomère, et — éventuellement — au solvant.

(*) Séance du 17 mars 1969.

([1]) P. Sigwalt, *J. Polymer Sci.*, 52, 1961, p. 15.
([2]) H. Cheradame et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 159.
([3]) A. Polton et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1303.
([4]) H. Cheradame, A. H. Nguyen et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 476.
([5]) D. C. Pepper, *Friedel Crafts and related reactions*, Interscience, II, 1964, p. 1314.
([6]) J. P. Kennedy, S. Bank et R. G. Squires, *J. Macromol. Sci.*, A, 1, 1967, p. 961.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymères organisés à structure lamellaire ; préparation à partir de copolymères diséquences polystyrène-polybutadiène.* Note (*) de MM. **André Douy** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons obtenu des copolymères organisés à structure lamellaire à partir de gels mésomorphes de copolymères diséquencés polystyrène-polybutadiène en polymérisant par rayonnement ultraviolet le styrène et l'acétate de vinyle utilisés comme solvants préférentiels dans la préparation des gels mésomorphes.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des gels mésomorphes à partir de copolymères séquencés polystyrène-polybutadiène (PS-PB). Dans la présente Note, nous allons exposer les résultats obtenus lors de la rigidification de ces structures en vue d'obtenir des matériaux à l'état solide (copolymères organisés).

Nous avons utilisé des copolymères polystyrène-polybutadiène préparés par polymérisation anionique sous vide poussé ([1]) et caractérisés par diffusion de la lumière, chromatographie sur gel perméable, spectroscopie ultraviolette et résonance magnétique nucléaire. Les caractéristiques de ces copolymères sont rassemblées dans le tableau suivant :

	M_w polystyrène.	% polystyrène.	Masse totale.
SB 1	71 000	61	117 000
SB 2	30 000	61	49 200

Nous avons déterminé les structures et les paramètres structuraux des gels mésomorphes et des polymères organisés qui en dérivent par diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg.

Gels mésomorphes et copolymères organisés. — Nous avons préparé les gels mésomorphes en dissolvant les copolymères polystyrène-polybutadiène dans le styrène d'une part et dans l'acétate de vinyle d'autre part. Afin de vérifier que le styrène et l'acétate de vinyle sont bien des solvants préférentiels de la séquence polystyrène nous avons étudié par analyse thermique différentielle (à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer » DSC 1B et en utilisant des cellules étanches), le copolymère sec et les gels mésomorphes du copolymère. Nous avons constaté que tant pour les gels mésomorphes que pour le copolymère sec on obtient la transition vitreuse du polybutadiène 1,2 à 1°C. On peut donc conclure que les solvants utilisés (styrène et acétate de vinyle) ne pénètrent pas dans la partie polybutadiène des structures mésomorphes.

En étudiant les gels mésomorphes par diffraction des rayons X aux petits angles nous avons établi que, pour les concentrations en copolymère supérieures à 58 % la structure est lamellaire. Cette structure résulte de

l'empilement d'un très grand nombre de feuillets plans parallèles et équidistants, chaque feuillet étant formé par la superposition de deux couches : l'une constituée par la séquence insoluble de polybutadiène, l'autre par la solution de la séquence de polystyrène dans le styrène ou l'acétate de vinyle.

Si nous considérons la variation des paramètres structuraux en fonction de la concentration en solvant (le cas où le styrène est utilisé comme

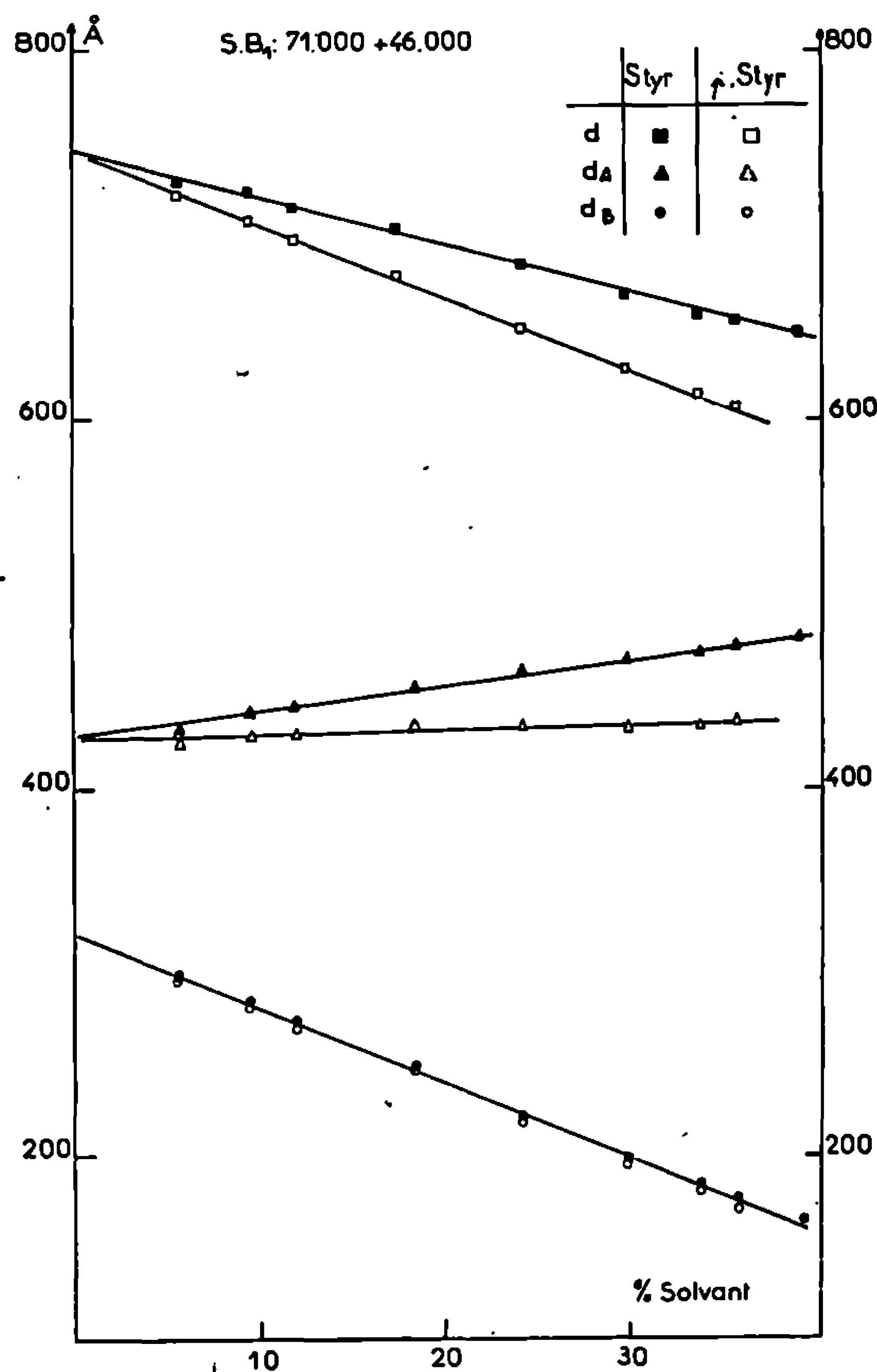


Fig. 1.

solvant préférentiel est représenté dans la figure 1, et le cas où l'acétate de vinyle est employé comme solvant préférentiel est représenté dans la figure 2; ces deux figures sont relatives au copolymère SB 1), nous constatons que l'augmentation de la teneur en solvant provoque :

1° une contraction linéaire de l'épaisseur totale : $d = d_A + d_B$. du feuillet;

2° une contraction linéaire de l'épaisseur d_B de la couche de polybutadiène;

3° une dilatation linéaire de l'épaisseur d_A de la couche de polystyrène en solution.

Une fois connus, la structure et les paramètres structuraux des gels mésomorphes obtenus tant avec le styrène qu'avec l'acétate de vinyle, nous avons selon les cas polymérisé par rayonnement ultraviolet le styrène ou l'acétate de vinyle; nous avons vérifié que la polymérisation était bien complète, puis nous avons étudié par diffraction des rayons X aux petits angles la structure des solides obtenus.

Nous avons constaté que la structure lamellaire est conservée après polymérisation mais que ses paramètres ont varié, et que son domaine

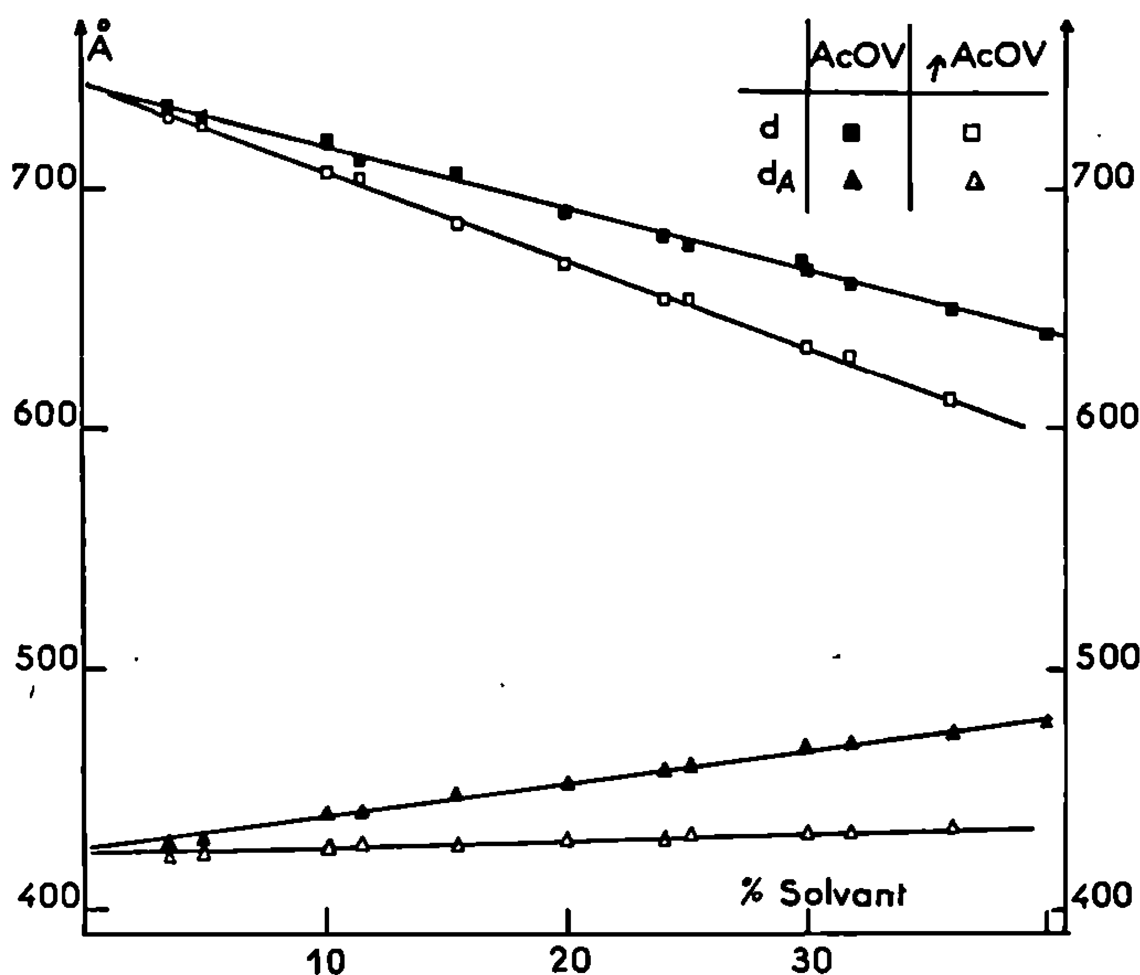


Fig. 2.

d'existence a diminué d'environ 5 %. Comme on peut le constater sur les figures 1 et 2, la polymérisation du styrène ou de l'acétate de vinyle s'accompagne :

— d'une contraction de l'épaisseur totale d du feuillet;

— d'une contraction de l'épaisseur d_A de la lamelle contenant le monomère polymérisé (l'ordre de grandeur de la variation de d_A correspond à la variation de densité provoquée par la polymérisation);

— au contraire, l'épaisseur de la lamelle formée par la séquence insoluble ne subit pas de variation.

Conclusion. — Nous venons de donner ici un nouvel exemple de préparation de polymères organisés, c'est-à-dire de polymères possédant à l'état solide une structure périodique à l'échelle de la centaine ou du millier d'angström à partir de gels mésomorphes de copolymères séquencés en utilisant comme solvant préférentiel un monomère que l'on polymérise ensuite ([2]); ce procédé a été breveté par le C. N. R. S. ([3]) et conduit à une nouvelle classe de matériaux hauts polymères ([4]). Ces polymères

organisés peuvent être des systèmes à deux ou trois composants suivant que l'on utilise comme solvant un monomère correspondant à l'une des séquences du copolymère de départ ou à un tiers monomère. Le choix de la nature du monomère utilisé comme solvant préférentiel polymérisable et de sa quantité permet de faire varier à volonté les caractéristiques du polymère organisé obtenu.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) A. Douy, J. Rossi et B. Gallot, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1392.
(2) G. Finaz, A. Skoulios et Ch. Sadron, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 265.
(3) G. Finaz, A. Skoulios et Ch. Sadron, Brevet français nº 860.082, 1961.
(4) Ch. Sadron, *Colloque I.U.P.A.C.*, Montréal, 1961, paru dans *Chimie pure et appliquée*, 4, 1962, p. 347 (Butterworth).

(*Centre de Biophysique moléculaire,*
45-Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Coefficients* B *de viscosité des solutions d'acétate de sodium dans les mélanges hydroorganiques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lafanechère** et **Jean-Pierre Morel**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin de comparer l'action de différents solvants organiques sur la structure des solutions d'électrolytes riches en eau, le coefficient B de la loi de Jones-Dole est déterminé à 25°C pour des solutions d'acétate de sodium dans des mélanges contenant jusqu'à 40 et 50 % en poids de méthanol, butanol tertiaire et diméthylsulfoxyde.

Le coefficient B de la loi de Jones-Dole qui exprime les variations de viscosité relative des solutions d'électrolyte avec leur molarité,

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc$$

est caractéristique des interactions ion-solvant. Plus précisément, une corrélation existe entre ses valeurs dans l'eau et les entropies molaires partielles d'hydratation des ions ([1]). Les variations de B lors de l'addition d'un solvant organique miscible dans une solution aqueuse peuvent donc nous renseigner sur les modifications de structure qui interviennent alors. Les travaux concernant de telles investigations sont rares : Padova ([2]) étudia les viscosités relatives de divers électrolytes en milieux eau-éthanol et eau-acétone sans expliciter les valeurs de B, et récemment, Feakins et coll. ([3]) ont donné les valeurs de ce coefficient pour les chlorures alcalins en solution dans les mélanges eau-méthanol. Notre intention étant de comparer l'action de différents solvants organiques courants dans les mélanges riches en eau, nous avons choisi comme électrolyte, pour aborder ce travail, l'acétate de sodium déjà étudié par Padova en présence d'éthanol et d'acétone ([2]). Cet électrolyte est constitué de deux ions fortement « promoteurs de structure », pour lesquels les valeurs de B dans l'eau sont positives :

$$B(Na^+) = +0{,}086 \quad ([4]) \qquad \text{et} \qquad B(CH_3COO^-) = +0{,}25 \quad ([5]),$$

sur la base

$$B(Cl^-) = B(K^+) = -0{,}007 \quad ([4]).$$

Nous avons donc mesuré les viscosités relatives de solutions d'acétate de sodium dans des mélanges aqueux contenant jusqu'à 40 et 50 % en poids de méthanol, d'alcool butylique tertiaire et de diméthylsulfoxyde.

Méthode expérimentale. — Les solutions sont obtenues en molarité par pesée au 1/10 de milligramme de l'acétate de sodium à $3H_2O$ (produit « Fluka » pour analyse) et au centigramme de l'eau bidistillée et des solvants purifiés par distillation; on prépare ainsi environ 200 cm³ de solutions dont les concentrations varient de 0,2 à 0,6 M.

Les viscosimètres utilisés sont du type Ubbelohde avec pour l'eau à 25° des temps d'écoulement de l'ordre de 100 s. Les chronomètres permettent d'apprécier le 1/10 ou le 1/50 de seconde.

Chaque solvant ou solution est étudié simultanément à l'aide de deux viscosimètres plongeant dans un bain « Tamson » TEV 40 donnant une régulation de température meilleure que ± 0,005°C. Le temps est calculé sur huit essais en moyenne par viscosimètre. Les densités sont mesurées par pesée au 1/10 de milligramme d'un pienomètre de 20 cm³. On peut ainsi déterminer pour chacun des deux viscosimètres une valeur de la viscosité relative η/η_0 : les deux résultats ne diffèrent jamais de plus de 1/1000.

Dans chaque mélange hydroorganique, quatre ou cinq concentrations en sel sont étudiées, et on trace les variations de $[(\eta/\eta_0) - 1]/\sqrt{c}$ en fonction de $\sqrt{c}$: celles-ci doivent être linéaires si la loi de Jones-Dole est vérifiée.

Résultats. — Dans les mélanges eau-MeOH et eau-DMSO étudiés, la loi de Jones-Dole est bien vérifiée pour la gamme de concentrations variant de 0,2 à 0,6 M : on peut ainsi déterminer la pente des droites obtenues, c'est-à-dire B, avec une précision de l'ordre de ± 0,003. Les résultats dans les mélanges eau-*t*-BuOH sont moins reproductibles, sans doute du fait de la très grande tension de vapeur de ces solutions dont la composition varie au cours des mesures; de plus dans le mélange contenant 40 % en poids de ce solvant, la loi de Jones-Dole n'est pas vérifiée.

Dans le tableau suivant, nous donnons les valeurs de B en fonction de X, pourcentage en poids de solvant organique; pour les mélanges eau-EtOH et eau-acétone, celles-ci ont été calculées à partir des résultats de Padova [2].

Nos résultats.				Résultats de Padova.			
X.	MeOH.	DMSO.	t-BuOH.	X.	EtOH.	X.	Acétone.
0	0,357	–	–	0	0,358	–	–
10	0,363	0,379	0,358	8,5	0,323	8,5	0,353
20	0,346	0,390	0,290	18,5	0,294	21,2	0,382
30	0,353	0,419	0,298	29,5	0,274	30,8	0,380
40	0,362	0,418	–	40,4	0,247	40,0	0,387
50	–	0,415	–	52,0	0,270	52,0	0,393

La valeur obtenue pour $B(CH_3COONa)$ dans l'eau pure à 25°C est en bon accord avec celle de Padova; elle conduit à adopter pour l'ion acétate,

$$B(CH_3COO^-) = +0,272,$$

valeur nettement supérieure à celle calculable à partir des résultats donnés par Cox et Wolfenden pour CH_3COOLi et CH_3COOK [5].

Les variations de B avec X sont difficiles à interpréter. Pour tous les halogénures de la série qu'ils ont étudiés, Feakins et coll. [3] observent un minimum de B dans le mélange contenant 20 % de MeOH, et cela

que B soit positif ou négatif; la composition de ce mélange correspondant au maximum de structuration tridimensionnelle du milieu par liaison hydrogène ([6]), il est normal de constater que les ions qui sont eux-mêmes fortement organisateurs d'une structure à symétrie sphérique y voient ce caractère relativement diminué par rapport à l'eau, au contraire des ions briseurs de structure dont le caractère est alors renforcé.

Nous observons également un minimum de B, pour le sel que nous avons étudié, dans le mélange à 20 % de MeOH. L'explication qualitative précédente est cependant insuffisante : le minimum très marqué observé dans les mélanges eau-EtOH se situe à des concentrations en alcool bien supérieures à celles qui correspondent au mélange le plus structuré ([6]). Au contraire, dans les milieux eau-acétone et eau-DMSO, B croît avec la teneur en solvant organique, phénomène qui ne s'explique sans doute pas plus par une augmentation du volume de l'ion solvaté que par une destructuration de l'eau par ces solvants. D'autres résultats expérimentaux et une analyse plus précise sont donc nécessaires pour expliquer ces phénomènes.

(*) Séance du 24 mars 1969.

([1]) E. R. Nightingale Jr, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1381.

([2]) J. Padova, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2635.

([3]) D. Feakins, D. J. Freemantle et K. G. Lawrence, *Chemical Communications*, 1968, p. 970.

([4]) M. Kaminsky, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 171.

([5]) R. W. Gurney, *Ionic Processes in solution*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1953, p. 169.

([6]) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quarterly Rev.*, 20, 1966, p. 1.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie générale,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Dosage direct du palladium contenu dans des poudres de charbon par spectrophotométrie d'absorption atomique.* Note (*) de

MM. **Maurice Coudert** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Marcel Prettre.

Une méthode originale de dosage des éléments métalliques contenus dans les poudres est développée. Elle consiste à introduire la poudre avec un débit constant dans le mélange des gaz avant leur combustion, à la base du brûleur du spectrophotomètre d'absorption atomique. Les gaz entraînent la poudre jusqu'à la zone de combustion.

Une méthode a été proposée pour réaliser le dosage direct des éléments métalliques contenus dans des poudres, par spectrophotométrie d'absorption atomique ([1]). Elle consiste à mélanger le produit à analyser avec de la poudre combustible, et la combustion discontinue du mélange provoque la

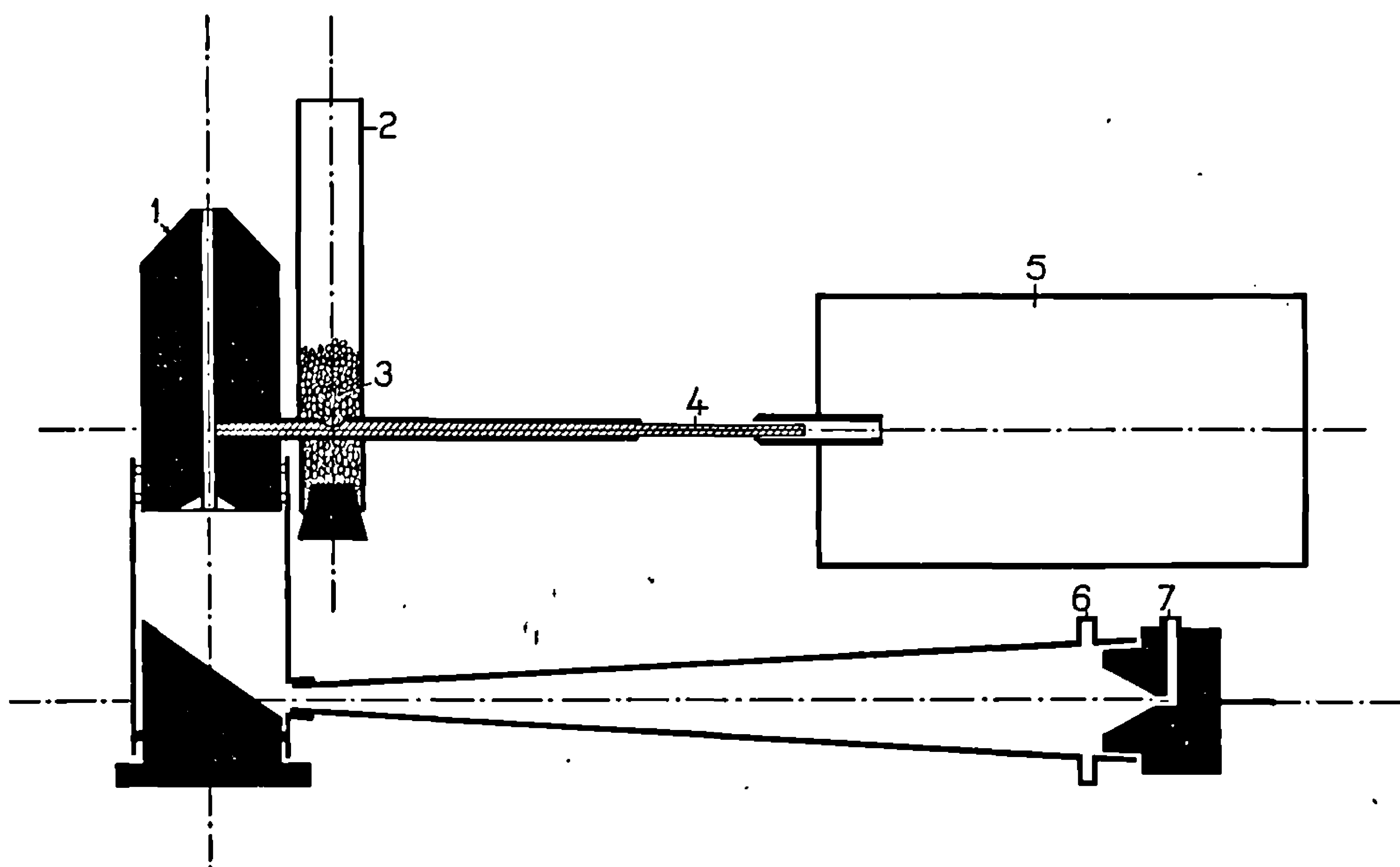


Fig. 1. — Schéma de l'appareil :
(1) brûleur; (2) trémie; (3) poudre;
(4) vis filetée; (5) moteur; (6) acétylène; (7) air.

formation des vapeurs atomiques. Une autre publication ([2]) décrit une variante de la méthode précédente.

Dans la méthode préconisée, la poudre contenant l'élément métallique est introduite avec un débit constant dans le mélange de gaz qui en assure le transport pneumatique jusqu'à la flamme. Nos expériences ont montré que le phénomène d'absorption atomique a lieu dans ces conditions, et que la flamme air-acétylène produit une certaine quantité de vapeurs atomiques, même lorsque le métal est déposé sur un support.

Le dispositif de distribution de la poudre (*fig.* 1) comporte une tige filetée, une trémie et un brûleur.

La tige filetée de diamètre 2 mm est logée dans un tube horizontal de même diamètre. L'ensemble tube et tige filetée traverse un tube de cuivre vertical de 10 mm de diamètre qui sert de trémie. Au niveau de l'axe de la trémie, le tube horizontal est percé d'un orifice de 2,5 mm², qui permet à la poudre de venir au contact de la tige filetée. La rotation de cette tige filetée est assurée par un moteur, et un dispositif de vibration de l'ensemble facilite l'écoulement de la poudre.

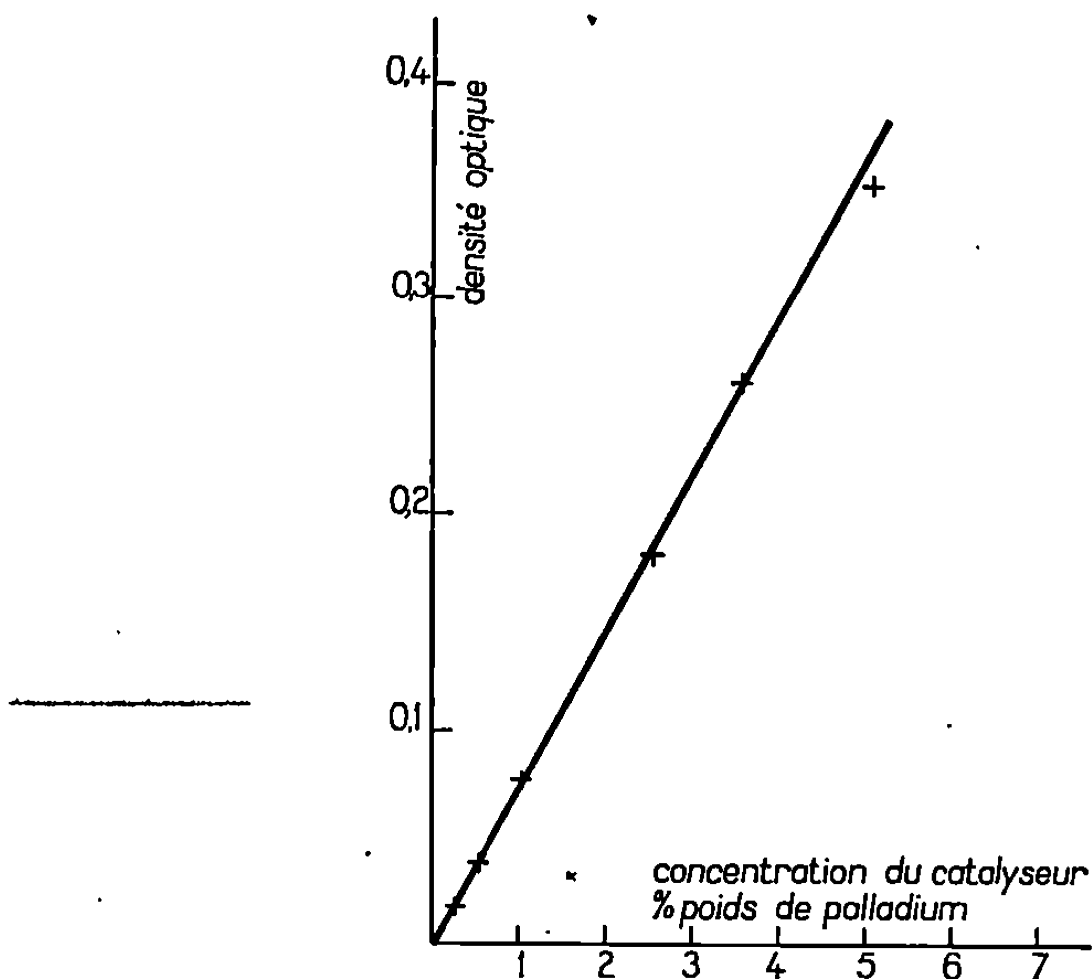


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage en fonction de la concentration du catalyseur en palladium.

Le brûleur équipant le spectrophotomètre AA-4 « Techtron » a été remplacé par un brûleur cylindrique en bronze de diamètre intérieur égal à 3 mm. Ce brûleur est percé perpendiculairement à son axe jusqu'au canal central d'un trou dont le diamètre est égal au diamètre extérieur du tube horizontal.

Ainsi, la poudre est véhiculée depuis la trémie jusqu'au canal central du brûleur par la tige filetée, puis ensuite par les gaz jusqu'à la flamme.

Les poudres que nous avons utilisées sont des catalyseurs d'hydrogénation constitués par du charbon actif de noix de coco sur lequel est déposé du palladium (1 à 10 %) (« Engelhard »). Ces catalyseurs adhèrent aux parois, et il est nécessaire de les diluer à 1 % dans de la poudre de carbonate de calcium. Ainsi, en opérant avec des mélanges de dilution identique, nous pouvons exprimer la densité optique en fonction de la teneur en palladium du catalyseur.

Conditions opératoires :

Spectrophotomètre : AA-4 « Techtron »;

Lampe : Palladium-« Perkin-Elmer », $\lambda = 2\,476$ Å, intensité : 20 mA;

Débit d'air : 4 l/mn environ;

Débit d'acétylène : 0,3 l/mn environ;

$CaCO_3$ R. P. « Prolabo », débit : 0,218 g/mn.

Le brûleur est allumé et tous les réglages sont effectués comme dans le cas où l'on utilise un échantillon liquide ([3]). Le moteur qui assure la rotation de la vis étant mis en route, il suffit de 10 s environ pour effectuer

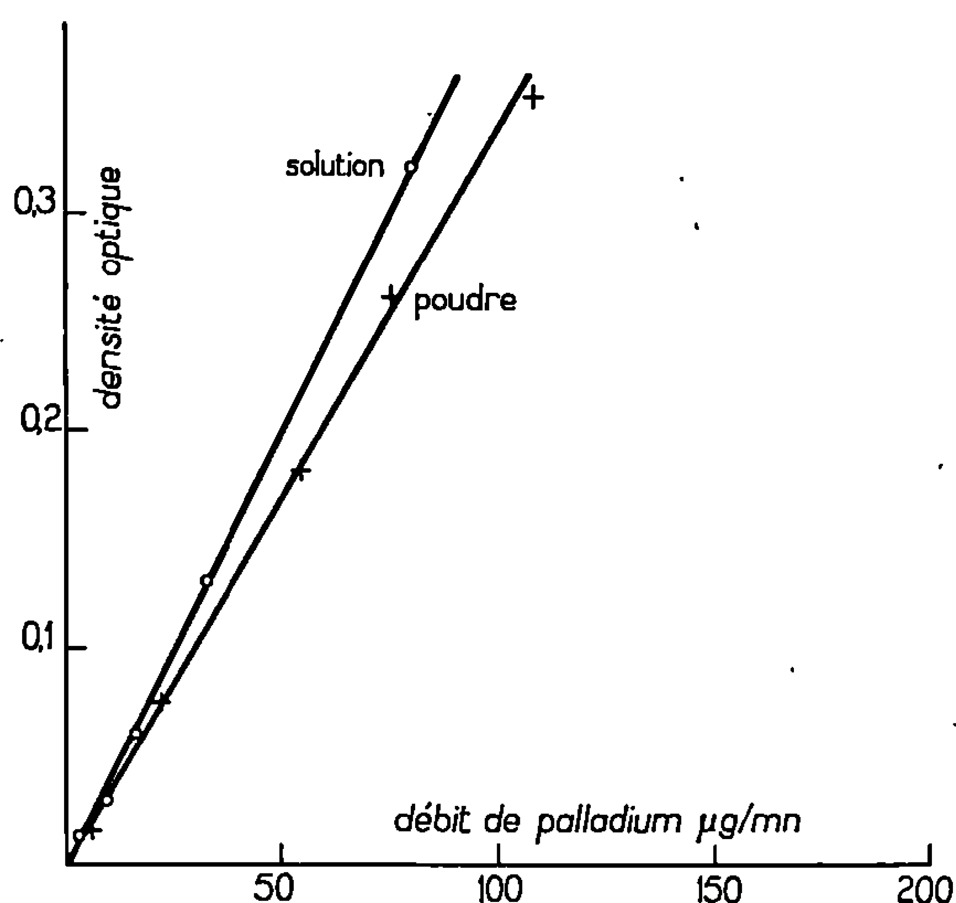


Fig. 3. — Courbes de densité optique comparées de la poudre et de la solution exprimées en fonction du débit réel de palladium dans la flamme.

une mesure. L'amortissement du galvanomètre est maximal pour diminuer les fluctuations.

La valeur nulle de la densité optique est obtenue avec la flamme seule. La poudre de carbonate de calcium contenant 1 % de charbon actif est responsable d'une très légère variation de la densité optique (0,0066).

Catalyseur (% métal).	Débit de métal (µg/mn).	Densité optique.
10	218	0,553
5	109	0,319
3,5	76,4	0,204
2	43,6	0,140
1	21,8	0,0655
0,5	10,9	0,0386
0	0	0,0066

La densité optique varie de façon linéaire avec la teneur en métal du catalyseur lorsque cette teneur est inférieure à 5 %; pour les teneurs

supérieures, les valeurs de la densité optique sont situées au-dessous de cette droite (*fig.* 2).

La sensibilité obtenue en opérant selon la méthode que nous préconisons a été comparée à celle de la méthode classique de dosage du palladium en solution aqueuse. Les droites de la figure 3 donnent les valeurs de la densité optique en fonction du débit réel du palladium qui traverse la flamme. Elle montre que la sensibilité est très peu supérieure lorsque le métal est en solution. Ce résultat est d'autant plus intéressant que nous avons tenu compte du fait que le débit de solution vaporisée et analysée est égal à 6 % du débit de la solution admise dans le vaporisateur.

(*) Séance du 24 février 1969.

(1) A. A. Ven Ghiatis, *Atomie Absorption Newsletter Perkin-Elmer*, 6, n° 1, 1967.

(2) P. Maud et J. Robin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 854.

(3) Juan Ramirez Munoz, *Atomie Absorption spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, 1968.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie appliquée,
Département de Chimie,
Alger, Algérie.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Anharmonicité* $2\Delta\nu_{1\text{-}2} = 2\nu_{0\text{-}1} - \nu_{0\text{-}2}$ *du vibrateur* NH *dans quelques spirophosphoranes contenant le motif* H—P—N—H; *variation de* $\nu_{0\text{-}1}$(NH) *dans les solvants; comparaison de la constante de couplage* J_{P-H} *et la fréquence* ν_{P-H}. Note (*) de Mme **Raymonde Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a observé dans quelques spirophosphoranes comportant l'enchaînement H—N—P—H un parallélisme entre l'abaissement de fréquence ν_{NH} dans les solvants accepteurs de protons et la variation du couplage J_{P-H} et de la fréquence de vibration ν_{P-H}.

Nous avons déterminé précédemment les fréquences d'absorption $\nu_{0\text{-}1}$(NH) et $\nu_{0\text{-}2}$(NH) d'une douzaine de spirophosphoranes contenant 1 ou 2 groupements P(V)-NH, en solution dans le tétrachlorure de carbone, et la fréquence $\nu'_{0\text{-}1}$(NH) de chacun de ces composés dans une dizaine de solvants plus ou moins polaires. Pour l'ensemble détaillé des résultats concernant le vibrateur NH dans ces 12 spirophosphoranes, *voir* R. Mathis, R. Burgada, M. Sanchez ([10]).

Nous rassemblons ici, dans le tableau, les fréquences $\nu_{0\text{-}1}$ (dans le fréon), les quantités $2\Delta\nu_{1\text{-}2} = 2\nu_{0\text{-}1} - \nu_{0\text{-}2}$ (dans le tétrachorure de carbone), et les différences $\nu_{\text{fréon}} - \nu_{\text{pyridine}}$ pour 6 de ces composés, dans le but de comparer ces grandeurs à la constante de couplage J_{P-H} et à la fréquence ν_{P-H} des mêmes composés.

Le tableau appelle les remarques suivantes :

1° La valeur élevée de la fréquence $\nu_{0\text{-}1}$(NH), voisine de celle du pyrrole, et la faible anharmonicité de ce vibrateur qui — on le sait ([1]) — diminue quand augmente l'acidité du groupement N—H, donnent à penser que l'atome d'azote est dans un état d'hybridation voisin de sp^2, l'orbitale basique presque purement p pouvant se conjuguer avec une orbitale d vacante de l'atome de phosphore central, ce qui crée une liaison $p_\pi - d_\pi$. La variation importante de la fréquence ν_{NH}, quand on passe de la solution dans le fréon à la solution dans la pyridine confirme cette hypothèse; on sait, en effet, que l'abaissement de fréquence ν_{NH} dans un solvant accepteur de proton par rapport à la fréquence dans un solvant peu polaire est d'autant plus grand que la mobilité du proton et par suite son acidité est plus grande [([2]), ([3])]. La mobilité du proton serait plus grande dans les composés 3 et 4 que dans les composés 1 et 2 et plus grande encore pour les composés 5 et 6.

2° Le tableau montre, dans le cas des spirophosphoranes étudiés ici, un parallélisme assez remarquable entre l'augmentation de l'acidité du groupement NH, d'une part, et celles du couplage J_{P-H} et de la fréquence ν_{PH}, d'autre part (on observe deux composantes plus ou moins bien séparées pour la bande de vibration de valence ν_{P-H} de ces six composés).

TABLEAU.

Composés.	ν_{0-1} (fréon).	$2\nu_{0-1} - \nu_{0-2}$ (CCl_4).	$\nu_{fréon} - \nu_{pyridine}$.	J_{P-H} (c/s).	ν_{P-H} (cm⁻¹).
1. H H_2C—O P O—CH_2 H_2C—N N—CH_2 H H	3 491	142	171	732 (6)	2 300 2 360
2. H H_2C—O P O—CH_2 H C—N N—C H H_3C H H CH_3	3 479	142	168	734 (7) 730	2 335 2 370
3. H H_2C—O P O—CH_2 H_2C—O N—CH_2 H	3 493	140	233	780 (6)	2 360 2 380
4. H H H_2C—O P O—C CH_3 H_2C—O N—CH_2 H	3 492	140	232	785 (7), (9) 765	2 350 2 375
5. H H_2C—O P O— (benzène) H_2C—O N— H	3 484	137	334	822 (8)	2 395 2 435
6. H (benzène) —O P O— (benzène) —N N— H H	3 479	136	344	829 (8)	2 405 2 450
Pyrrole HC——CH HC CH N H	3 508	139	291	—	—

Ces fréquences ont été mesurées pour des composés liquides ou dispersés dans le bromure de potassium.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire ont été faites à l'aide d'un spectrographe « Varian » HA 100.

Toutes les bandes d'absorption infrarouge ont été mesurées à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer », modèle 125.

Or on admet généralement, dans le cas des composés tri- et tétracoordonnés du phosphore [(4), (5)] que le taux de caractère *s* de la liaison PH est prépondérant dans la valeur du couplage J_{P-H}, ce dernier croissant ainsi que ν_{P-H} quand augmente le caractère *s* de la liaison.

On peut penserque l'augmentation continue de J_{P-H} et ν_{P-H}, observée en passant du composé 1 au composé 6 est liée à un changement de l'état d'hybri-

dation de l'atome de phosphore; le taux de caractère *s* de l'orbitale, par laquelle l'atome P se lie à l'atome H, serait d'autant plus grand que l'acidité du groupement NH est plus grande, c'est-à-dire que l'utilisation des orbitales *d* vacantes du phosphore par le doublet de l'azote se fait mieux.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) R. A. Russell et H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 234 A, 1956, p. 818.
(2) L. J. Bellamy, H. E. Hallam et R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1120.
(3) E. A. Cutmore et H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 40-47.
(4) R. Wolf, D. Houalla et F. Mathis, *Composés organiques du phosphore*, Colloque C. N. R. S., Toulouse, 1966, p. 83.
(5) D. Houalla, *Thèse*, Toulouse, 1968.
(6) R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 356.
(7) R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 499.
(8) M. Sanchez, J. F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3930.
(9) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 773.
(10) *Spectrochim. Acta* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire du bromhydrate d'éthidium (BET).* Note (*) de MM. **Michel Hospital** et **Bernard Busetta**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bromhydrate d'éthidium ou bromhydrate de 2.7-diamino-9 phényl-10 éthylphénanthridinium fait partie de la série des dérivés de la phénanthridine qui inhibent la synthèse des acides nucléiques. Selon différents auteurs, cette inhibition est vraisemblablement due à une fixation de cette

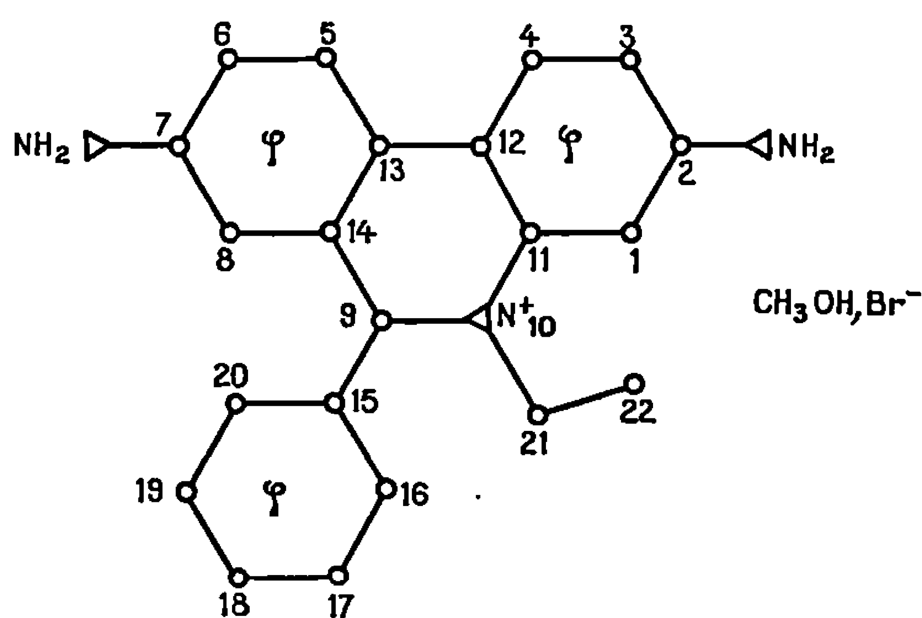


Fig. 1.

molécule entre les paires de bases superposées dans l'hélice, d'où l'intérêt de connaître la structure exacte de ces composés.

Le bromhydrate d'éthidium cristallise avec une molécule d'alcool méthylique par molécule de bromhydrate au cours du lent refroidissement d'une solution dans un mélange eau-alcool.

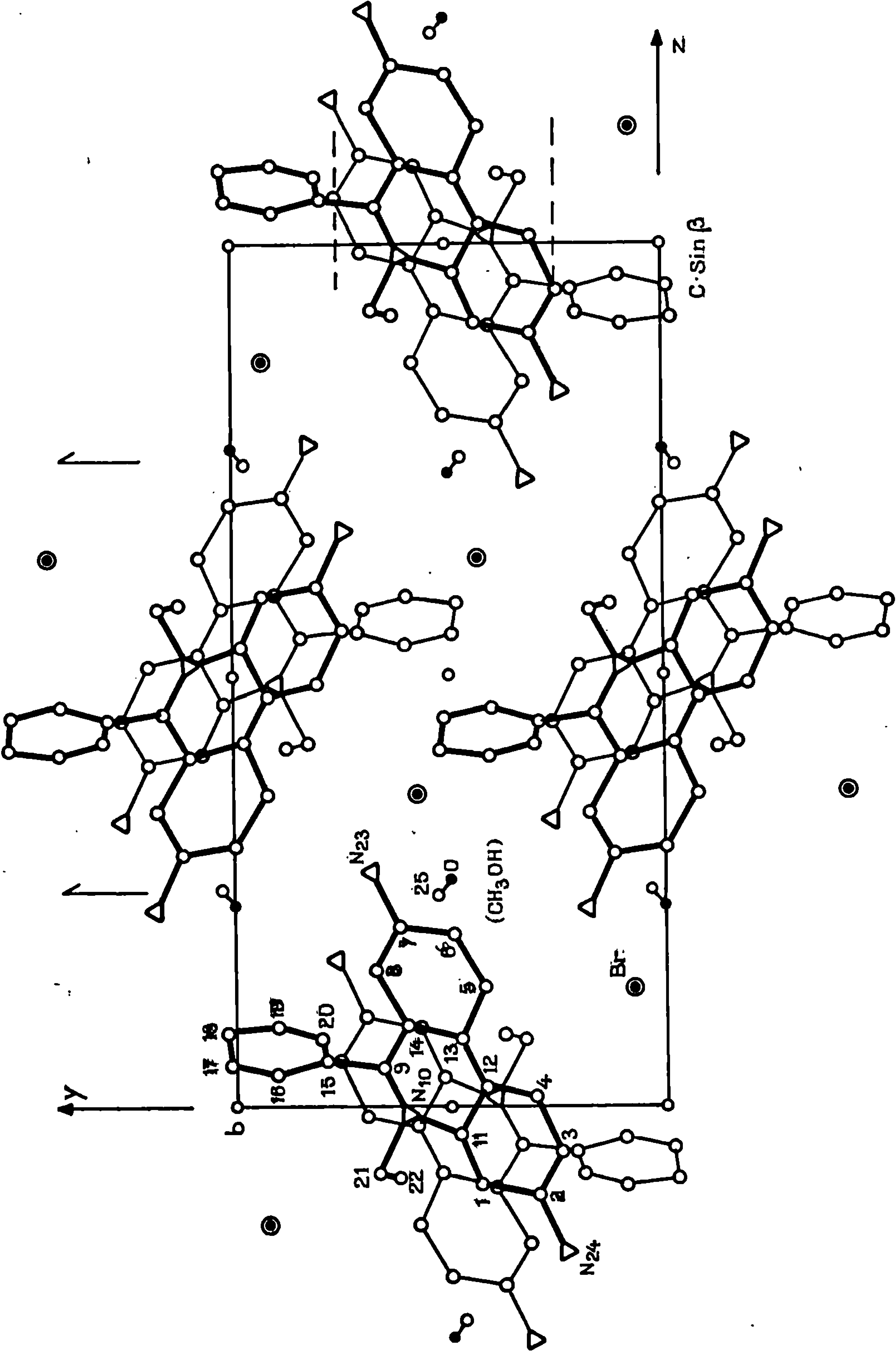
Les paramètres de la maille cristalline monoclinique mesurés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$$a = 9{,}83 \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$b = 10{,}56 \pm 0{,}02,$$
$$c = 20{,}57 \pm 0{,}03,$$
$$\beta = 108^\circ 30'.$$

Le nombre de molécules par maille est 4 dans le groupe $P\,2_1/c$.

Les intensités de 2 830 taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

L'atome de brome a été localisé par l'étude de la fonction de Patterson. Des sections de densité électronique utilisant les taches de diffraction pour



y
z
b
C·Sin β
N23
N24
N10
Br
(CH3OH)
O
1
2
3
4
5
6
7
8
9
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
25

Fig. 2.

lesquelles la contribution de l'atome de brome était au moins égale au tiers de l'intensité observée, ont permis de placer les autres atomes de la molécule.

L'affinement des positions atomiques sur les projections principales a été exécuté sur « I. B. M. » 1620. L'affinement tridimensionnel ainsi que les sections, soit de la fonction de Patterson, soit de la densité électronique, ont été faites sur « I. B. M. » 360-44.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont fournis par le tableau suivant :

	x.	*y*.	*z*.	B.
Br	—0,006	0,076	0,143	3,5
C (1)	0,181	0,430	—0,092	2,4
C (2)	0,123	0,308	—0,102	2,0
C (3)	0,087	0,244	—0,049	2,6
C (4)	0,108	0,299	0,013	2,6
C (5)	0,150	0,433	0,145	2,4
C (6)	0,169	0,497	0,205	2,7
C (7)	0,224	0,622	0,212	2,1
C (8)	0,259	0,677	0,157	2,1
C (9)	0,285	0,664	0,042	1,8
N (10)	0,262	0,608	—0,017	1,5
C (11)	0,198	0,484	—0,029	1,2
C (12)	0,164	0,422	0,025	2,0
C (13)	0,185	0,484	0,088	1,7
C (14)	0,244	0,609	0,098	1,3
C (15)	0,356	0,788	0,052	1,7
C (16)	0,277	0,901	0,039	3,0
C (17)	0,349	0,017	0,059	3,5
C (18)	0,492	0,018	0,087	3,1
C (19)	0,570	0,905	0,097	3,0
C (20)	0,502	0,791	0,082	2,8
C (21)	0,304	0,670	—0,073	1,7
C (22)	0,445	0,626	—0,076	2,8
N (23)	0,239	0,687	0,272	2,5
N (24)	0,103	0,249	—0,165	3,0
C (25)	0,611	0,522	0,253	4,7
O	0,736	0,480	0,236	4,5

Le facteur de reliabilité à ce stade de l'affinement est R = 0,15. La figure 2 illustre la projection de la structure suivant l'axe O*x*.

L'environnement de l'atome de brome dans l'assemblage cristallin est caractérisé par les distances suivantes :

Br...N (amine)	3,5 Å
Br...O	3,0 »

L'angle dièdre entre le plan moyen du cycle phénanthridine et le plan moyen du cycle phényle est de 88°. Celui existant entre le cycle phénanthridine et le groupement éthyle est de 80°.

Nous poursuivons actuellement l'affinement pour localiser si possible les atomes d'hydrogène et affecter chaque atome d'un coefficient thermique anisotrope.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(*Laboratoire de Cristallographie associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'α-cyanocinnamonitrile.*

Note (*) de M. PATRICK AUVRAY, présentée par M. Jean Wyart.

L'α-cyanocinnamonitrile (C_6H_5) (H) $C=C(CN)_2$ appartient au système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$. Les paramètres sont les suivants :

$a = 9{,}38 \pm 0{,}03$ Å, $b = 4{,}01 \pm 0{,}02$ Å, $c = 22{,}14 \pm 0{,}03$ Å, $\beta = 93{,}5 \pm 0^{\circ}{,}5$.

La structure de ce composé a été déterminée par la méthode d'addition symbolique. Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés, appliquée à l'espace à trois dimensions. On a pu préciser les distances interatomiques, les angles des liaisons, et montrer que la molécule n'est pas plane.

Les dinitriles éthyléniques de formule générale $(R_1)(R_2)C=C(CN)_2$ ont déjà fait l'objet d'études physicochimiques : réactivité [(1), (2), (3)], réduction polarographique (3), détermination de paramètres cristallins (4), susceptibilité magnétique et moment dipolaire (5).

Dans le but d'expliquer les résultats obtenus pour l'α-cyanocinnamonitrile, sa grande réactivité chimique notamment, des hypothèses ont été faites sur l'existence d'une résonance entre le cycle benzénique et les deux groupements nitriles. Du point de vue structural, ceci se traduirait par la planéité de la molécule.

Par évaporation lente, à température ambiante, d'une solution d'α-cyanocinnamonitrile dans l'éthanol, nous avons obtenu des cristaux se présentant sous la forme de minces plaquettes fibreuses, incolores, allongées parallèlement à l'axe *b*.

TABLEAU I.

Indices.	|E|.	Phase.
$\bar{1}$ 2 7	3,86	2 π
$\bar{2}$ 2 1	3,56	2 π
6 3 2	3,82	2 π
$\bar{1}$ 1 3	2,95	*a*

Le système est monoclinique; les paramètres de la maille cristalline, calculés à partir de diagrammes de Bragg et de Weissenberg, ont les valeurs suivantes :

$$a = 9{,}38 \pm 0{,}03\text{ Å},\quad b = 4{,}01 \pm 0{,}02\text{ Å},\quad c = 22{,}14 \pm 0{,}03\text{ Å};$$
$$\beta = 93{,}5 \pm 0^{\circ}{,}5;$$

$Z = 4$; Densité mesurée : 1,23 g/cm³; Densité calculée : 1,22 g/cm³ (5);

Groupe spatial : $P\,2_1/c$.

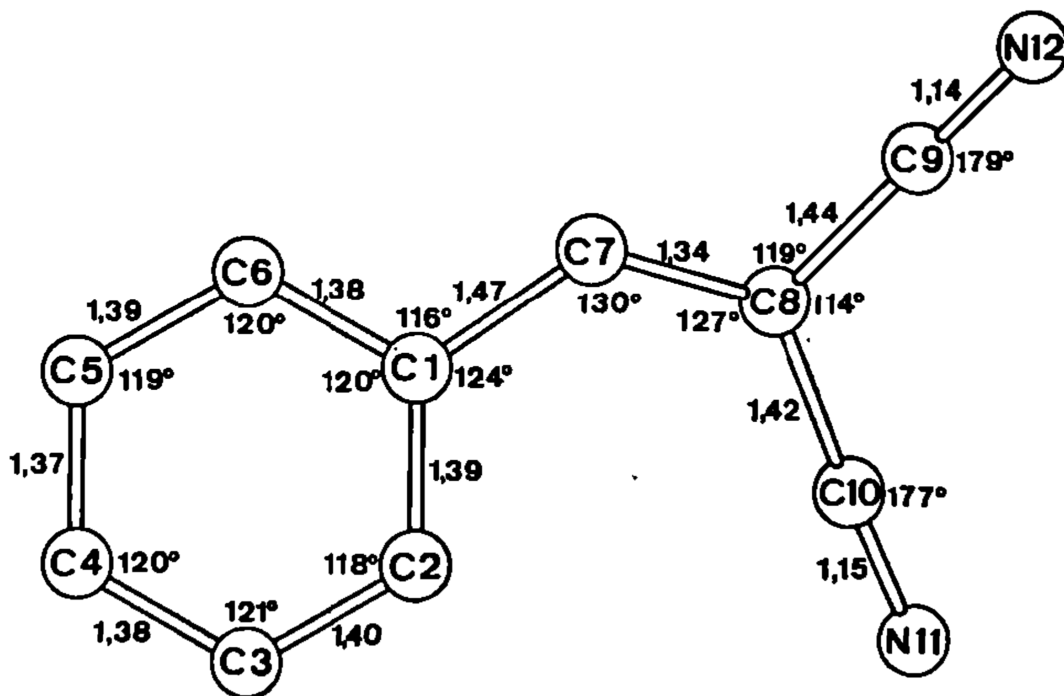
TABLEAU II.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
C_1	—0,266	0,438	0,116	0,0072	0,0325	0,0015	0,0013	0,0005	0,0002
C_2	—0,259	0,306	0,174	0,0079	0,0436	0,0018	0,0006	0,0008	0,0002
C_3	—0,384	0,167	0,195	0,0109	0,0554	0,0020	—0,0007	0,0018	0,0003
C_4	—0,511	0,164	0,159	0,0078	0,0656	0,0031	—0,0010	0,0015	—0,0016
C_5	—0,516	0,299	0,102	0,0074	0,0919	0,0027	—0,0041	—0,0004	0,0024
C_6	—0,395	0,439	0,081	0,0086	0,0799	0,0019	—0,0043	—0,0004	0,0024
C_7	—0,143	0,594	0,088	0,0077	0,0434	0,0014	—0,0013	0,0004	—0,0006
C_8	—0,004	0,595	0,107	0,0082	0,0340	0,0014	—0,0028	0,0004	—0,0004
C_9	0,094	0,761	0,070	0,0075	0,0447	0,0019	—0,0028	0,0001	—0,0002
C_{10}	0,059	0,438	0,159	0,0069	0,0503	0,0020	—0,0043	0,0003	—0,0013
N_{11}	0,117	0,307	0,201	0,0094	0,1112	0,0026	—0,0043	—0,0008	0,0028
N_{12}	0,172	0,898	0,040	0,0096	0,0726	0,0027	—0,0045	0,0005	0,0020

Nous avons appliqué la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle [6] pour la détermination des phases des facteurs de structure, en utilisant des mesures diffractométriques.

A partir de trois phases arbitraires fixant l'origine et d'une phase symbolique supplémentaire (tableau I), nous avons, par l'application de la relation de Sayre [7], $SE_h \sim S \sum_k E_k E_{h-k}$, déterminé les phases de 464 réflexions sur 1560.

La valeur 2π a été attribuée, avec une grande probabilité, à la phase symbolique *a*.



Des sections de densité électronique calculées pour ces 464 réflexions, ont fait apparaître, avec netteté, tous les atomes de la molécule.

La structure a été affinée dans l'espace à trois dimensions par la méthode des moindres carrés [8].

Le facteur résiduel a pour valeur 0,125.

Les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans le tableau II.

Les distances atomiques intramoléculaires et les angles de liaisons sont reportés sur la figure. Les erreurs moyennes faites sur les longueurs des liaisons sont de 0,01 Å, celles relatives aux angles sont de 1°.

Les atomes du cycle benzénique ainsi que l'atome noté C_7, sont situés dans un même plan. Ce dernier fait un angle de 12°,5 avec le plan défini par les deux groupements C—C≡N.

Il apparaît donc que la molécule n'est pas plane et que, de ce fait, la conjugaison entre le cycle benzénique et les groupements nitriles est diminuée. Il s'ensuit que la valeur des angles $(C_2C_1C_7)$, $(C_1C_7C_8)$, $(C_7C_8C_{10})$ est très différente de 120°, et que la longueur de la double liaison C_7C_8 est voisine de celle des doubles liaisons C=C non conjuguées.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) J. P. Almange et R. Carrie, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1781.

(2) R. Carrie et M. Bargain, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1962.

([3]) M. BARGAIN, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Rennes, 1962.
([4]) J. C. MESSAGER, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 89, 1966, p. 134.
([5]) P. RIVET-LE GUELLEC et M. SANQUER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 743.
([6]) J. KARLE et I. L. KARLE, *Acta Cryst.*, 6, 1966, p. 849.
([7]) D. SAYRE, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 60.
([8]) W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LEVY, *A Fortran Crystallographic*, Least-squares Program ORNL-TM-305, 1962.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Cristallogenèse,
C. N. E. T.-C. N. R. S.,
route de Trégastel,
22-Lannion, Côtes-du-Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature des groupements* X_2O_7 *dans les combinaisons du type* $K_8H_2(XO_4)_2X_2O_7$. Note (*) de MM. **Gérard Brun** et **Bernard Peltriaux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude infrarouge de la combinaison deutérée $K_8D_2(PO_4)_2P_2O_7$ et de la combinaison mixte $K_8H_2(PO_4)_2V_2O_7$ permet l'attribution complète des bandes de vibration. Les changements qui apparaissent dans les modes de vibration des groupements X_2O_7 (X = P, As) quand on passe du composé pyro $K_4X_2O_7$ à la combinaison intermédiaire $K_8H_2(XO_4)_2X_2O_7$ nous permettent d'envisager l'hypothèse de groupements X—O—X linéaires pour ces combinaisons.

La combinaison $K_8D_2(PO_4)_2P_2O_7$ est obtenue par recristallisations successives de $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ dans D_2O à chaud (150° environ) en boîte sèche. Les modifications du spectre apparaissent dans le tableau I.

Tableau I.

	$K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$.	$K_8D_2(PO_4)_2P_2O_7$.
$\nu_s PO_3$	985	990
$\nu_{as} POP$	893	893
νPOH	823	815
$\nu_s POP$	700 ép	705 ép
$\nu_{as} PO_3$ (pyro)	1145	1140
$\nu_{as} PO_3$ (ortho)	1115	1115
	1090	1100
δ_{PO_3}	570	540
	540	

La partie du spectre correspondant aux vibrations propres des groupements anioniques est très peu modifiée. On note cependant un déplacement assez net de ce que doit être la bande νPOH :

$$\begin{array}{ccc} \nu POH & \rightarrow & \nu POD \\ 823\ cm^{-1} & & 815\ cm^{-1} \end{array}$$

et de légers déplacements des bandes $\nu_s PO_3$ ($985\ cm^{-1} \rightarrow 990\ cm^{-1}$). Dans la même région du spectre qui est celle où apparaissent les modes de vibration symétriques des groupements PO_3 liés (soit $O_3P—OH$, soit $O_3P—O—PO_3$) la bande située à $893\ cm^{-1}$ reste inchangée. Il semblerait donc que dans le spectre de la combinaison $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ la bande située à $893\ cm^{-1}$ puisse être attribuée au groupement P_2O_7 ($\nu_{as}P—O—P$), tandis que les bandes à 985 et $823\ cm^{-1}$ seraient dues aux vibrations des groupements $O_3P—OH$ ([1]).

Les vibrations des groupements PO_3 et VO_3 de la combinaison $K_8H_2(PO_4)_2V_2O_7$ ([2]) apparaissent dans des régions du spectre suffisamment différentes pour qu'on puisse à peu près distinguer ce qui est dû à l'un ou l'autre et compléter ainsi les précisions apportées plus haut (tableau II).

TABLEAU II.

$K_8H_2(PO_4)_2V_2O_7$.

ν_{OH}	A...	2 920 2 820	$\nu_{as}PO_3$...	1112 1095	$\nu_s VO_3$.....	930
	B...	2 475 2 360	$\nu_s PO_3$....	986 973	$\nu_{as}VO_3$....	880 853
	C...	1 850	νPOH....	825 805	ν_{as}VOV...	750
	D...	1 320 1 265	νPO_3.....	539	?.........	623

Les remarques que nous pouvons faire résultent essentiellement de la comparaison des spectres des deux combinaisons $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ et $K_8H_2(PO_4)_2V_2O_7$.

— Les bandes dues aux vibrations OH lié apparaissent aux mêmes positions dans les deux cas.

— Les vibrations $\nu_s PO_3$ et νPOH qui apparaissent dans le spectre de l'orthophosphate K_2HPO_4 respectivement à 975, 950 cm^{-1} et 850, 835 cm^{-1} sont ici décalées de la même quantité et dans le même sens (vers les plus grandes fréquences pour $\nu_s PO_3$, vers les plus basses fréquences pour νPOH). Comme pour l'orthophosphate seul, elles apparaissent dédoublées dans le spectre de la combinaison phosphate-vanadate.

— Dans la région des vibrations $\nu_{as}PO_3$, le spectre de la combinaison pyrophosphate-orthophosphate présente un maximum supplémentaire à 1145 cm^{-1}. Il peut donc être attribué à la vibration $\nu_{as}PO_3$ des groupements pyrophosphate ($O_3P—O—PO_3$). Dans le spectre du pyrophosphate $K_4P_2O_7$, la même bande de vibration se situe à 1133 cm^{-1}; il y a donc un glissement de 10 cm^{-1} environ vers les plus hautes fréquences.

Par rapport au spectre du pyrovanadate $K_4V_2O_7$ seul, on remarquera un déplacement de la vibration ν_{as}VOV vers les plus grandes longueurs d'onde (780 cm^{-1} $\rightarrow$ 750 cm^{-1}). Un déplacement semblable se produit dans le spectre de vibration du monohydrate $K_4V_2O_7.H_2O$. Nous l'expliquons par l'influence de liaisons hydrogène fortes.

L'ensemble de ces remarques permet d'affirmer que dans les combinaisons $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ et $K_8H_2(PO_4)_2V_2O_7$, les groupements PO_4 occupent vis-à-vis des groupements P_2O_7 ou V_2O_7 des positions analogues. Elles confirment et complètent les hypothèses formulées au début du paragraphe quant à l'attribution des différentes bandes d'absorption.

Le tableau III résume les changements qui apparaissent dans les modes de vibration des groupements X_2O_7 quand on passe du composé pyro $K_4X_2O_7$ à la combinaison intermédiaire $K_8H_2(XO_4)_2X_2O_7$ (X = P, As).

On peut se demander si ces changements résultent d'une modification de la symétrie du groupement. Le fait le plus marquant est la quasi-disparition de la vibration ν_sXOX. Or, on sait qu'une telle vibration

TABLEAU III.

	$K_4P_2O_7$.	$K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$.	$K_4As_2O_7$.	$K_8H_2(AsO_4)_2As_2O_7$ (4).
ν_{as} XO_3	1133	1145	886	898
ν_{as} XOX	910 875	893	770 733	768
ν_s XOX	710	?	561	?

visible infrarouge et en Raman dans l'hypothèse où X—O—X est angulaire (représentation C_{2v}) est interdite en infrarouge et visible en Raman dans l'hypothèse où X—O—X est linéaire (représentation D_{3h}). Des spectres Raman des combinaisons phosphatées et arséniées effectués sur échantillons solides font apparaître des bandes d'absorption assez intenses respectivement à 690 et 556 cm^{-1}.

L'ensemble de toutes ces données est favorable à l'hypothèse de groupements X—O—X linéaires dans les combinaisons du type $K_8H_2(XO_4)_2X_2O_7$.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) G. BRUN, *Rev. Chim. Min.*, 4, 1967, p. 856.
(2) G. BRUN et B. PELTRIAUX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1054.
(3) T. DUPUIS et M. VILTANGE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2582.
(4) B. PELTRIAUX, G. BRUN et M. MAURIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 171.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude par rayons X et par thermogravimétrie du bromite* $Mg(BrO_2)_2, 6H_2O$. Note (*) de MM. **René Diament** et **Michel Sédiey**, présentée par M. Jean Wyart.

Description de la méthode de préparation du nouveau bromite de magnésium hexahydraté. On donne les paramètres de la maille quadratique, les distances réticulaires ainsi que la masse volumique de ce composé.

Poursuivant l'étude sur les bromites du groupe II, nous avons cherché à préparer le bromite de magnésium. Nous avons utilisé la méthode de préparation par double décomposition à partir du bromite de calcium [1] selon la réaction



$$Ca(BrO_2)_2 + MgSO_4 \rightarrow CaSO_4 + Mg(BrO_2)_2.$$

Nous sommes partis d'une solution saturée de bromite de calcium à 6-7°C contenant : $Ca(BrO_2)_2$, 9,22 % ; $Ca(BrO_3)_2$, 0,16 % ; $Ca(OH)_2$, 0,11 % ; $CaBr_2$, 0,31 % et Ca total, 1,52 %.

Cette solution a été obtenue en laissant pendant 40 jours à 6-7°C une solution saturée préparée à 26°C à partir de bromite de calcium purifié par lavage. La réaction de double décomposition se réalise en engageant 600 g de solution de départ à 20°C. On ajoute progressivement en agitant 3 g de $Mg(OH)_2$ et 57 g de $MgSO_4, 7H_2O$. Au cours de cette addition, le pH passe de la valeur 12,2 à la valeur 10,1, mais cette variation importante n'entraîne cependant pas la destruction de l'ion bromite. Après 5 mn d'agitation la suspension est filtrée et la solution est abandonnée pendant 48 h à la température de 6 à 8°C. Des cristallites jaunes (couleur caractéristique des bromites) se forment alors ; ils sont isolés à la température ambiante sur un verre fritté, lavés par une solution saturée de $Mg(OH)_2$ à 10°C puis séchés sur une assiette poreuse pendant 24 h à −12°C. On obtient ainsi environ 1 g de cristallites.

Le nouveau composé est le bromite de magnésium hexahydraté comme le montrent les analyses de trois préparations différentes

$Mg(BrO_2)_2, 6H_2O$	98,8 %	99,0 %	98,7 %
$Mg(BrO_3)_2, 6H_2O$	–	–	1,5 »
$MgBr_2, 6H_2O$	0,8 %	–	0,6 »
Total des sels hydratés	99,6 %	99,0 %	100,8 %

Le bromite est dosé par son pouvoir oxydant en milieu alcalin et le magnésium par complexométric. On obtient pour ce dernier élément la valeur de 6,79 g pour 100 g de produit.

TABLEAU.

d_{obs}(Å).	d_{calc}(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d_{obs}(Å).	d_{calc}(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.
5,92.....	5,917	15	1 0 1	2,04.....	2,039	5	2 0 4
5,24.....	5,253	63	1 1 0	2,01.....	2,016	4	3 2 1
4,88.....	4,880	10	0 0 2	1,97.....	1,971	4	3 0 3
4,08.....	4,079	13	1 0 2	1,89.....	1,898	2	3 2 2
3,71.....	3,715	75	2 0 0	1,88.....	1,889	3	1 0 5
3,58.....	3,577	82	1 1 2	1,85.....	1,857	6	4 0 0
3,48.....	3,472	9	2 0 1	1,79.....	1,788	5	2 2 4
3,14.....	3,145	7	2 1 1	1,74.....	1,741	4	3 2 3
2,96.....	2,955	100	2 0 2	1,69.....	1,692	4	3 1 4
2,74.....	2,746	5	2 1 2	1,66.....	1,661	5	4 2 0
2,62.....	2,626	18	2 2 0	1,65.....	1,648	2	3 3 2
2,44.....	2,440	8	0 0 4	1,59.....	1,589	2	1 0 6
2,40.....	2,400	2	3 0 1	1,57.....	1,574	4	3 2 4
2,35.....	2,349	5	3 1 0	1,55.....	1,554	2	1 1 6
2,32.....	2,325	5	2 1 3	1,49.....	1,490	2	2 0 6
2,31.....	2,319	3	1 0 4	1,47.....	1,478	2	4 0 4
2,28.....	2,284	2	3 1 1	1,45.....	1,457	2	5 1 0
2,21.....	2,213	2	1 1 4	1,42.....	1,423	2	3 3 4
2,11.....	2,117	7	3 1 2	1,39.....	1,396	4	5 1 2

Les distances réticulaires et les intensités des raies de diffraction, relevées sur le diagramme X (chambre de Guinier, rayonnement Cu K_α) de $Mg(BrO_2)_2$, $6H_2O$, sont consignées dans le tableau ci-dessus.

Les difficultés de préparation de monocristaux de dimensions suffisantes ainsi que l'instabilité de ce sel en atmosphère ordinaire, nous ont empêchés de déterminer directement les paramètres de la maille élémentaire. Cependant, en se servant des abaques de Bunn on peut attribuer à ce composé un réseau quadratique avec

$$\frac{c}{a} = 1,315, \qquad a = 7,42 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad c = 9,76 \text{ Å}.$$

D'après les règles d'extinction, le groupe d'espace le plus probable est $P\bar{4}m2$. La masse volumique déterminée à 22° sur un sel pulvérulent convenablement dégazé est de 2,16 (7) g/cm³. Cette valeur conduit à deux unités moléculaires par maille.

L'analyse thermogravimétrique du bromite de magnésium a été effectuée en atmosphère ordinaire avec une prise d'essai de 200 mg et une vitesse de chauffe de 150°/h. On constate que ce bromite subit deux sortes de pertes :

— déshydratation (entre 53 et 165°) accompagnée d'un départ de brome et d'oxygène, ce qui exclut [contrairement au cas de $LiBrO_2$ (²)] l'obtention de bromite de magnésium anhydre par ce procédé;

— décomposition complète du produit entre 231 et 358°C après un premier palier de pertes (41,7 %) de 165°C à 231° C.

Les pertes totales (88,7 %), en accord avec l'analyse chimique, correspondent au départ de :

6 molécules d'eau d'hydratation,

brome total,

75 % d'oxygène de l'ion bromite.

Le diagramme X du bromite de magnésium complètement décomposé confirme sa transformation en la phase unique MgO, alors que les diagrammes X des bromites alcalino-terreux décomposés par chauffage jusqu'à 368°C ([3]) font apparaître les bromures correspondants.

(*) Séance du 24 mars 1969.

([1]) Brevet français n° 1.493.737 et ses additions 92.474 et 92.491.

([2]) R. Diament, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 589.

([3]) R. Diament *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1234.

(Centre de Recherches de la Société d'Études chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, S.E.C.P.I.A., 98 bis, boulevard Héloïse, 95-Argenteuil, Val-d'Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* MF_2-CrF_3 (M = Ca, Sr, Ba). Note (*)

de MM. **Denis Dumora** et **Jean Ravez**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes CaF_2-CrF_3, SrF_2-CrF_3 et BaF_2-CrF_3 a permis de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles, dont les caractères cristallographiques ont été précisés : $CaCrF_5$ monoclinique, Ca_2CrF_7 orthorhombique, $SrCrF_5$ et $Ba_3(CrF_6)_2$ quadratiques et isotypes, et $Ba_3Cr_5F_{21}$ orthorhombique.

L'étude des systèmes MF_2-FeF_3 (M = Ca, Sr, Ba) avait permis de mettre en évidence cinq phases nouvelles : $CaFeF_5$, $SrFeF_5$, $Sr_3(FeF_6)_2$, $BaFeF_5$ et $Ba_3(FeF_6)_2$ [(1), (2)]. Nous l'avons étendue en remplaçant le fer + III par le chrome + III.

Le fluorure de chrome trivalent utilisé est obtenu par action du gaz fluorhydrique sur $CrCl_3$ à 550°C pendant 24 h. Les réactions de préparation sont effectuées à 700°C en tube scellé d'or ou de platine. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits suivis de trempes à des températures comprises entre 600 et 1100°C. La totalité des systèmes a été explorée.

1. Le système CaF_2-CrF_3. — Une étude radiocristallographique du système CaF_2-CrF_3 a permis de mettre en évidence deux nouvelles phases : $CaCrF_5$ et Ca_2CrF_7.

A. *La phase* $CaCrF_5$. — La température de fusion a été déterminée par A. T. D. : $F_{CaCrF_5} = 895 \pm 15$°C. Une étude réalisée à l'aide d'un monocristal a montré que $CaCrF_5$ cristallisait dans le système monoclinique avec les paramètres : $a = 7{,}53 \pm 0{,}02$ Å; $b = 6{,}47 \pm 0{,}02$ Å; $c = 9{,}01 \pm 0{,}02$ Å; $\beta = 115{,}95 \pm 0{,}05°$.

Les règles d'existence relevées sur des rétigrammes établis selon l'axe Oy : $h0l$, $h = 2n$ et $l = 2n$; $0k0$, $k = 2n$ entraînent le groupe spatial $P2_1/c$, C_{2h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 3{,}16 \pm 0{,}03$) impose quatre motifs $CaCrF_5$ par maille ($d_{calc} = 3{,}150$).

B. *La phase* Ca_2CrF_7. — Cette phase fond de manière non congruente à 825 ± 15°C. Nous n'avons pu obtenir de monocristaux. Le spectre X de Ca_2CrF_7 a cependant pu être indexé dans le système orthorhombique par la méthode de Zachariasen avec les paramètres : $a = 9{,}700 \pm 0{,}003$ Å; $b = 7{,}807 \pm 0{,}003$ Å; $c = 7{,}087 \pm 0{,}003$ Å.

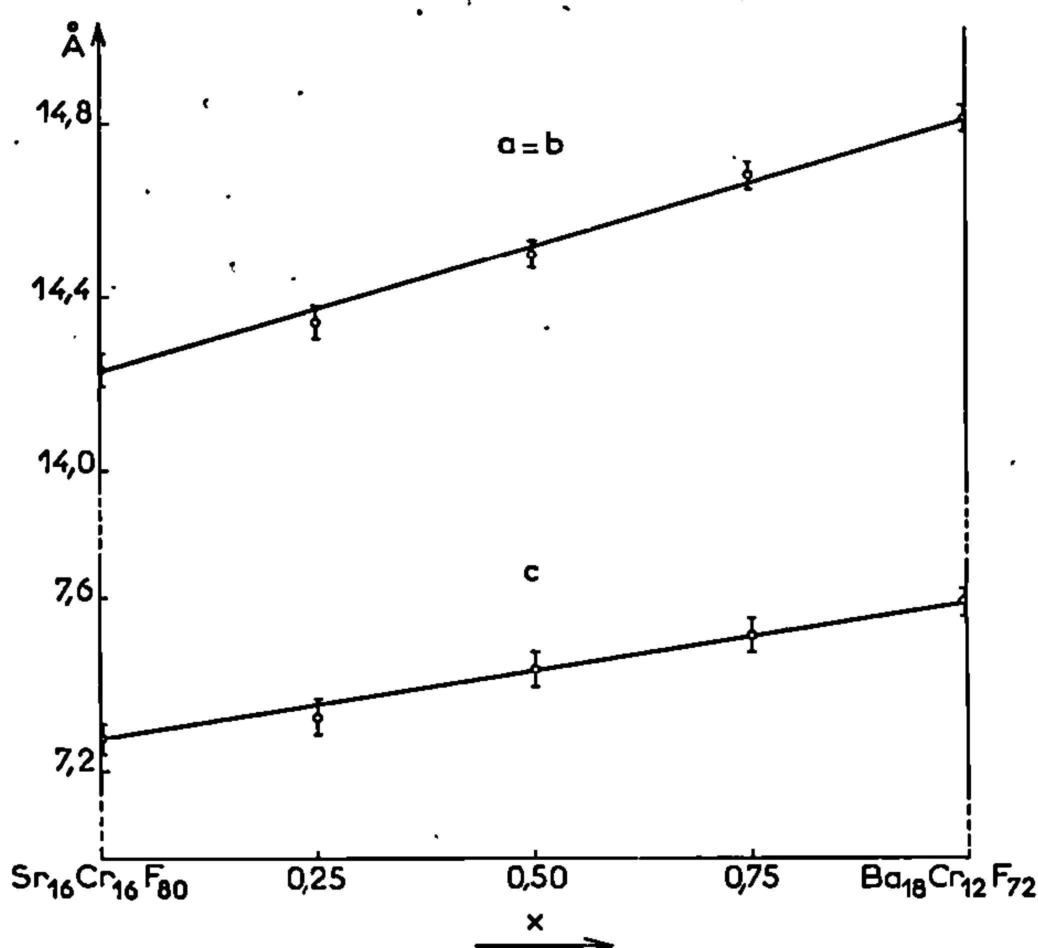
La densité mesurée ($d_{exp} = 3{,}27 \pm 0{,}03$) impose quatre motifs Ca_2CrF_7 par maille ($d_{calc} = 3{,}272$).

2. Le système SrF_2-CrF_3. — Une nouvelle phase a été mise en évidence : $SrCrF_5$; elle fond à 820 ± 10°C. Le spectre Debye-Scherrer

de $SrCrF_5$ a pu être indexé dans le système quadratique par isotypie avec $BaFeF_5$ avec les paramètres : $a = 14,24 \pm 0,02$ Å; $c = 7,289 \pm 0,003$ Å ([1]).

La règle d'existence ($h + k + l = 2n$) est identique à celle de $BaFeF_5$, elle implique l'un des trois groupes spatiaux : I 4, C_4^5, I $\bar{4}$, S_4^2 ou I $4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 4,22 \pm 0,04$) impose 16 motifs $SrCrF_5$ par maille ($d_{calc} = 4,271$).

3. Le système BaF_2-CrF_3. — Une étude radiocristallographique a permis de mettre en évidence deux phases nouvelles : $Ba_3Cr_5F_{21}$ et $Ba_3(CrF_6)_2$.



A. *La phase* $Ba_3Cr_5F_{21}$. — Cette phase fond à 1040 ± 20°C. Une étude sur monocristal a montré que $Ba_3Cr_5F_{21}$ cristallisait dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 13,949 \pm 0,004$ Å; $b = 5,724 \pm 0,003$ Å; $c = 4,949 \pm 0,003$ Å.

La densité mesurée ($d_{exp} = 4,47 \pm 0,04$) impose un motif $Ba_3Cr_5F_{21}$ par maille ($d_{calc} = 4,502$).

B. *La phase* $Ba_3(CrF_6)_2$. — Cette phase fond à 915 ± 15°C. Le spectre Debye-Scherrer a été indexé, par isotypie avec $Ba_3(FeF_6)_2$ et $SrCrF_5$, dans le système quadratique avec les paramètres : $a = 14,807 \pm 0,004$ Å; $c = 7,587 \pm 0,003$ Å.

La règle d'existence ($h + k + l = 2n$) implique l'un des trois groupes spatiaux : I 4, C_4^5; I_4, S_4^2 ou I $4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 4,45 \pm 0,04$) impose six motifs $Ba_3(CrF_6)_2$ par maille ($d_{calc} = 4,458$).

Une série continue de cristaux mixtes de symétrie quadratique et de formule $Ba_{18x}Sr_{16(1-x)}Cr_{4(4-x)}F_{8(10-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) se forme entre $SrCrF_5$ et $Ba_3(CrF_6)_2$, analogue à celle obtenue entre $SrFeF_5$ et $Ba_3(FeF_6)_2$,

mais plus étendue. La variation des paramètres *a* et *c* en fonction de la composition suit une loi de Végard (*figure*).

L'étude structurale en cours permettra d'expliquer la corrélation entre les mailles élémentaires des phases $SrCrF_5$ et $Ba_3(CrF_6)_2$, isomorphes mais de stœchiométrie différente ([3]).

(*) Séance du 24 mars 1969.

([1]) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1967, p. 1325.

([2]) R. von der Mühl, J. Galy et S. Andersson, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 569.

([3]) La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine nous a apporté son aide matérielle.

(*Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux composés de formule* MTe_3O_8 (M = Ti, Zr, Hf, Sn) *de structure fluorine déformée.* Note (*) de MM. **Jean Galy** et **Georges Meunier**, présentée par M. Henri Moureu.

Les composés de formule MTe_3O_8, dans lesquels M = Ti, Zr, Hf, Sn, obtenus par synthèse des oxydes MO_2 et TeO_2 sont isotypes. Ils cristallisent dans le système cubique, leur structure déterminée sur monocristal dérive de celle de la fluorine.

L'étude des systèmes TeO_2-MO_2 où M peut être le titane, le zirconium, le hafnium ou l'étain permet de mettre en évidence une phase nouvelle de formule MTe_3O_8.

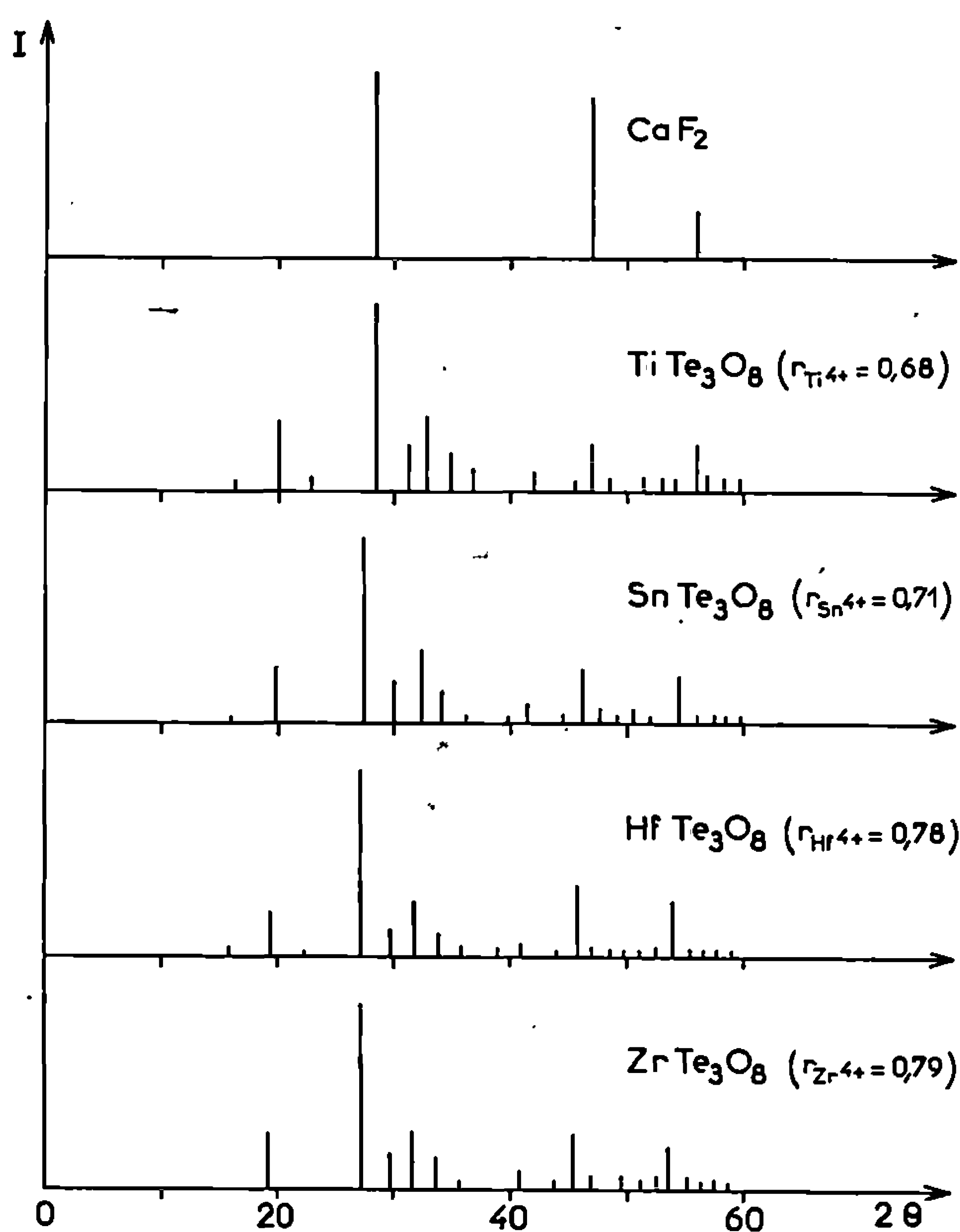
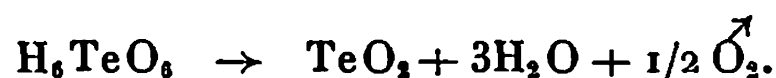


Fig. 1.

L'oxyde de tellure TeO_2 de départ est obtenu par dégradation thermique à 600°C de l'acide orthotellurique :



$$H_6TeO_6 \rightarrow TeO_2 + 3H_2O + 1/2\, O_2 \nearrow.$$

Les phases MTe_8O_8 (M = Ti, Zr, Hf, Sn) sont préparées à partir de mélanges en quantité stœchiométrique d'oxydes TeO_2 et MO_2 finement pulvérisés :



$$3\,TeO_2 + MO_2 \rightarrow MTe_3O_8.$$

On opère, soit en tube scellé, soit sous pression d'oxygène d'une atmosphère. Deux traitements thermiques de 12 h séparés par un broyage sont effectués à 700°C.

Les phases obtenues se présentent à l'état de poudres finement cristallisées dont la couleur jaune plus ou moins foncée varie avec la nature

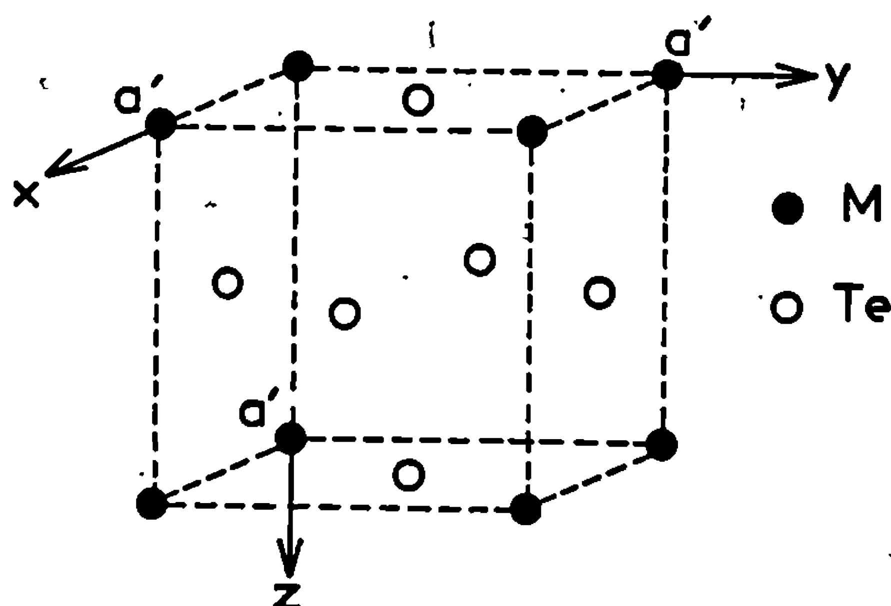


Fig. 2.

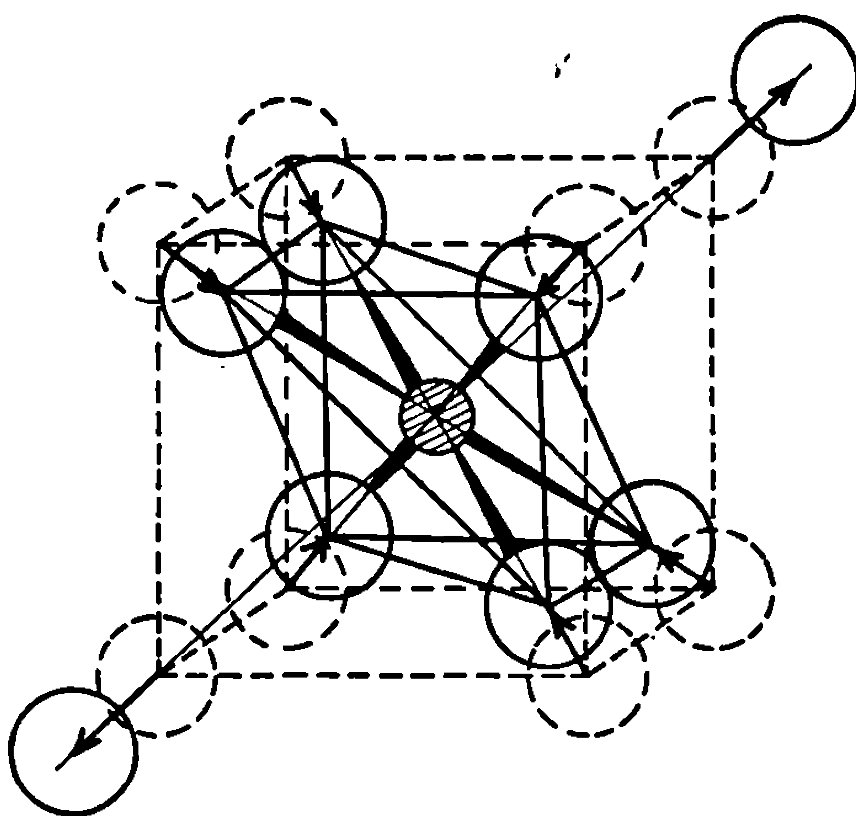


Fig. 3. — Environnement du titane.

de l'ion M^{4+}. Elles fondent de manière congruente ou se décomposent à une température d'autant plus élevée que la taille de l'ion M^{4+} est plus importante (tableau).

TABLEAU.

	a(Å).	d_{exp}.	d_x.	T(°C).	Couleur.	$r_{M^{4+}}$(Å)([4]).
$TiTe_3O_8$.....	10,956	5,64	5,65	846 ([a])	Jaune orangé	0,68
$SnTe_3O_8$.....	11,144	6,02	6,04	917 ([b])	Jaune	0,71
$HfTe_3O_8$.....	11,291	6,32	6,36	950 ([c])	Jaune clair	0,78
$ZrTe_3O_8$.....	11,308	5,50	5,53	950 ([c])	Jaune très clair	0,79

([a]) Fusion congruente.
([b]) Fusion non congruente.
([c]) Décomposition.

Elles sont caractérisées par des spectres de diffraction X originaux qui ne diffèrent que par de faibles déplacements de raies, ainsi qu'en témoigne la figure 1, à laquelle nous joignons le spectre de CaF_2. Les raies de CaF_2 coïncident pratiquement avec quelques-unes des raies les plus intenses des phases MTe_3O_8, impliquant ainsi une structure dérivant de celle de CaF_2. Le spectre X de chacune a pu être indexé dans le système cubique avec un paramètre pratiquement double de celui de la fluorine ($a_{CaF_2} = 5{,}4626$ Å). Le tableau montre que a augmente avec le rayon de l'ion M^{4+}. Les densités mesurées selon la méthode de la poussée hydro-

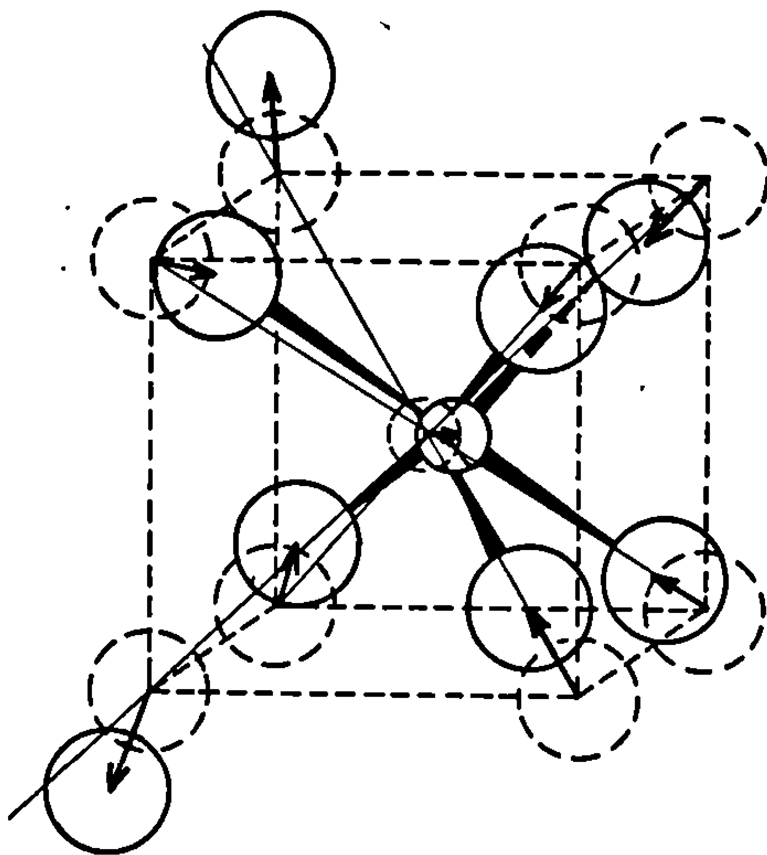


Fig. 4. — Environnement du tellure.

statique sont en bon accord avec les densités calculées pour huit motifs MTe_3O_8 par maille ([1]).

Une étude par diffraction X effectuée sur un monocristal de composition $TiTe_3O_8$ confirme les valeurs des paramètres. Les règles d'existence relevées sont les suivantes :

$$hkl:\ h+k+l=2n;$$
$$hk0:\ h=2n\quad (k=2)$$

impliquant pour la symétrie cubique le groupe spatial T_h^7, I a 3. Ces données permettent d'indexer sans équivoque les spectres X des phases MTe_3O_8.

La structure fine a été déterminée sur un monocristal de $TiTe_3O_8$. Les atomes de tellure et de titane s'ordonnent à partir d'une sous-maille cubique de type fluorine de paramètre $a' = a_{TiTe_3O_8}/2$. Le titane se place aux sommets de ce cube, dont le tellure occupe sensiblement les milieux des faces (*fig.* 2). C'est la répétition de ce motif qui conduit à une maille de type centré huit fois plus grande. La distribution des cations explique l'apparition d'un spectre de type CaF_2 dans celui des phases étudiées.

Le réseau anionique cubique de la fluorine subit une distorsion, le titane et le tellure se retrouvant ainsi au centre d'octaèdres déformés (*fig.* 3 et 4). Le polyèdre de coordinence oxygéné du tellure est analogue à celui mis en évidence dans la paratellurite TeO_2 [(2), (3)] où quatre oxygènes sont à une distance moyenne de 2,04 Å, deux autres s'éloignant à une distance moyenne de 2,67 Å.

En résumé, les phases $TiTe_3O_8$, $ZrTe_3O_8$, $HfTe_3O_8$ et $SnTe_3O_8$ constituent donc une famille de type structural original qui correspond à une distorsion d'un réseau CaF_2 vraisemblablement due au doublet non engagé du tellure. Leur structure fine fera prochainement l'objet d'un Mémoire détaillé dans une revue spécialisée.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) L. Rabardel, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Brevet C. N. R. S. n° 72.118, 1966.
(2) B. Stehlik et L. Balak, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 14, 1949, p. 595.
(3) J. Leciejewicz, *Z. Krist.*, 116, 1961, p. 345.
(4) F. H. Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes* $Cd(PO_3)_2$-$AgPO_3$ *et* $Cd(PO_3)_2$-$TlPO_3$. Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du diagramme d'équilibre $Cd(PO_3)_2$-$AgPO_3$ met en évidence un seul composé défini : $CdAg(PO_3)_3$, isomorphe de la bénitoïte. Il s'agit d'un trimétaphosphate.

Le diagramme $Cd(PO_3)_2$-$TlPO_3$ permet de mettre en évidence l'existence de deux composés définis :

a. un trimétaphosphate $CdTl(PO_3)_3$ également isomorphe de la bénitoïte;

b. un polyphosphate à longues chaînes : $CdTl_2(PO_3)_4$ monoclinique.

Technique expérimentale. — Pour la détermination des diagrammes d'équilibre, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle en montée de température, à la vitesse de 5°/mn. Les échantillons étaient des mélanges finement broyés de polyphosphate de cadmium et de polyphosphate du

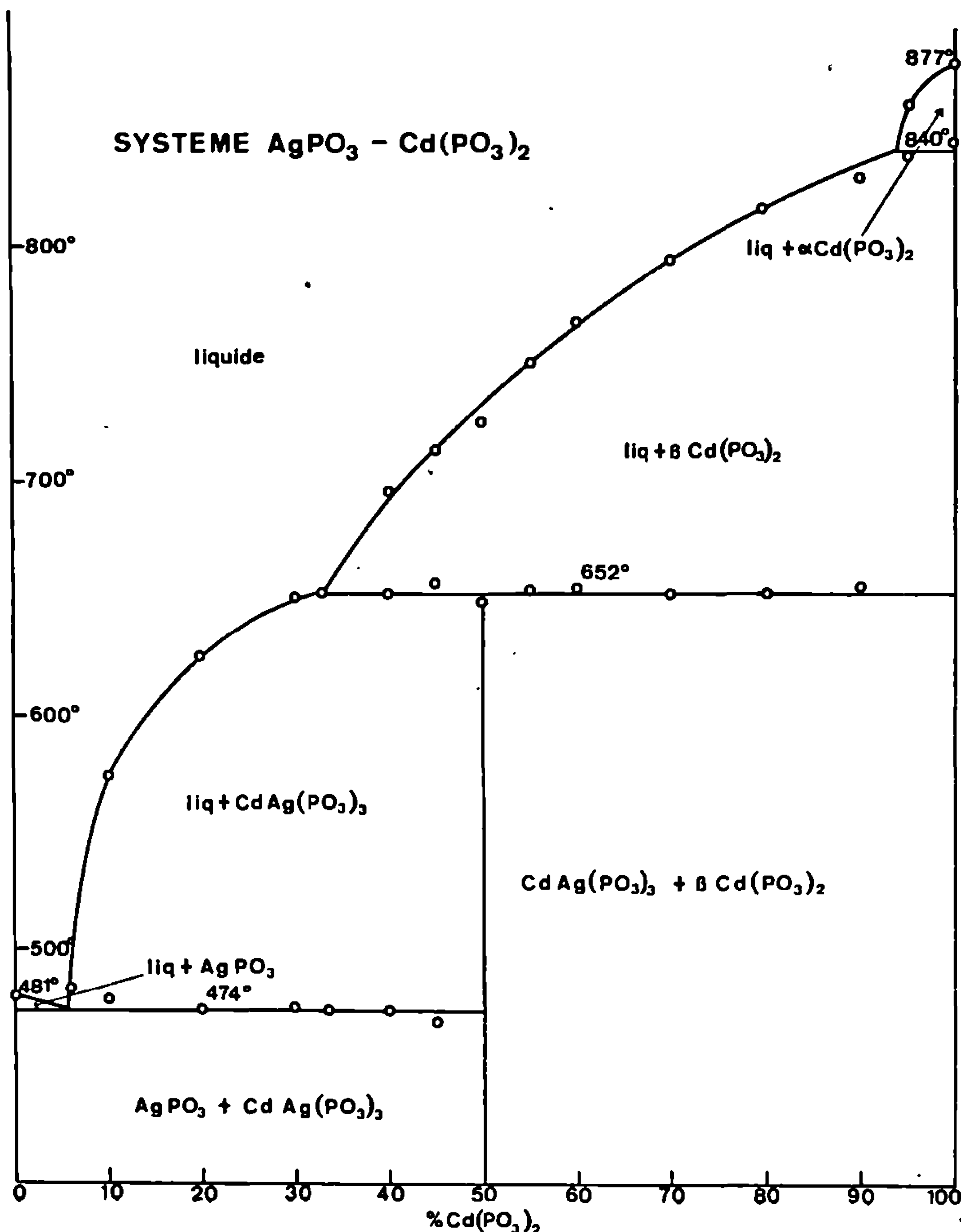


Fig. 1.

cation monovalent calcinés durant plusieurs jours à 400°C pour le diagramme $Cd(PO_3)_2$-$AgPO_3$, à 350°C pour le diagramme $Cd(PO_3)_2$-$TlPO_3$. La calcination était entrecoupée de fréquents broyages d'homogénéisation.

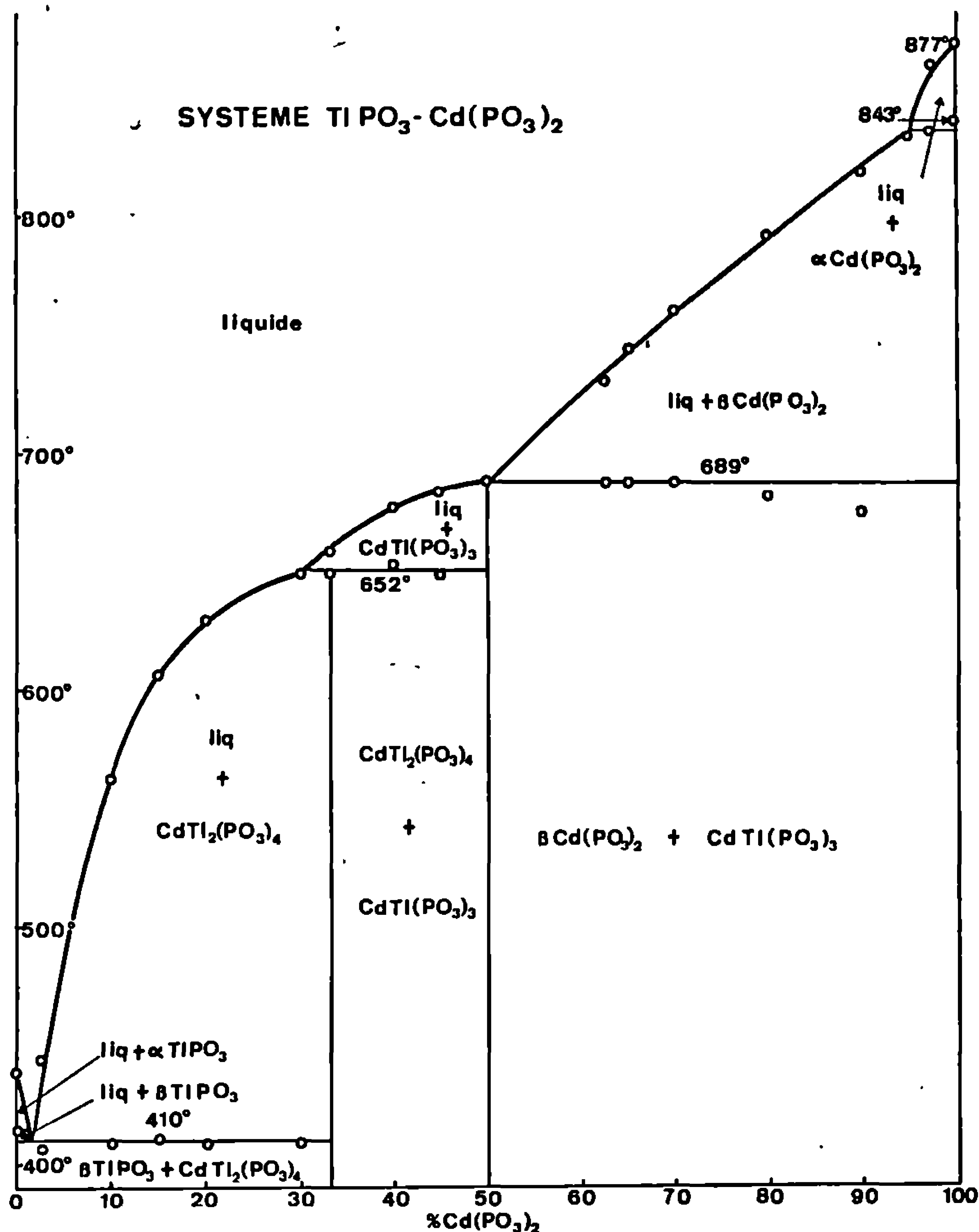


Fig. 2.

Résultats. — A. *Système* $Cd(PO_3)_2$-$AgPO_3$. — La figure 1 donne la représentation graphique de ce diagramme d'équilibre. Un seul composé défini apparaît dans ce système : $CdAg(PO_3)_3$. Il s'agit d'un trimétaphosphate isomorphe de la bénitoïte ($BaTiSi_3O_9$) et déjà étudié par nous [1].

B. *Système* $Cd(PO_3)_2$-$TlPO_3$. — Ici le diagramme obtenu, représenté sur la figure 2, montre l'existence de deux composés définis :

1° $CdTl(PO_3)$ qui est également un trimétaphosphate, isomorphe de la bénitoïte et déjà décrit [1];

2° $CdTl_2(PO_3)_4$. Il s'agit là d'un polyphosphate à longues chaînes non encore décrit.

Étude cristallographique. — $CdAg(PO_3)_3$ et $CdTl(PO_3)_3$ sont tous deux hexagonaux, isomorphes de la bénitoïte : $BaTiSi_3O_9$. Ils ont été décrits ailleurs.

$CdTl_2(PO_3)_4$ n'a encore jamais été signalé. Les diagrammes de diffraction montrent que ce composé est monoclinique avec une maille :

$$a = 11{,}44\ \text{Å}, \quad b = 13{,}20, \quad c = 7{,}854, \quad \beta = 102^\circ{,}68$$

renfermant quatre unités moléculaires. Les extinctions observées sur le dépouillement d'un diagramme de poudre conduisent à deux groupes d'espace possibles *Cc* ou *C* 2/*c*. Le tableau donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce nouveau composé.

Tableau.

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $CdTl_2(PO_3)_4$.

h k l.	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	*h k l.*	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1 1 0...	8,52	8,52	<1	0 4 0...	3,299	3,295	91
1 0 $\bar{1}$...	7,09	–	0	1 1 2...	3,294		
0 2 0...	6,60	6,60	7	2 2 2...	3,121	3,123	10
1 1 $\bar{1}$...	6,24	6,24	29	0 4 1...	3,030	3,027	7
2 0 0...	5,58	5,59	15	3 1 1...	3,010	3,003	
1 1 1...	5,28	5,28		3 1 $\bar{2}$...	2,945	2,944	65
0 2 1...	5,00	5,00	39	1 3 2...	2,916	2,914	
2 2 0...	4,26	–	0	2 0 2...	2,878	2,875	50
1 3 0...	4,09	4,09	16	3 3 0...	2,841	2,837	97
2 2 $\bar{1}$...	4,02	4,02		2 4 0...	2,840		
0 0 2...	3,831	3,831	<1	3 3 $\bar{1}$...	2,823	2,821	4
1 3 $\bar{1}$...	3,737	3,736	100	4 0 0...	2,791	2,788	20
1 1 2...	3,736			2 4 1...	2,766	2,763	8
3 0 $\bar{1}$...	3,680	–	0	1 3 2...	2,691	2,688	2
3 1 0...	3,582	3,578	68	2 2 2...	2,638	–	0
3 1 $\bar{1}$...	3,545	3,543	70	4 2 $\bar{1}$...	2,601	2,598	4
2 0 $\bar{2}$...	3,543			2 4 1...	2,571	2,566	19
1 3 1...	3,495	3,493	95	4 2 0...	2,571		
2 2 1...	3,485	3,482		1 5 0...	2,569		
0 2 2...	3,313	–	0	1 1 $\bar{3}$...	2,568		

Les intensités observées sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu obtenues sur diffractomètre « Philips Norelco » à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$. Les *d* observés sont mesurés sur chambre de Guinier à la longueur d'onde du cobalt K_α.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) M. T. Pouchot, I. Tordjman et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 89, 1966, p. 405.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique de Métal, rue des Martyrs,* CEDEX n° 166, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

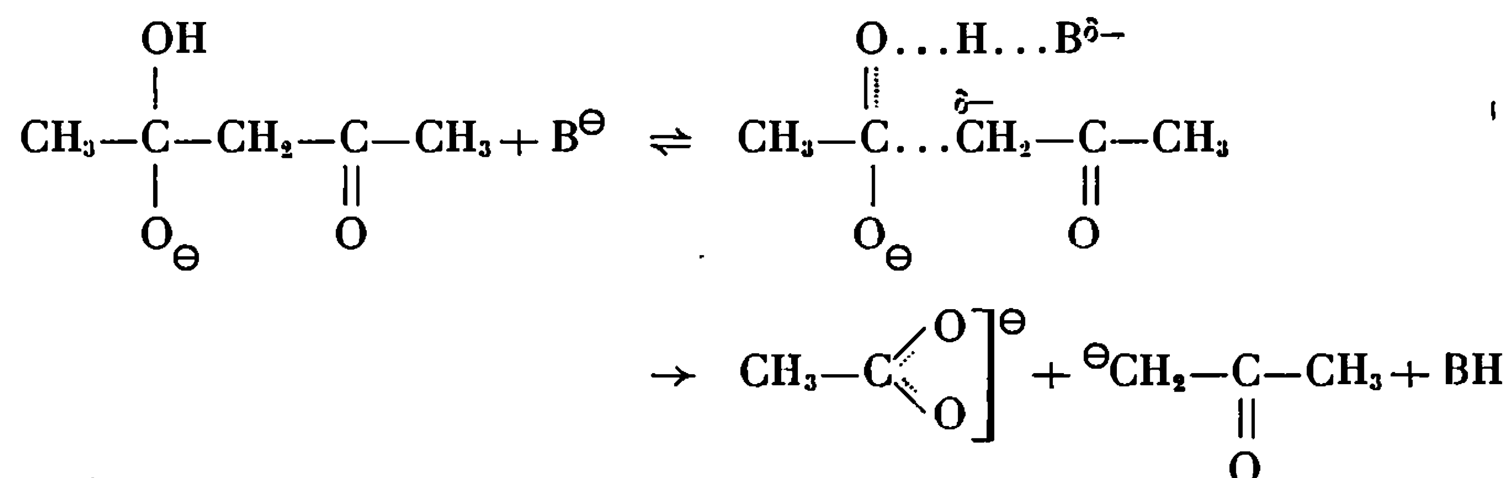
CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet isotopique du deutérium sur la cinétique de coupure alcaline de l'acétylacétone.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Calmon**, présentée par M. Georges Champetier.

La vitesse de coupure de l'acétylacétone dans la soude deutériée fait apparaître un effet isotopique primaire k^{H}/k^{D} voisin de 4 confirmant l'hypothèse d'un transfert de proton dans l'étape déterminante de la réaction.

Dans une étude précédente [(1), (2)], nous avons apporté de nouvelles données cinétiques sur la réaction de coupure alcaline de l'acétylacétone en acétone et ion acétate. L'examen de la courbe de variation des constantes de vitesse avec le pH nous a conduit à la loi de vitesse :

$$v = k_1[\mathrm{CH}][\mathrm{OH}^-] + k_2[\mathrm{CH}][\mathrm{OH}^-]^2.$$

Dans les milieux les plus basiques le deuxième terme est prépondérant et peut être expliqué par un mécanisme en accord avec la forte entropie d'activation de — 50 cal/°K mesurée dans une solution de soude normale. Nous avons notamment été amené à modifier le mécanisme proposé par Pearson et Mayerle (3) en envisageant un processus simultané de transfert de proton et de coupure :



suivi de la fixation rapide d'un proton sur le carbanion formé.

Dans cette hypothèse l'étape lente est une réaction irréversible dont l'état de transition est suffisamment encombré pour qu'on puisse envisager une forte entropie négative.

Dans le but de préciser ce mécanisme, à défaut de ne pouvoir montrer à un pH élevé l'existence d'une catalyse basique généralisée, nous nous proposons de vérifier que cette réaction est l'étape déterminante en abordant une étude de l'effet isotopique hydrogène-deutérium sur la cinétique de coupure de l'acétylacétone dans une solution normale de soude.

1. Résultats expérimentaux. — Nous avons déjà montré ([2]) que la constante de vitesse k_2 peut être calculée à partir de la valeur expérimentale k_{obs} mesurée dans une solution de soude normale :

$$k_2 = k_{obs} \frac{K_c}{K_e},$$

K_c désignant la constante d'acidité de la forme cétonique de la dicétone et K_e le produit ionique de l'eau.

a. Détermination de la constante d'acidité K_c *dans* D_2O. — La mesure du pK apparent à 25°C dans l'eau lourde (99,78 %) est obtenue à partir de la méthode spectrophotométrique que nous utilisons habituellement ([4]). Précisons toutefois que la valeur du pD des tampons employés correspond à l'indication lue sur le pH-mètre augmentée de 0,40 ([5]).

Le calcul de K_c est fait à partir de

$$pK_c = pK + \log_{10}(1-y),$$

y étant le taux d'énol de l'acétylacétone dans l'eau lourde. Il est évalué à partir du maximum d'absorption ultraviolette de la forme non dissociée de la dicétone dans D_2O ([6]). Les résultats à 25°C sont indiqués dans le tableau I et comparés à ceux obtenus dans l'eau ordinaire.

Tableau I.

Solvant.	pK ± 0,01.	y ± 0,01.	pK_c.	K_c.
H_2O ([6])	9,01	0,17	8,93	$1,17.10^{-9}$
D_2O	9,59	0,18	9,50	$3,16.10^{-10}$

b. Détermination de la constante de vitesse k_2 *dans* D_2O. — La vitesse de coupure est suivie par spectrophotométrie ultraviolette en mesurant la diminution d'absorption à 292 nm de l'anion mésomère carbéniate-énolate ([2]) présent dans une solution de NaOD 1,00 N. Celle-ci est préparée par action directe du sodium sur D_2O et dosée par une solution d'acide sulfurique étalon. Les résultats à 25°C dans l'eau et l'eau lourde sont rapportés dans le tableau II.

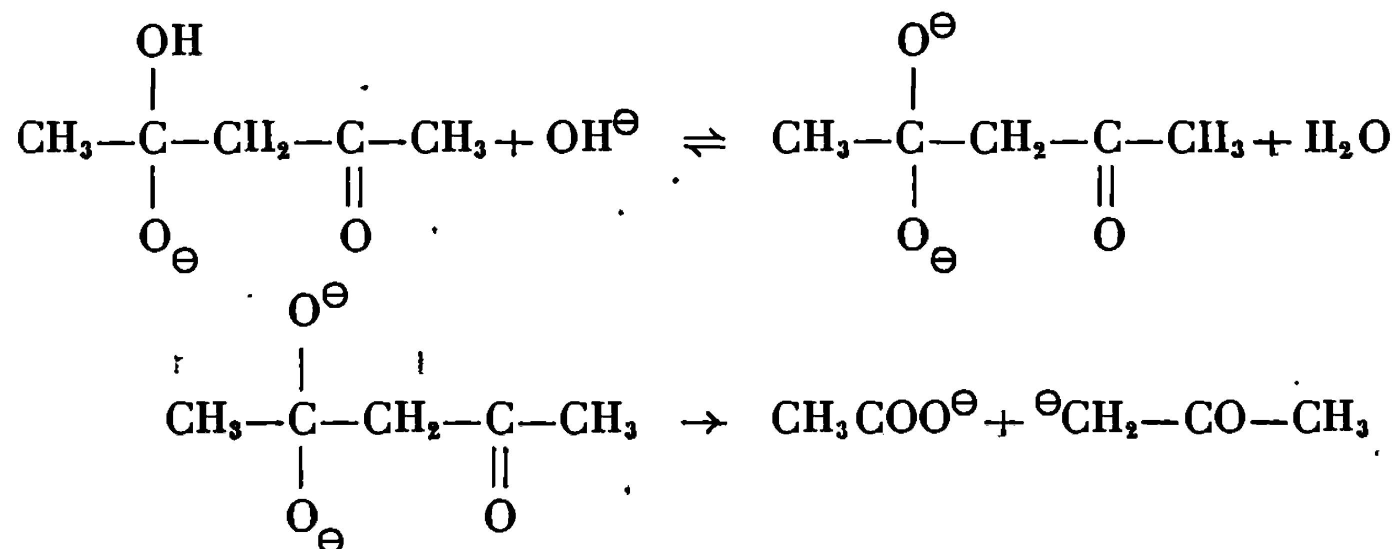
Tableau II.

Solvant.	k_{obs} (mn^{-1}).	k_2 ($mole^{-1}.l^{1}.mn^{-1}$).	$\frac{k_2^H}{k_2^D}$.
H_2O ([2])	1010.10^{-5}	1170	3,82
D_2O	980.10^{-5}	307	

2. Discussion et conclusion. — La constante de vitesse k_2 est près de quatre fois plus faible dans l'eau lourde que dans l'eau ordinaire. Cet effet isotopique relativement élevé, intervenant lorsqu'on remplace les

atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium dans le milieu, est sans doute un effet primaire qui tend à prouver que l'étape déterminante de la cinétique comporte un transfert de proton [7]. Ce résultat est donc bien en accord avec l'étape lente que nous proposons.

En outre, dans le schéma de Pearson et Mayerle [3] :



l'hypothèse suivant laquelle la coupure pourrait être la réaction déterminante est à rejeter définitivement. En effet, pour qu'elle soit envisagée, la vitesse devrait être plus grande dans l'eau lourde que dans l'eau légère parce que la concentration en ion bipolaire y serait plus élevée, OD^- dans D_2O étant une base plus forte que OH^- dans H_2O. Une telle constatation ($k^H/k^D = 0{,}5$) a été faite pour la scission alcaline du métadichlorobenzaldéhyde pour laquelle l'étape lente est bien la coupure de l'ion bipolaire [8].

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) J.-P. Calmon, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1967.
(2) J.-P. Calmon et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3761.
(3) R. G. Pearson et E. A. Mayerle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 926.
(4) P. Maroni et J.-P. Calmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 519.
(5) P. K. Glasoe et F. A. Long, *J. Phys. chem.*, 64, 1960, p. 188.
(6) J.-P. Calmon et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2525.
(7) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 713.
(8) J. F. Bunnett, J. H. Miles et K. V. Nahabedian, *J. Amer. chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2512.

(Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la solvatation du diéthylmagnésium par l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT).* Note (*) de M. **Jean Ducom**, transmise par M. Henri Normant.

Une étude de résonance magnétique nucléaire a permis de mettre en évidence, en solution dans le benzène l'existence du composé Et_2Mg, 2HMPT. Mais si l'agent solvatant est en défaut, le diéthylmagnésium est associé.

Plusieurs travaux, effectués ces dernières années, ont permis de connaître le degré d'association d'un grand nombre de dérivés organomagnésiens [1]. Par contre, la littérature ne donne que très peu de renseignements sur la solvatation de ces mêmes composés : par analyse aux rayons X, on a pu obtenir quelques résultats sur les cristaux [2], mais rien ne permet d'affirmer que les mêmes espèces existent en solution et à l'état solide.

Pour essayer de préciser ces phénomènes de solvatation nous avons principalement utilisé la résonance magnétique nucléaire. Lorsque l'échange entre le solvant « lié » et le solvant « libre » est suffisamment lent pour que deux types de signaux soient détectables, la mesure du degré de solvatation est immédiate. Malheureusement, Evans a pu montrer [3] que ce cas très favorable ne se rencontrait presque jamais lors de l'étude des organomagnésiens. On peut également obtenir des résultats intéressants en étudiant l'influence de la dilution sur les divers déplacements chimiques mesurables. Cette méthode a été utilisée par Roos [4], mais, à cette époque, les mesures n'étaient pas assez précises pour fournir des conclusions valables, surtout aux fortes concentrations.

Nous avons donc été amené à employer une technique déjà utilisée dans le domaine des organométalliques [[5], [6], [7]], technique qui consiste à dissoudre dans un solvant inerte des proportions variables d'organomagnésien et d'agent solvatant.

Pour commencer cette étude, nous nous sommes placé dans les conditions opératoires les plus simples :

— solvant inerte : le benzène qui ne donne aucun signal dans la région étudiée;

— organomagnésien : le diéthylmagnésium, pour lequel on mesure le déplacement chimique interne ($\Delta = \delta_{CH_3} - \delta_{CH_2}$), ce qui évite tout problème de référence;

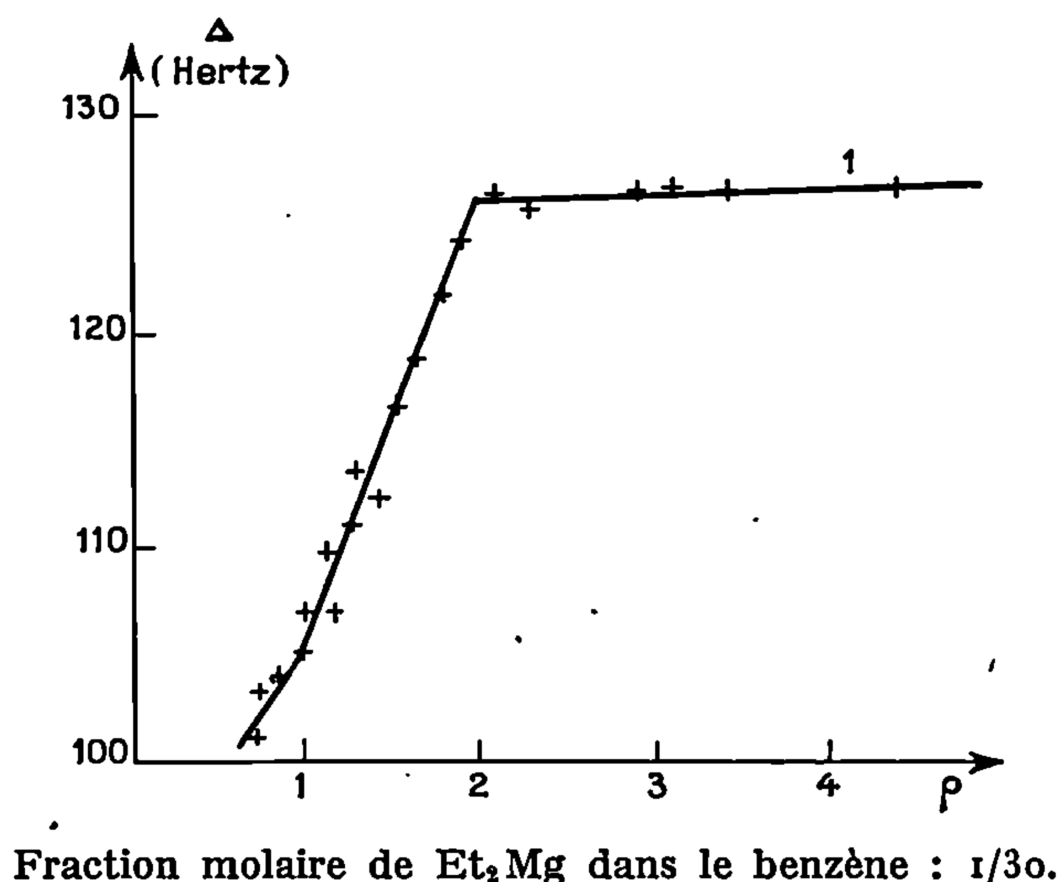
— agent solvatant : le HMPT, produit très basique [8], ce qui doit entraîner une augmentation de l'importance des phénomènes étudiés.

Pratiquement nous avons évaporé à sec une solution éthérée de diéthylmagnésium. Nous avons ensuite ajouté du benzène et la quantité mini-

male de HMPT nécessaire pour obtenir une dissolution quasi totale du solide. La valeur la plus faible obtenue pour

$$\rho = \frac{\text{nombre de mole de HMPT}}{\text{nombre de mole de } Et_2Mg}$$

est de l'ordre de 0,6. On peut ensuite faire varier ρ en ajoutant de l'HMPT. Les spectres R. M. N. ont été enregistrés sur « Varian » A 60 ou sur Jeol JNMC 60 H, la fraction molaire de Et_2Mg dans le benzène étant égal à 1/30.



Fraction molaire de Et_2Mg dans le benzène : 1/30.

La courbe 1 traduit les résultats obtenus. On peut observer une cassure très nette pour $\rho = 2$, ce qui semble indiquer une solvatation préférentielle du diéthylmagnésium par 2 molécules de HMPT. On peut remarquer que pour cette valeur de ρ, le déplacement chimique interne est très voisin de celui obtenu dans le cas d'une solution dans le HMPT pur ([9]) (différence de l'ordre de 5 Hz).

Contrairement à ce que l'on trouve en étudiant d'autres agents solvatants, la position du signal de l'HMPT ne varie pratiquement pas lorsque ρ change. Ceci s'interprète facilement en remarquant que les hydrogènes sont, dans cette molécule, très éloignés de l'oxygène qui se coordonne sur le magnésium.

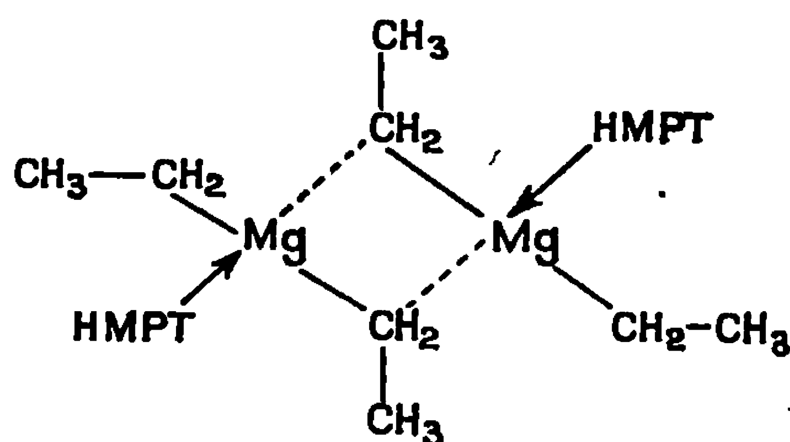
Il est impossible de confirmer les résultats ci-dessus, en travaillant sur des solutions très concentrées de diéthylmagnésium dans le HMPT pur, car la solubilité n'est pas suffisante et l'on ne peut obtenir des valeurs de ρ inférieures à 2.

L'étude précédente ne donne malheureusement aucun renseignement sur la structure des produits obtenus lorsque $\rho < 2$. Nous avons essayé de compléter ces résultats par des mesures cryoscopiques effectuées dans des conditions voisines (tableau).

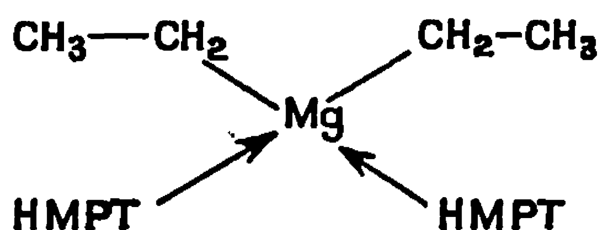
TABLEAU.

(Et_2Mg) (mole/kg).	ρ.	$\Delta n = k\,\Delta t$ donné par cryoscopie.	Polymérisation $\frac{\Delta n}{(R_2Mg)}$.
0,075	0,8	0,030	0,4
0,063	0,9	0,034	0,54
0,095	1,2	0,053	0,56
0,145	1,36	0,094	0,65
0,109	1,95	0,10	0,92

On rend très bien compte de ces résultats en supposant que pour $\rho = 1$ l'espèce présente est



et que, par addition d'agent solvatant, on obtient le monomère de façon quantitative.



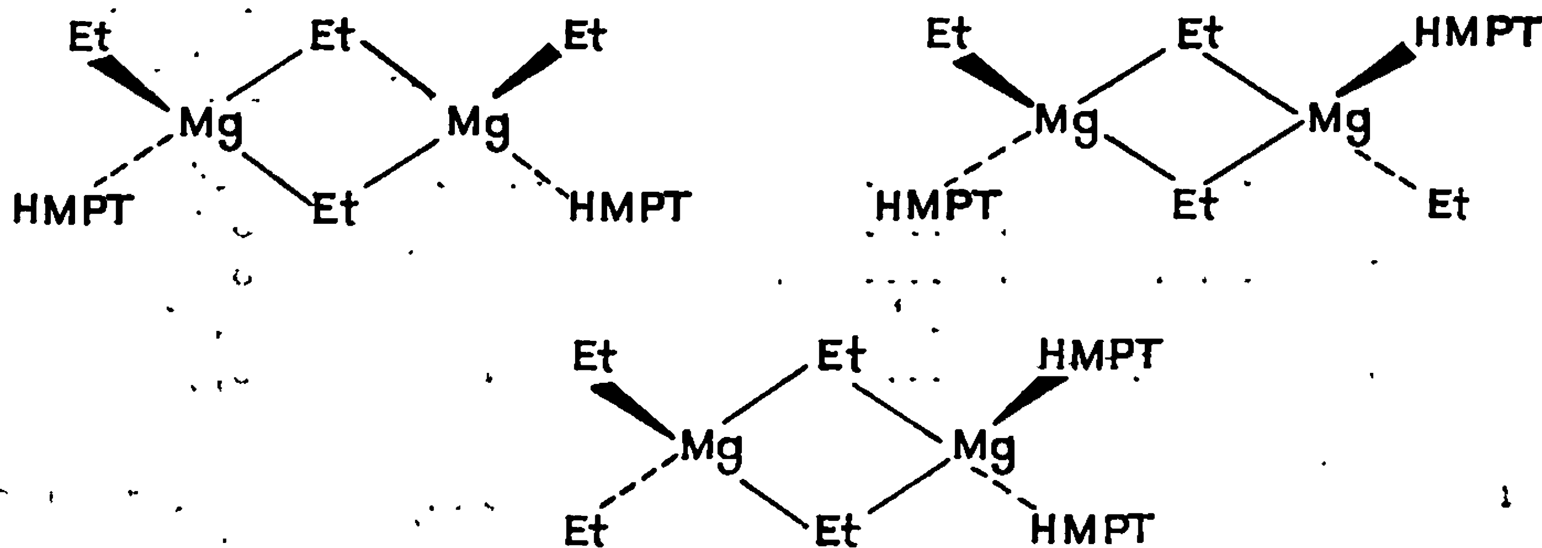
On peut imaginer que lorsque ρ est inférieur à 1, il se forme un trimère mais que la limite de solubilité est alors vite atteinte.

Notre hypothèse est confirmée par une étude plus précise des spectres R. M. N. obtenus précédemment :

Lorsque ρ est inférieure à 2, le signal du méthylène du diéthylmagnésium est fortement élargi; ceci s'explique aisément en supposant un échange relativement lent entre les deux types d'éthyles existant alors : terminal et en pont. Par contre, lorsque ρ est plus grand que 2, tous les éthyles sont identiques et le signal du CH_2 retrouve une largeur normale.

En abaissant la température, ρ étant égal à 1, nous avons obtenu un élargissement encore plus important du signal fourni par le méthylène, et chose plus surprenante, l'apparition de trois doublets dans la région de l'HMPT. On n'observe, par contre, aucun changement du spectre lorsqu'on abaisse la température d'une solution pour laquelle ρ est supé-

rieur à 2. La seule interprétation que nous pouvons avancer actuellement est celle d'un échange lent entre les espèces suivantes :



Des mesures analogues avec d'autres solvants sont en cours.

(*) Séance du 24 février 1969.
(1) B. J. WAKEFIELD, *Organometallic Reviews*, 1, 1966, p. 131.
(2) G. D. STUCKY et R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1002.
(3) D. F. EVANS et M. S. KHAN, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 4648.
(4) H. ROOS et W. ZEIL, *Ber. Bunsenges Physik Chem.*, 67, 1963, p. 28.
(5) S. TOPPET, G. SLINCK et G. SMETS, *J. Organometal. Chem.*, 9, 1967, p. 205.
(6) Y. TAKASHI, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 40, 1967, p. 612.
(7) Y. TAKASHI, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 40, 1967, p. 1001.
(8) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.
(9) J. DUCOM, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1148.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels,
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition de diazoalcanes sur les cétones et esters alléniques.* Note (*) de Mmes **Pierrette Battioni**, **Annie Aspect**, **Liliane Vo Quang** et M. **Yen Vo Quang**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition du diazométhane du diazoacétate d'éthyle et du diphényldiazométhane s'effectue toujours sur la double liaison en α du groupe attracteur. Le sens de la cycloaddition paraît être fonction de l'encombrement des réactifs utilisés. Seul le diphényldiazométhane fournit, dans certains cas, des produits de diaddition.

La cycloaddition de diazoalcanes sur les composés alléniques a été peu étudiée [(1) à (5)]. Avec les diènes-1.2 porteurs de groupes attracteurs : nitrile (6), ester (7), acide (8), l'addition se fait sur la double liaison située en α de ce groupe. Dans ce cas, des réarrangements de pyrazolines en pyrazoles ont été signalés ainsi qu'une inversion du sens de la cycloaddition lorsque l'allénique est tétrasubstitué.

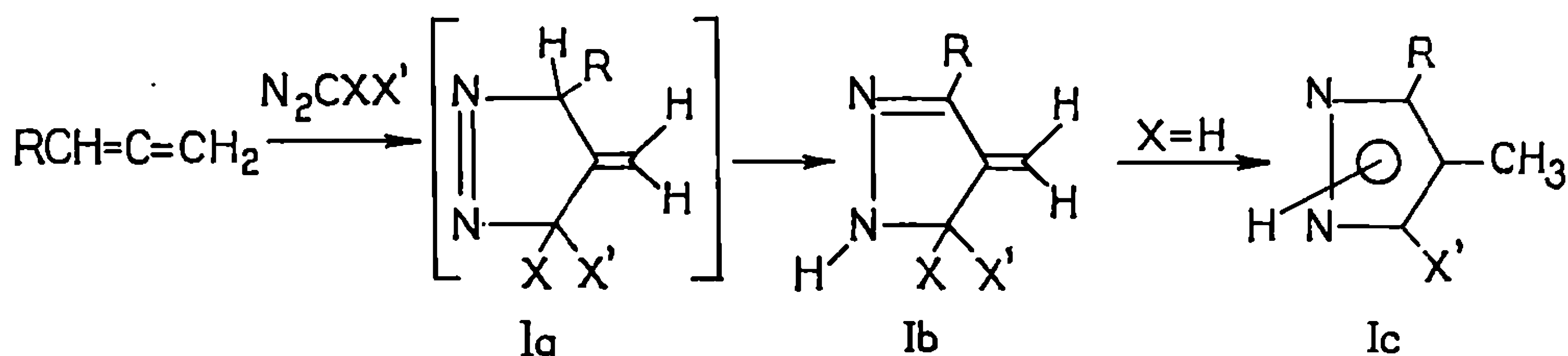
La présente Note concerne l'addition du diazométhane, du diazoacétate d'éthyle et du diphényldiazométhane sur les cétones et esters alléniques monosubstitués.

Les cétones et esters alléniques ont été préparés par les méthodes de Gaudemar et Couffignal [(9), (10), (11)].

Les réactions ont été conduites avec une quantité équimoléculaire de diène-1.2 et de diazoalcanes [dans les conditions des tableaux (A) et (B)]. Après réaction, les solvants ont été chassés à froid sous vide partiel. La composition du mélange réactionnel brut a été déterminée dans chaque cas par spectrométrie moléculaire. La structure des composés formés a été établie sur les produits isolés.

La cycloaddition de diazoalcanes sur les cétones et esters alléniques monosubstitués s'effectue principalement sur la double liaison située en α du groupe attracteur.

Avec le diazométhane et le diazoacétate d'éthyle, le sens de la cycloaddition est univoque : l'azote du diazoalcane se fixe sur le carbone portant le groupe fonctionnel.



La Δ_1-pyrazoline (1 *a*) n'a pu être mise en évidence.

Le diazométhane à 0° conduit à un mélange de Δ_2-méthylène pyrazoline (I *b*) et de méthylpyrazole (I *c*). En utilisant un excès de réactif, à température ambiante, seuls les pyrazoles (I *c*) N-méthylés ont pu être isolés.

TABLEAU A.

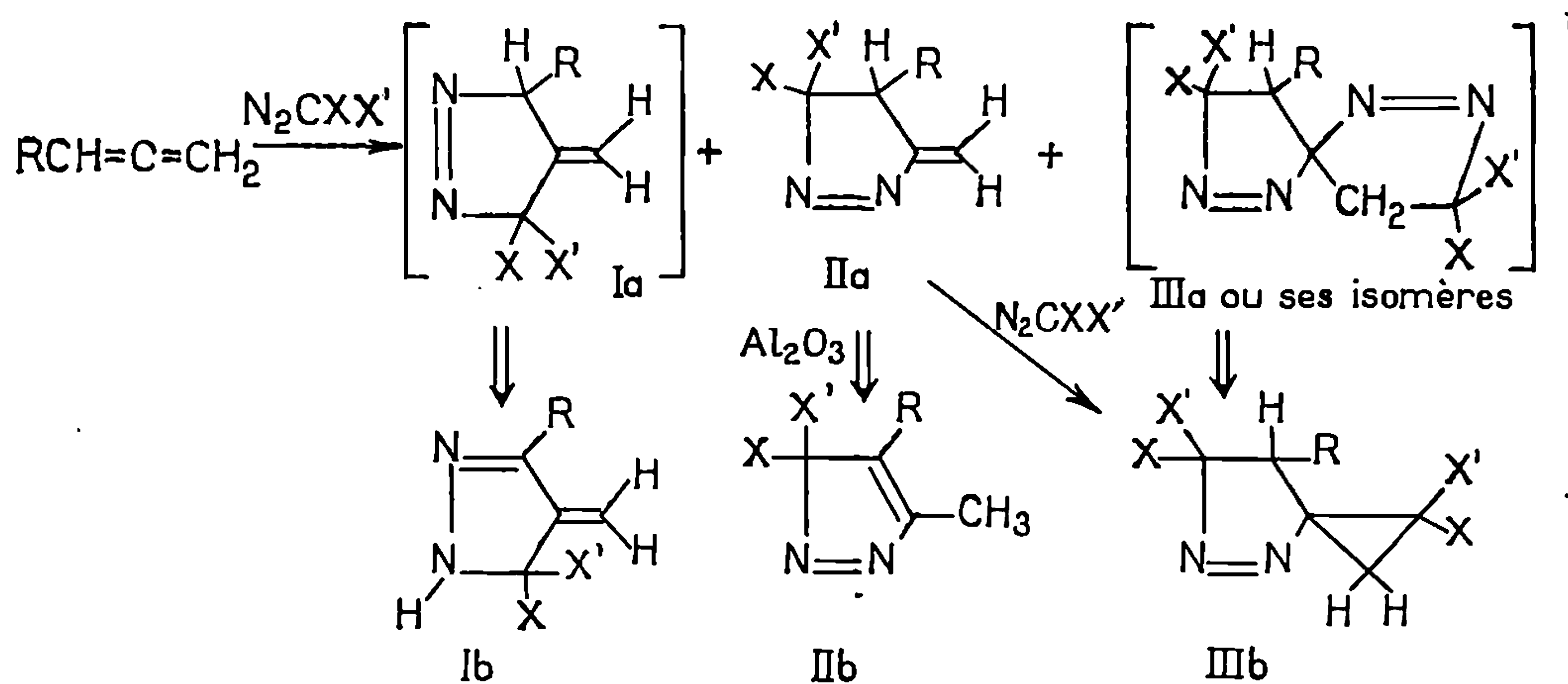
Diène-1.2 (R).	X = X' = H (1). Produits formés.	*t* (h).	θ (°).	Rdt (%).	X = H; X' = $COOC_2H_5$ (1). Produits formés.	*t* (j).	θ (°).	Rdt (%).
CH_3CO—	I*b* + I*c*	20	0	49	I*c* (3)	5	0	7
C_3H_7CO—	I*b* + I*c*	6	0	34	I*c*	13	20 à 25	58
CH_3OCO—	I*b* + I*c*	15	0	84	I*c*	12	20 à 25	40
C_2H_5OCO	I*c* (2, 4)	1200	20 à 25	48				

(1) quantité équimoléculaire de réactifs, solvant éther; (2) N_2CH_2 en excès 1,4 mole/mole; (3) solvant éther de pétrole; (4) les seuls produits isolés sont les pyrazoles (I *c*) N-méthylés.

Le diazoacétate d'éthyle donne un seul pyrazole (I *c*).

Les Δ_2-pyrazolines (I *b*) ont été caractérisées en R. M. N. (solvant $CDCl_3$ ou DMSO) par la présence de deux protons vinyliques [R, $\delta.10^{-6}$ (JHz) = CH_3CO, 5,85 (4) et 5,06 (4); C_3H_7CO, 6,05 (4) et 5,16 (4); CH_3OCO, 5,94 (4) et 5,46 (3,5)]. Ces protons sont couplés avec le méthylène de la pyrazoline [R, $\delta.10^{-6}$ (JHz) = CH_3CO, 4,49 (4); C_3H_7CO, 4,46 (4); CH_3OCO, 4,71 (3,75)]. Les pyrazoles (I *c*) (X = X' = H) présentent en R. M. N. (solvant DMSO) un proton en 3 (5) [$\delta.10^{-6}$ (JHz) = 7,58 à 7,61 (0,7 à 0,8)] couplé avec le groupe méthyle [$\delta.10^{-6}$ (JHz) = 2,22 (0,7 à 0,8)] [([12]), ([13])]. Les pyrazoles (I *c*) (X = H, X' = $COOC_2H_5$) ont été identifiés par saponification et décarboxylation.

Avec le diphényldiazométhane, on observe la formation de composés correspondants aux deux sens de la cycloaddition.



La Δ_2-pyrazoline (I *b*) domine dans le cas des cétones alléniques. La pyrazoline (II *a*) et le composé spirannique (III *a*) n'ont pu être isolés. Avec l'heptadiène-1.2 one-4, le produit (III *b*) est séparé avec un faible rendement. Dans le cas du butadiène-1.2 oate de méthyle, il se forme des composés correspondants aux deux sens d'addition. Le produit majoritaire est la pyrazoline (II *a*). La cycloaddition semble donc se faire principalement dans le sens inverse de celui observé avec les cétones. Il se forme en outre le composé de diaddition (III *b*) alors qu'il reste du diène-1.2 présent dans le milieu. En augmentant la proportion relative de diphényldiazométhane, on n'observe plus que la formation des pyrazolines (I *b*) et (III *b*). Ce dernier composé peut être également préparé (Rdt 85 %) par action du diphényldiazométhane sur la pyrazoline (II *a*).

TABLEAU B.

$X = X' = C_6H_5$.

Diène-1.2 (R).	*t* (j).	I *b*.	II *a*.	III *b*.
CH_3CO—....................	5	51 (2)	–	–
C_3H_7CO—....................	4	74 (2)	–	5 (2)
CH_3OCO—....................	7	25 (3)	44 (3)	8,5 (3)
	6	24 (4)	–	74 (4)

(1) quantité équimoléculaire de réactif, solvant éther de pétrole; (2) après cristallisation; (3) après séparation en chromatographie sur couche mince; (4) $N_2C(C_6H_5)_2$ en excès 4 moles/mole, Rdt évalué en R. M. N.

Les méthylènepyrazolines ont été identifiées en R. M. N. par l'existence de deux protons vinyliques [R, $\delta.10^{-6}$ (JHz) = I *b*, CH_3CO, 6,91 et 5,16; C_3H_7CO, 6,55 et 5,04; CH_3OCO, 6,14 et 4,91; II *a*, CH_3OCO, 6,39 (2, 1 et 1) et 5,85 (2 et 1)]. La Δ_1-pyrazoline (H *a*) (R = CH_3OCO) présente, en outre, un proton cyclique à $4{,}49.10^{-6}$ (J = 2,2 Hz). Les protons du méthyle de la pyrazolénine (II *b*) (R = CH_3OCO) résonnent à $2{,}76.10^{-6}$. Les composés spiranniques (III *b*) sont caractérisés par leurs protons cyclopropaniques [R, $\delta.10^{-6}$ (JHz) = C_3H_7CO, 2,97 (7) et 2,20 (7); CH_3OCO, 2,87 (6,5) et 2,47 (6,5)] et par leurs protons pyrazoliniques [R, $\delta.10^{-6}$, C_3H_7CO, 3,52; CH_3OCO, 3,51].

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) I. A. D'Yakonov, *J. Gen. Chim. U. S. S. R.*, 15, 1945, p. 473; *Chem. Abstr.*, 40 1946, p. 4718.
(2) P. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2587.
(3) R. J. Crawford et D. M. Cameron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2589.
(4) A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 464.
(5) P. Battioni et Y. Vo Quang, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1310.
(6) W. Ried et H. Mengler, *Ann.*, 678, 1964, p. 105.
(7) S. D. Andrews et A. C. Day, *Chem. Comm.*, 1967, p. 902.

(8) S. Corsano, L. Capito et M. Bonamico, *Ann. Chim.*, Italie, 48, 1958, p. 140.
(9) M. Gaudemar et R. Couffignal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 42 et Communication privée.
(10) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, Paris, 1, 1956, p. 184.
(11) G. Eglinton, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield et M. C. Whiting, *J. Org. Chem.*, 1954, p. 3197.
(12) H. C. N. Tien Duc, *Thèse*, Montpellier, 1966.
(13) J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3727.

(*Laboratoire de Recherche de Chimie organique,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énolisation d'une cyclopropylcétone par l'anion diméthylsulfinyle.* Note (*) de MM. **Claude Agami** et **Max Audouin**, présentée par M. Henri Normant.

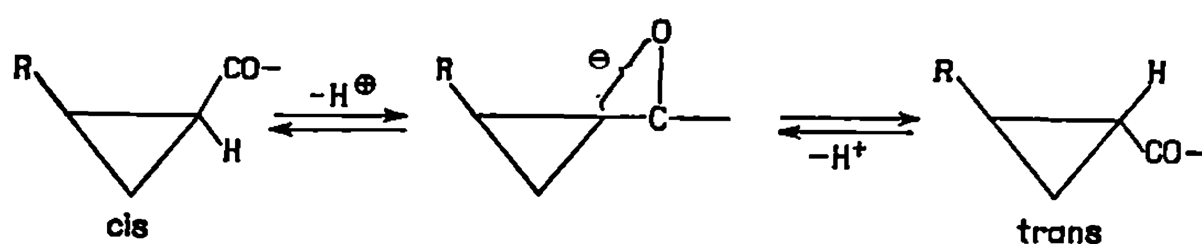
Le *cis*-phényl-1 acétyl-2 cyclopropane s'isomérise en son isomère *trans* sous l'action de l'anion diméthylsulfinyle dans le DMSO à 60°C, ce qui implique une énolisation avec départ d'un hydrogène cyclopropanique.

La publication récente de Shechter et coll. ([1]), qui traite de l'énolisation de la phénylcyclopropylcétone et de la dieyclopropyleétone, nous incite à exposer les premiers résultats — très fragmentaires — que nous avons obtenus dans ce domaine.

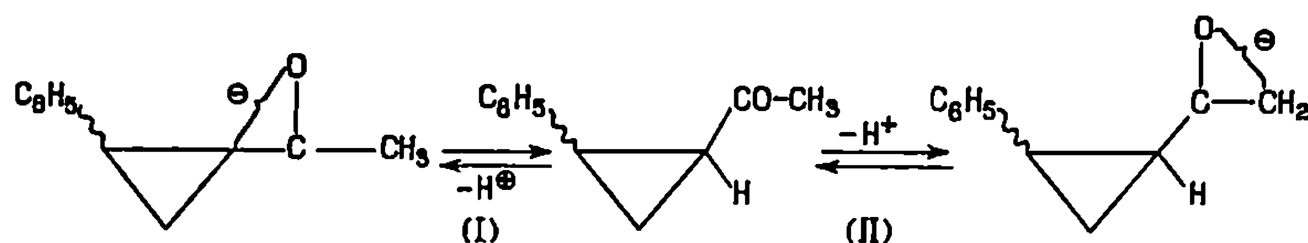
En effet, ces auteurs n'ont pas constaté de réaction d'échange entre le deutérium et l'hydrogène cyclopropanique en α de la fonction carbonyle; la base utilisée étant l'ion deutérioxyde DO^- dans un mélange d'eau lourde et de diméthylformamide. Alors que dans ces mêmes conditions, l'isobutyrophénone et la diisopropyleétone sont relativement faciles à deutérier. Van Wijnen, Steinberg et De Boer ([2]) avaient abouti très récemment à des conclusions analogues en étudiant la possibilité d'énolisation de ces mêmes cétones par le méthylate de sodium dans le méthanol.

De nombreux résultats démontrent en fait la très faible acidité d'un tel atome d'hydrogène [([3]), ([4])]; cette propriété ne se retrouvant pas pour des esters ou des nitriles α-cyclopropaniques [([5]), ([6])].

Nous avons abordé ce problème d'une façon différente des auteurs précédents. Dans le cas d'une cétone cyclopropanique substituée sur le cycle, une énolisation éventuelle doit se traduire par une épimérisation :



Nous avons commencé cette étude en examinant la cétone qui devrait *a priori* être la moins favorable pour cette réaction. Le phényl-1 acétyl-2 cyclopropane présente en effet deux possibilités d'énolisation :



et l'on connaît la formation préférentielle des énolates les moins substitués [([7]), ([8])]. Il suffit cependant que l'équilibre I se produise, en proportion

même faible par rapport à II, très favorisé, pour qu'il soit possible d'observer une isomérisation *cis-trans* de la cétone cyclopropanique.

Nous avons choisi comme agent basique l'anion diméthylsulfinyle $CH_3SO-CH_2^-$, en solution dans le diméthylsulfoxyde. Ce réactif est préparé par action de l'hydrure de sodium sur le DMSO; les exceptionnelles propriétés basiques d'un tel milieu sont bien connues ([9]).

Aucune épimérisation ne se produit à température ambiante lorsque la cétone est ajoutée à la solution d'anion de Corey (0,7 N), et après 2 h d'agitation du milieu réactionnel. Par contre, si l'on élève la température jusqu'à 60°C, la cétone cyclopropanique de configuration *cis* s'épimérise; la chromatographie en phase vapeur du produit de la réaction montre que nous nous trouvons alors en présence de l'isomère *trans* exclusivement.

Par contre, l'isomère *trans* ne subit aucune épimérisation dans ces dernières conditions. Cela n'implique pas que l'énolisation suivant l'équilibre I n'ait pas eu lieu mais indique que la forme *trans* est thermodynamiquement favorisée; ainsi que cela avait été établi pour des esters cyclopropaniques ([5]).

La nécessité d'avoir recours à des conditions aussi énergiques pour permettre l'épimérisation de ces composés met bien en évidence la réactivité presque nulle de l'atome d'hydrogène cyclopropanique, en α du carbonyle, lorsqu'il est opposé à une base. A notre connaissance, il n'avait encore été jamais constaté que les cétones de ce type pouvaient s'épimériser.

Nous poursuivons l'étude de l'énolisation et de l'isomérisation d'autres cétones cyclopropaniques dans ce milieu.

(*) Séance du 10 mars 1969.

([1]) H. W. Amburn, K. C. Kauffman et H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 530.

([2]) W. T. Van Wijnen, H. Steinberg et T. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 1968, p. 844.

([3]) F. Piel et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5023.

([4]) J.-L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2107.

([5]) M. Julia, S. Julia, B. Bémont et G. Tchernoff, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 242.

([6]) E. N. Trachenberg et G. Odian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4015.

([7]) H. O. House, *Record of Chemical Progress*, 28, 1967, p. 99; J. M. Conia, *Ibid.*, 24, 1963, p. 43; J. Fauvarque et J.-F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 160.

([8]) Une réaction cinétiquement contrôlée montre en effet cette orientation, alors que l'équilibre thermodynamique du système, en présence d'un excès de cétone, conduit à l'énolate le plus substitué.

([9]) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1345.

(*Sorbonne,*
Laboratoire de Chimie organique,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de mono-(nitrophénylhydrazones) du benzile.* Note (*) de MM. Frédéric Venien, Auguste Brault et Michel Kerfanto, transmise par M. Henri Normant.

L'étude par résonance magnétique nucléaire du déplacement chimique du proton lié à l'azote de mono-(nitrophénylhydrazones) du benzile est faite à température variable, sur des solutions à divers pourcentages de DMSO d_6 et de $CDCl_3$. L'observation des droites $\delta = f(\theta)$ permet de vérifier que les composés se présentent sous la forme « arylhydrazo » et conduit à admettre d'autres conclusions, en particulier que les deux phényles ne sont pas coplanaires.

Dans un travail précédent, l'un des auteurs a étudié les spectres R. M. N. des mono-(nitrophénylhydrazones) du phénylglyoxal [1], les groupements nitrés étant placés, soit en ortho, soit en para, soit en ortho-para. Le problème est ici repris dans le cas du benzile.

Pour toutes ces phénylhydrazones, on peut, *a priori*, prévoir deux structures : (A) (hydrazo) et (B) (énol-azo).



Dans le cas du phénylglyoxal, quelle que soit la fonction carbonyle mise en jeu, les hydrazones se présentent sous la forme (A). L'hydrogène lié à l'azote (seul proton utilisé dans cette étude, et que nous baptiserons désormais « proton ») se manifeste par deux signaux, à environ 11 et 15.10^{-6}, qui sont dus à l'existence de deux isomères syn et anti du type de ceux représentés sur la figure 1 *a*. La conformation de l'isomère syn est fixée en *s-cis*; le problème de la conformation de l'isomère anti n'est pas résolu.

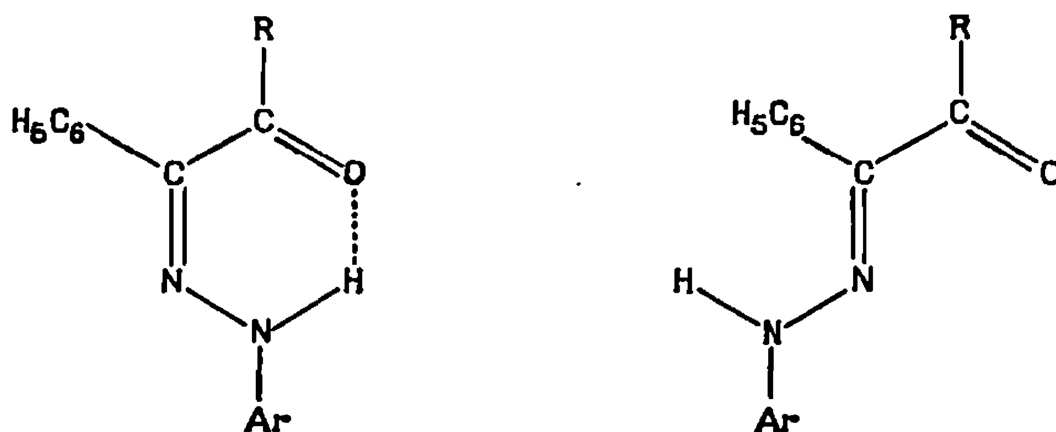


Fig. 1. — (*a*) R = H; (*b*) R = C_6H_5.

Dans le cas des trois mono-(nitrophénylhydrazones) du benzile, on constate également la présence de deux signaux dus au proton; mais cette fois, les valeurs sont très voisines : 11,20 et $11,80.10^{-6}$ pour les dérivés ortho-nitro et ortho-para-dinitro; 10,40 et 10,80 pour le dérivé para-nitro. On doit donc s'attendre à trouver une différence, soit de structure, soit de conformation, entre les hydrazones du phénylglyoxal et celles du benzile.

L'étude des courbes $\delta = f(\theta)$ (*fig.* 2), permet d'apporter certains éclaircissements. D'abord, pour une température donnée, on constate l'effet du groupement Ar : les signaux des dérivés ortho-nitrés sont plus déblindés que ceux du dérivé para-nitré ; l'effet de solvant est faible ($0,10$ à $0,15.10^{-6}$) pour les ortho, mais sensiblement plus fort ($0,20$ à $0,40.10^{-6}$) pour le para.

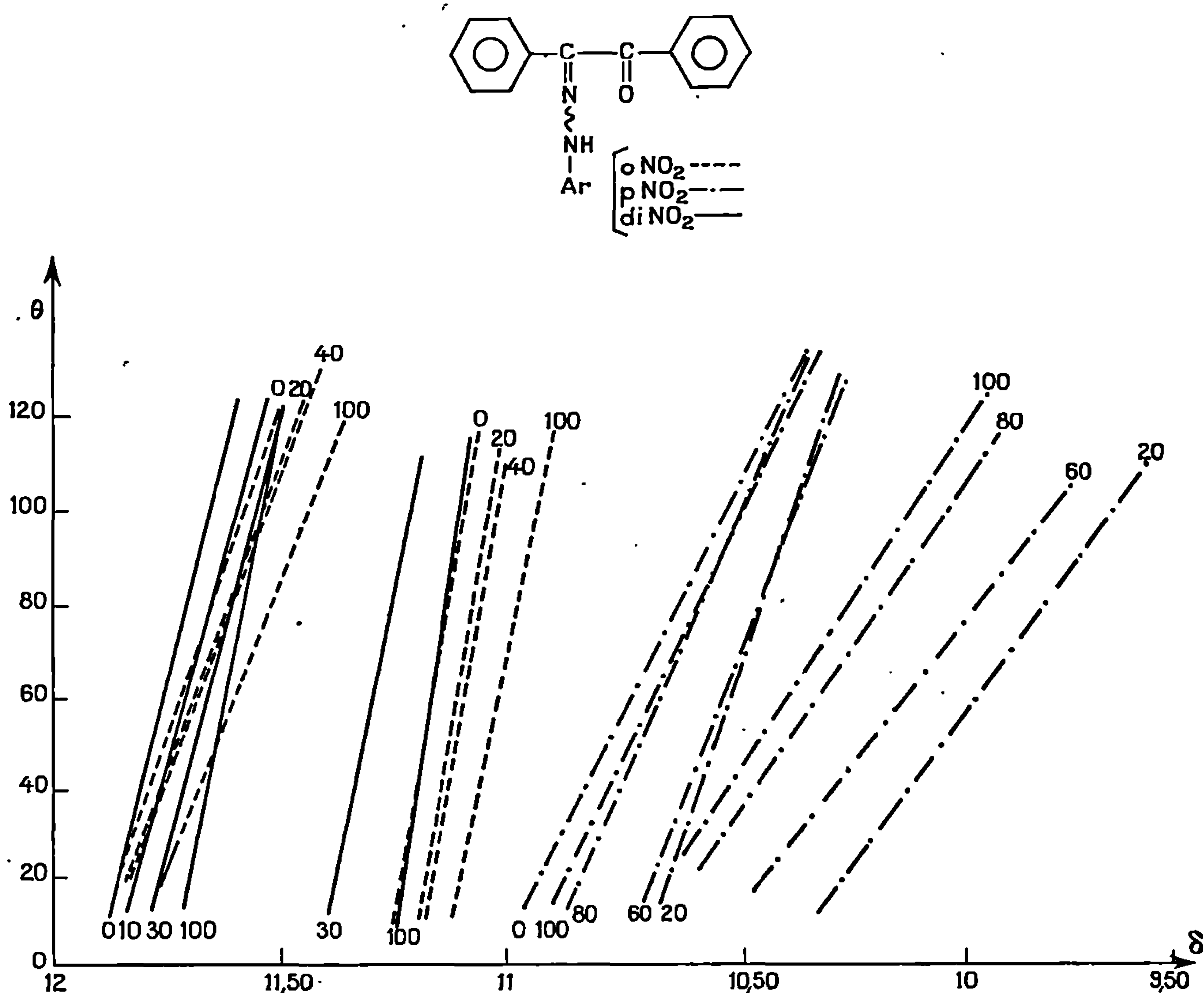


Fig. 2. — Droites $\delta = f(\theta)$.
Les chiffres indexant les droites indiquent les pourcentages de DMSO d_6 (dans le mélange avec $CDCl_3$).

En ce qui concerne la variation de température, les écarts entre les déplacements chimiques d'une même solution sont au maximum de 0,30 pour les ortho et de 0,40 à 0,80 pour le para. Ces résultats conduisent à admettre l'existence d'une chélation entre l'hydrogène lié à l'azote et le groupe ortho-nitro, ce qui n'est possible qu'avec une structure du type (A). De plus, l'observation d'un couplage à longue distance (0,5 Hz) entre le proton lié à l'azote et celui situé en 5 sur le phényle, pour le dérivé ortho-para dinitré, confirme ce résultat [ce couplage est du même ordre que celui observé pour les dinitro-2.4 phénylhydrazones de cétones saturées ([2])].

Reste à expliquer la grande différence de glissement chimique du proton entre les cas phénylglyoxal et benzile. Le déplacement vers les champs

faibles du proton de l'isomère syn des dérivés du phénylglyoxal étant dû à l'anisotropie du carbonyle (*fig.* 3 *a*), on peut expliquer le faible déblindage du proton de l'isomère syn des dérivés du benzile par la position de ce proton relativement au cône d'anisotropie du carbonyle : les deux phényles ne doivent pas être dans un même plan; les deux groupes φ—C=N— et φ—C=O doivent être dans des plans faisant un angle α autour de la charnière C—C (*fig.* 3 *b*). Certains auteurs ont d'ailleurs déjà admis, à la suite d'études en infrarouge ([3]), et en ultraviolet ([4]), que le benzile lui-même n'est pas plan; Léonard a donné la valeur de 90° à l'angle α; il semble qu'une telle valeur ne convienne pas aux composés étudiés ici, en vertu des divers résultats que nous obtenons; un angle α de 30 à 40° paraît vraisemblable.

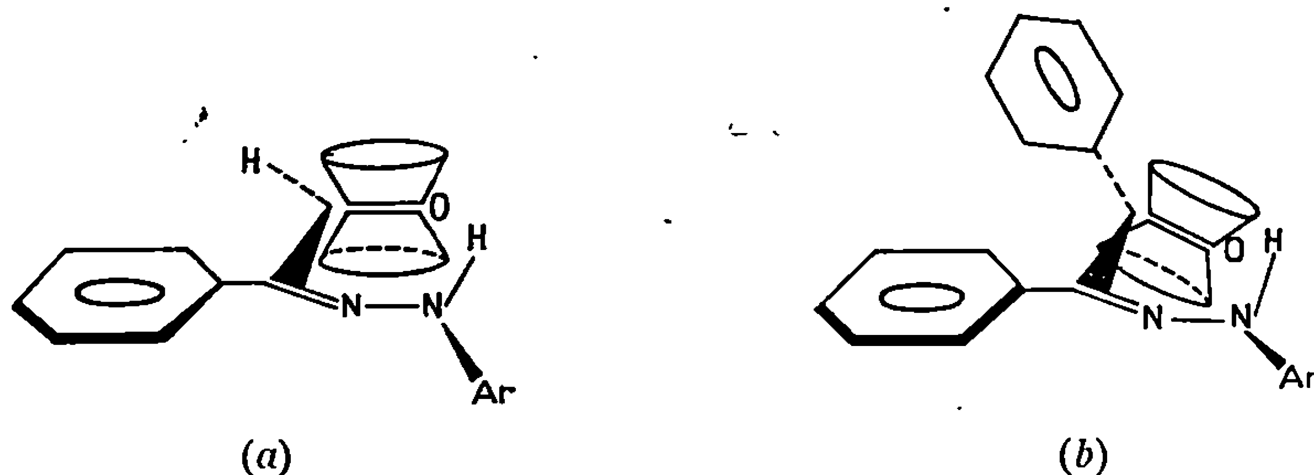


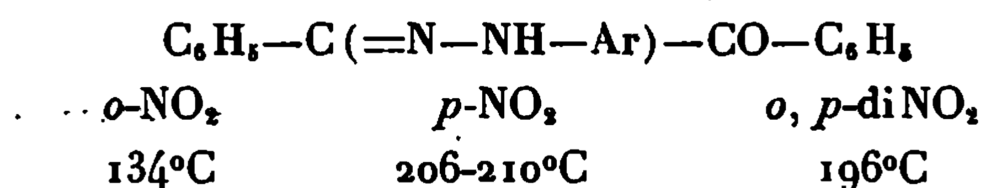
Fig. 3.

En ce qui concerne l'attribution de l'isomérie syn ou anti à chaque forme observée, le problème est simple à résoudre dans le cas du para-nitré : les droites $\delta = f(\theta)$ dont les pentes sont les plus faibles correspondent à l'isomère anti (la température influence davantage une association avec le solvant qu'une chélation intramoléculaire). Dans le cas des ortho-nitrés, nous avons eu recours à l'effet des solvants aromatiques ([5]) en mesurant $\Delta = \delta CDCl_3 - \delta C_6D_6$; ces mesures nous conduisent à admettre que dans le cas où les deux isomères apparaissent, le signal le plus déblindé correspond à l'isomère syn ($\Delta = -0{,}24$), et l'autre à l'isomère anti ($\Delta = +0{,}02$). Ces mesures montrent également que les mono (nitro-phénylhydrazones) du benzile existent très probablement dans la conformation *s-cis* déformée, l'angle α étant inférieur à 90° (la forme *s-trans* donnerait des valeurs très positives de Δ).

Nos études expérimentales nous ont, d'autre part, conduits à constater l'existence d'un équilibre syn-anti dans les solutions étudiées, équilibre peu influencé par la température, mais déplacé par le DMSO dans le sens de la formation de l'anti.

Dans les raisonnements précédents, abstraction a été faite des effets d'anisotropie des deux phényles.

Voici les points de fusion des dérivés étudiés :



$$C_6H_5—C(=N—NH—Ar)—CO—C_6H_5$$

o-NO_2	*p*-NO_2	*o*, *p*-diNO_2
134°C	206-210°C	196°C

Des études analogues sont actuellement poursuivies, au laboratoire, sur d'autres nitrophénylhydrazones α-carbonylées. (Les mesures ont été faites sur un appareil « Jeol » C 60 H; référence interne : T. M. S.)

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) F. Venien, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, juin 1967.

(2) G. J. Karabatsos et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2784.

(3) B. Subrahmanyam et coll., *Current Sci.* (India), 33, 1964, p. 504.

(4) N. J. Leonard et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 484 et 5388.

(5) D. H. Williams et N. S. Bhacca, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2021.

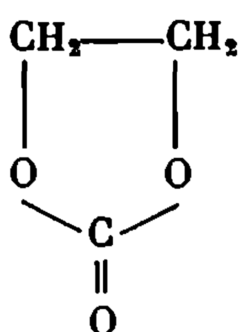
(*Service des Recherches*
de l'École Nationale supérieure de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

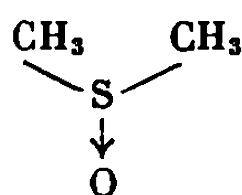
CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE. — *Étude du pouvoir solvatant de cations des solvants aprotoniques polaires par examen des effets de sels dans ces milieux.* Note (*) de MM. Claude Agami et Patrick Gondouin, présentée par M. Georges Champetier.

Des effets de sels sont observés sur les bandes d'absorption infrarouge de la liaison ≡C—H du phénylacétylène dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène et de diméthylsulfoxyde. Le cation potassium est solvaté préférentiellement par le DMSO, au contraire de l'ammonium, et non par le CEG. Ces faits s'expliquent par la théorie des acides et des bases « durs » et « mous ».

Les solvants aprotoniques sont réputés solvater énergiquement les cations [(1), (2)]; ces milieux n'ont pas tous le même pouvoir solvatant de cations et nous avons voulu examiner le comportement de deux solvants, le carbonate d'éthylène (CEG) (I) et le diméthylsulfoxyde (II) (DMSO) lorsqu'on les oppose à deux cations de taille différente, le potassium et l'ammonium.



(I)



(II).

Pour cela nous nous sommes servis d'une méthode spectroscopique que nous avons décrite par ailleurs (3); il s'agit de la mesure de l'abaissement de la fréquence d'absorption infrarouge de la liaison ≡C—H du phénylacétylène sous l'influence des solvants aprotoniques.

Ce carbure, quand il est dissous dans un mélange équimoléculaire de CEG et de DMSO (1 mole pour 20 de solvants), présente deux bandes

d'intensité égale à 3 260 et à 3190 cm^{-1} relatives respectivement au carbure solvaté sur son hydrogène acétylénique par le CEG et le DMSO.

L'addition de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium se traduit par deux effets opposés sur les intensités relatives de ces deux bandes (*fig.* 1).

Le sel de potassium est solvaté préférentiellement par le diméthylsulfoxyde ainsi que le montre la décroissance de la bande d'absorption

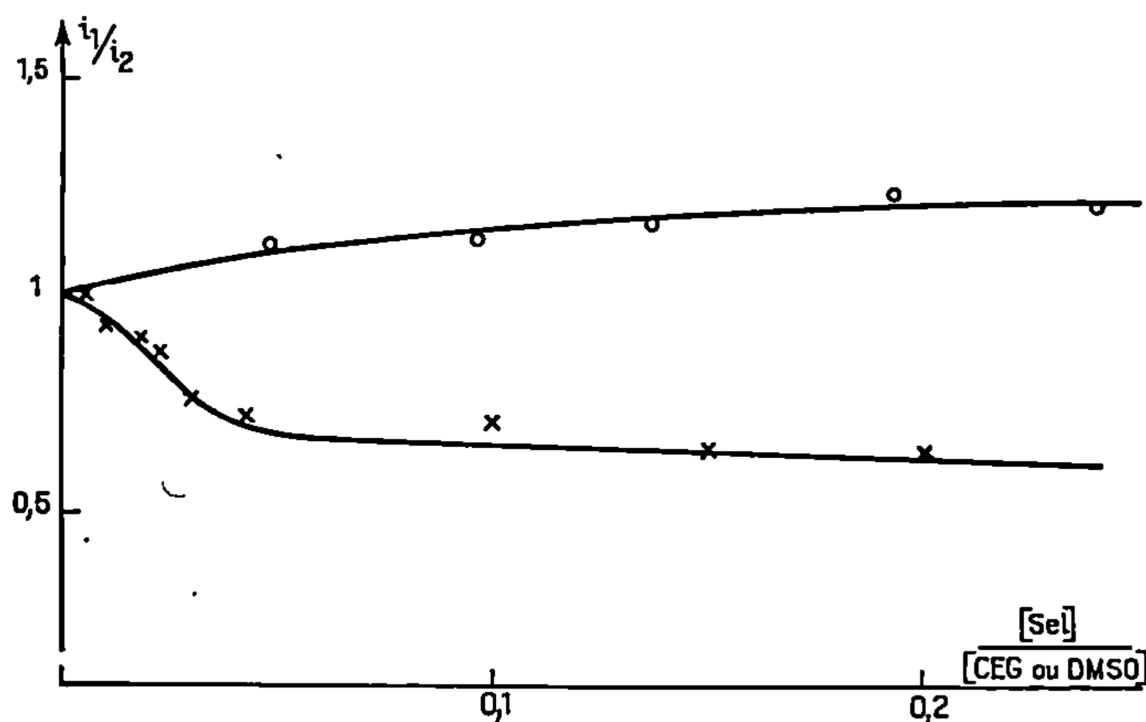


Fig. 1.

Variation du rapport des intensités des bandes d'absorption à 3 260 (i_1) et à 3190 cm^{-1} (i_2) en fonction de l'addition du sulfocyanure de potassium (○) ou d'ammonium (×).

à 3190 cm^{-1}; à partir d'un seuil qui correspond approximativement à une solvatation d'un cation par cinq molécules de DMSO, il semble que l'on atteigne un palier.

Au contraire, c'est le carbonate d'éthylène qui solvate le cation ammonium et la bande à 3 260 cm^{-1} décroît alors; ici le seuil paraît correspondre à 20 molécules de CEG pour une de sel. De plus, cet effet de sel est beaucoup plus marqué que le précédent [4].

En effet, les mêmes résultats, mais en sens inverse, s'observent, par exemple, pour un rapport de concentrations (sel/CEG ou DMSO) de 0,020 ou de 0,193 suivant le cation (*fig.* 2).

Le cation potassium est donc surtout solvaté par le DMSO alors que l'ammonium l'est par le CEG; ce dernier cation, plus volumineux [6], est coordiné à un nombre beaucoup plus grand de molécules de solvant.

Ces faits s'accordent fort bien, à notre avis, avec la théorie de Pearson des acides et des bases « durs » et « mous » (7), qui a un large champ d'application en chimie organique (8). On sait en effet qu'une espèce « dure » (peu polarisable, fortement électropositive dans le cas des acides, etc.) s'unit plus volontiers à un composé de la même catégorie. Or ici nous nous trouvons en présence de deux solvants, assimilables à des bases, de type différent : les sites oxygénés, responsables de la solvatation, du DMSO et du CEG sont respectivement « dur » et « mou », alors que le cation potassium est un acide « dur » et l'ammonium un acide « mou ».

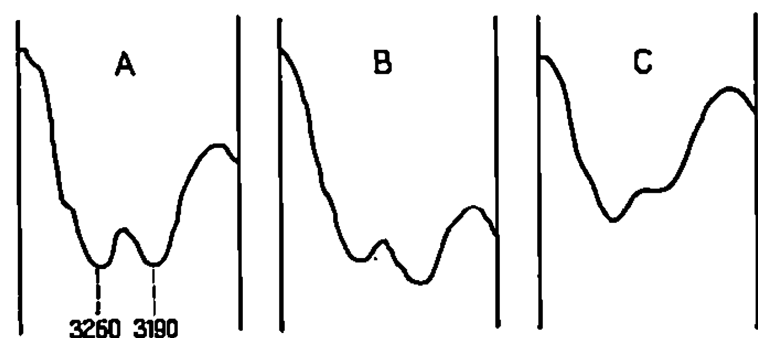


Fig. 2.

Absorption de la liaison ≡C—H dans le mélange de solvants. A : sans adjonction de sel; B : en présence de sulfocyanure d'ammonium (0,020 mole pour 1 de chaque solvant); C : en présence de sulfocyanure de potassium (0,193 mole).

Nos résultats sont donc en parfaite concordance avec la règle précitée.

Il semble que nous puissions généraliser ces phénomènes ainsi : les solvants basiques « durs » (DMSO, DMF, HMPT, etc.) solvatent plus énergiquement les cations les plus petits, et l'ordre inverse se produit avec les solvants basiques « mous » (CEG, sulfolane, acétonitrile, etc.).

En toute rigueur, il faudrait également tenir compte de la solvatation de l'anion [(9), (10)], mais elle est très faible dans ces milieux. De plus, cette étude a été conduite avec le même anion.

Nous poursuivons ces recherches afin de vérifier la validité de cette hypothèse sur de plus nombreux exemples.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163.

(2) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2069.

(3) C. Agami et M. Caillot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (sous presse).

(4) Les études des effets de sels en milieu totalement aprotonique sont très rares (5) du fait de la très faible solubilité des sels minéraux dans ces solvants. Ce problème est ici résolu par l'emploi du CEG comme cosolvant, car il présente une constante diélectrique exceptionnellement élevée (95 à 19°).

(5) E. M. Kosower, *An Introduction to Physical Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, Chichester, 1968.
(6) C. A. Kraus, *J. Chem. Education*, 35, 1958, p. 324.
(7) R. J. Pearson, *Science*, 151, 1960, p. 172.
(8) J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3871.
(9) C. Agami, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2033.
(10) A. J. Parker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5049.

(Sorbonne,
Laboratoire de Chimie organique,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *A propos d'une règle d'évolution des systèmes.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Maurice Letort.

On démontre l'équivalence entre la loi de vitesse antérieurement proposée $d\alpha/dt = \Pi_i k_i(X_i) f(\alpha)$ et la règle $\alpha = \Phi(kt)$ pour l'évolution des systèmes. Cette équivalence se résume par $d\Phi/d(kt) = f(\alpha)$.

En se proposant récemment [1] d'établir une phénoménologie d'évolution des systèmes, basées sur la règle

$$\alpha = \Phi(kt) \tag{1}$$

l'auteur ne semble pas avoir remarqué que la tentative que nous avions faite antérieurement [[2], [3]] dans le même sens était basée exactement sur la même règle, mais formulée par rapport à la vitesse au lieu de l'être par rapport au degré d'avancement. Elle consistait en une extension à la cinétique des réactions de systèmes hétérogènes de la forme de loi de vitesse classique en cinétique homogène par introduction de la fonction d'origine morphologique $f(\alpha)$ liée au caractère topochimique de la transformation. Notre loi généralisée à variables séparées

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k_1(\mathrm{T})\, k_2(\mathrm{P}) \ldots f(\alpha) \tag{2}$$

n'était d'ailleurs présentée que comme un cas particulier simple (s'appliquant essentiellement aux régimes purs) d'une loi de forme plus générale à variables non séparées (2).

Nous nous proposons de démontrer que la règle $\alpha = \Phi(kt)$ n'est qu'une autre façon d'exprimer que la vitesse d'évolution du système répond à une équation de la même forme que celle de notre équation (2) dans laquelle la vitesse est égale au produit d'une fonction $f(\alpha)$ du degré d'avancement et de fonctions des facteurs d'action tels que T, P, C, ..., X_i, ... pris séparément.

Démonstration. — (1) Intégrons à T, P, ..., X, ... constants l'équation (2) sous la forme

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k\,dt.$$

En prenant $\alpha = 0$ à $t = 0$, on obtient

$$\int_0^\alpha \frac{d\zeta}{f(\zeta)} = kt,$$

équation qui s'écrit en posant $kt = \tau$: $F(\alpha) = \tau$ dont l'équation réciproque est : $\alpha = F^{-1}(\tau) = \Phi(kt)$.

(2) Réciproquement, dérivons l'équation (1) par rapport au temps

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\frac{d\Phi(kt)}{d\tau} = k\,\Phi'_\tau(kt)$$

en prenant la fonction réciproque de (1) $kt = \Phi^{-1}(\alpha)$, on obtient

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\,\Phi'_\tau[\Phi^{-1}(\alpha)], \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha).$$

On parviendrait évidemment au même résultat par dérivation de la fonction réciproque $\Phi^{-1}(\alpha) = kt$. On peut donc exprimer la vitesse d'évolution morphologique caractérisant les transformations topochimiques dans un régime donné sous la forme unique : $d\alpha/d\tau = f(\alpha)$. Ainsi se trouve démontrée l'équivalence des deux formulations. La propriété graphique suivante en découle :

Les courbes d'avancement $\alpha = g(t)$ des systèmes hétérogènes et homogènes dont la loi de vitesse peut être ramenée à la forme à variables séparées

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T)\,k_2(P)\,\ldots\,k_i(X_i)\,\ldots\,f(\alpha)$$

tracées en donnant à l'un des facteurs d'action des valeurs successives, tous les autres restant inchangés, sont affines de l'une d'entre elles dans l'affinité orthogonale Δ, K, δ, où δ est la direction de l'axe du temps, K le rapport d'affinité et Δ l'axe des α ou un axe parallèle si $\alpha \neq 0$ pour $t = 0$.

Cette propriété graphique peut être utilisée de plusieurs façons sous forme de l'une des propriétés de la transformation affine :

a. Celle que nous avons mise en œuvre le plus fréquemment dans l'exploitation de nos résultats expérimentaux pour étudier s'ils étaient compatibles avec la formule (2), par exemple [4], consiste à vérifier, après changement de valeur de l'un seulement des facteurs d'action, *les autres demeurant constants* s'il existe un rapport constant, à tout degré d'avancement, entre l'ancienne et la nouvelle valeur de la vitesse. Soit à $P \ldots X_i \ldots$ constants pour chaque valeur de α :

$$\frac{[v_{T_2}]_{P\ldots\alpha}}{[v_{T_1}]_{P\ldots\alpha}} = \frac{[k_1(T_2)]_{P\ldots\alpha}}{[k_1(T_1)]_{P\ldots\alpha}}.$$

Si une telle condition est satisfaite pour une famille de courbes obtenues par changements successifs de la même variable X_i, on peut alors chercher à expliciter, à une seule valeur du degré d'avancement, la fonction $k_i(X_i)$ correspondante; la loi trouvée et la valeur des paramètres qu'elle contient,

par exemple l'énergie d'activation, se conservent alors à toutes les autres valeurs du degré d'avancement. C'est pourquoi, nous avons caractérisé un régime cinétique pur (limité à un processus prépondérent) [2] par le domaine T, P, ..., X_i, ... à l'intérieur duquel la condition ci-dessus est satisfaite pour chacun des facteurs d'action.

b. Celle qui consiste à essayer de transformer les courbes d'avancement correspondant à des valeurs successives de l'un des facteurs d'action en l'une d'entre elles par l'affinité orthogonale Δ, K, δ permet d'aboutir à la même conclusion [[5], [6]] :

Considérons par exemple les courbes expérimentales $g_1(t)$ et $g_2(t)$ obtenues par changement de la température seule passant de T_1 à T_2 et les deux points (les courbes sont supposées monotones) d'intersection $M_1 \in (g_1)$ et $M_2 \in (g_2)$ de ces courbes par une parallèle à l'axe des temps ($\alpha_1 = \alpha_2$). Si la courbe g_2 est afine de g_1 dans l'affinité Δ, K, δ, les points définis comme M_1 et M_2 sont homologues et l'on a $\overrightarrow{\mu M_2}/\overrightarrow{\mu M_1} = K$ (μ = origine sur Δ). C'est-à-dire $\forall t$, $(t_2/t_1) = K$, comme on postule dans cette formulation

$$g_1(t) = \Phi[k(T_1)t_1] \quad \text{et} \quad g_2(t) = \Phi[k(T_2)t_2].$$

on doit avoir

$$\Phi[k(T_1)t_1] = \Phi[k(T_2)t_2],$$

ce qui dans le domaine expérimental où les courbes sont monotones implique $k(T_1)t_1 = k(T_2)t_2$ ou

$$t_2 = \frac{k(T_1)}{k(T_2)}t_1, \quad \text{avec} \quad \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = K.$$

On peut donc transformer la courbe $g_2(t)$ en la courbe $g_1(t)$ en multipliant les abscisses des points de cette dernière par $1/K = k(T_2)/k(T_1)$. Comme la condition a été obtenue en écrivant l'égalité des degrés d'avancement $\alpha_2 = \alpha_1$, il s'en déduit

$$\forall \alpha, \quad \left(\frac{1}{K}\right)_\alpha = \left[\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right]_{P\ldots\alpha} = \frac{[k_1(T_2)]_{P\ldots\alpha}}{[k_1(T_1)]_{P\ldots\alpha}} = \frac{[v_{T_2}]_{P\ldots\alpha}}{[v_{T_1}]_{P\ldots\alpha}}.$$

Nous retrouvons la propriété précédente qui est donc bien une manière d'exprimer que les courbes se transforment dans une affinité.

En conclusion, il apparaît sans objet de confronter avec la règle $\alpha = \Phi(kt)$ nos résultats expérimentaux de cinétique dans les systèmes hétérogènes dont nous avons vérifié que l'équation de vitesse est de la forme (2), cette règle exprimant la même propriété. De même, les restrictions dont nous avons entouré, dans des publications antérieures, la généralisation de notre loi de vitesse à variables séparées s'appliquent nécessairement à la règle

$\alpha = \Phi(kt)$. Il convient de noter que cette règle s'applique aussi à toute courbe de cinétique homogène telle que

$$-\frac{dC}{dt} = k(T)\,C^p \quad \text{à concentration variable,}$$

car elle est de la forme

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\,f(\alpha).$$

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) A. Pacault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.
(2) P. Barret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1388.
(3) P. Barret, *Conférences à la Société de Chimie physique*; *J. Chim. Phys.*, 65, n° 5, 1968, p. 769.
(4) R. de Hartoulari, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 440.
(5) J. Jack, *Reactivity of Solids, Proceedings of the 4th International Symposium of the Reactivity of Solids*, Elsevier, 1961, p. 336.
(6) W. Verhoeven et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1966, p. 3065.

(Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

SPECTROCHIMIE. — *Sur l'excitation du lanthane dans l'arc électrique.* Note de Mlle **Jelisaveta Antić** et M. **Paul Caro**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'intensité des raies des spectres dans l'arc de La II, La I et LaO est examinée pour diverses matrices alcalines (sulfates et chlorures à 1 % La_2O_3) et deux atmosphères gazeuses (CO_2, air). Les températures apparentes sont mesurées au moyen des rapports d'intensité de raies du spectre de La II. On en déduit que l'intensité élevée observée dans certaines matrices (chlorures alcalins-CO_2) ne dépend pas de la température et reflète une perturbation de la population des niveaux excités de La II.

Nous avons comparé l'intensité de raies du spectre de La II (La^+), excitées dans l'arc au graphite, pour différentes matrices (ou tampons spectroscopiques) contenant 1 % en poids de La_2O_3. Les spectres ont été relevés pour deux types d'atmosphères gazeuses (CO_2 et air). L'arc est à couche anodique, l'intensité de courant de 7 A, et toutes les conditions égales dans les expériences.

L'intensité d'une raie peut varier d'une matrice à l'autre selon l'évolution de trois facteurs principaux : la concentration totale des particules dans l'arc, la pression d'électrons et surtout la température. Celle-ci est en principe fixée par le potentiel d'ionisation du cation de la matrice. L'expérience montre que les raies de La II sont les plus intenses dans les matrices à bas potentiel d'ionisation, c'est-à-dire dans les matrices alcalines (3 000 à 5 000°K). Le spectre de la molécule LaO, qui est très stable (potentiel de dissociation : 8,2 eV), et celui de La I sont observés simultanément. Nous avons étudié deux types de sels : sulfates de Na, K, Rb et chlorures de Na, K, Rb. Les raies de La II sont en moyenne plus intenses dans les chlorures alcalins que dans les sulfates et pour toutes les matrices plus intenses dans CO_2 que dans l'air.

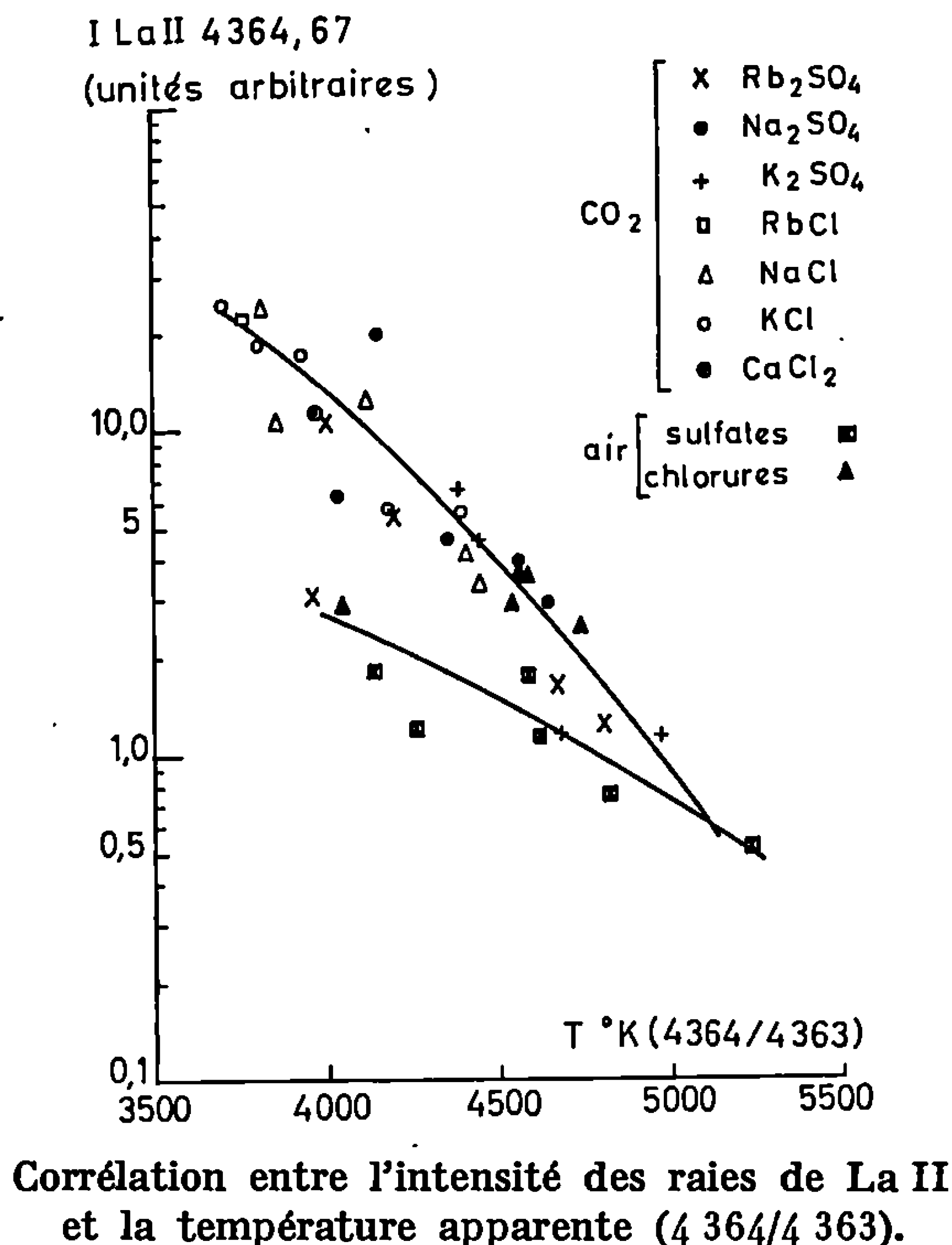
Nous avons mesuré les températures d'arc en utilisant les rapports d'intensité de raies de La II ayant des potentiels d'excitation différents selon une méthode classique décrite pour d'autres éléments par Boumans [1] et Pearce [2]. Les caractéristiques des couples de raies employés sont présentées dans le tableau I [3]. Les températures sont calculées d'après la formule

$$\frac{5\,040\,(V_A - V_B)}{\log\frac{(gA)_A}{(gA)_B} - \log\frac{\lambda_A}{\lambda_B} - \log\frac{I_A}{I_B}} = T\,(°K),$$

V_A et V_B potentiels d'excitation des raies sont en électrons-volts. Les valeurs de gA (probabilité de transition) ont été prises dans les tables de Corliss

et Bozman ([4]). La valeur de gA pour la raie La II, 4 363,062 Å a été calculée ([5]) d'après la valeur $gA = 13.10^8/s$, pour la raie La II, 4411,21 Å, $f^3D_3(5d(^2D)\ 7s) \rightarrow x^3F^0_4(5d(^2D)\ 6p)$, les deux raies ayant le même niveau supérieur.

Le tableau II présente les températures obtenues pour les essais qui, dans nos expériences, ont donné les intensités maximum et minimum, pour chaque matrice, de La II, 4 364.666 Å.



Corrélation entre l'intensité des raies de La II et la température apparente (4 364/4 363).

Les différences entre les températures obtenues à partir des raies dont le niveau supérieur appartient à la configuration $5d(^2D)\ 6d$ s'interprètent sur la base d'une inexactitude dans les tables de gA utilisées. Ces températures varient proportionnellement l'une à l'autre. Elles présentent des différences avec celles obtenues au moyen de la raie 4 363,062 Å [configuration $5d(^2D)\ 7s$] qui sont irréductibles à des écarts de gA. En effet, les différences sont faibles quand l'intensité des raies de La II est faible et croissent quand cette intensité augmente.

Les températures du premier groupe, par exemple T(3 846/3 773), varient peu selon les matrices (atmosphère CO_2). On trouve les valeurs moyennes suivantes : Na_2SO_4 : 4 650°K; NaCl : 4 523°K; K_2SO_4 : 4 691°K; KCl : 4 645°K; Rb_2SO_4 : 4 711°K; RbCl : 4 702°K. Ces températures sont, en outre, rigoureusement constantes en fonction du temps après l'amorçage de l'arc.

Les températures du groupe T (4 364/4 363) diminuent légèrement après l'amorçage et on constate (*fig.*) que l'intensité absolue des raies de La II (valeur moyenne de l'intensité pour des périodes de pose successives de

TABLEAU I.

Caractéristiques des couples de raies du spectre de La II *employés pour les mesures de température.*

Raie La II (Å).	gA (10^8/s).		Niveau.	Configuration.	Énergie (cm⁻¹).
4 363,062	9	supérieur	$f\,^3D_3$	$5d(^2D)\,7s$	51 228,57
		inférieur	$y\,^3D_3^0$	$5d(^2D)\,6p$	28 315,25
4 364,666	0,060	supérieur	$y\,^3P_1^0$	$5d(^2D)\,6p$	28 154,55
		inférieur	$a\,^3P_0$	$5d^2$	5 249,70
4 354,399	0,56	supérieur	$y\,^1P_1^0$	$5d(^2D)\,6p$	30 353,33
		inférieur	$a\,^1S_0$	$6s^2$	7 394,57
3 864,49	28	supérieur	$f\,^3G_5$	$5d(^2D)\,6d$	54 434,65
		inférieur	$x\,^3F_4^0$	$5d(^2D)\,6p$	28 565,40
3 773,12	27	supérieur	$f\,^3G_4$	$5d(^2D)\,6d$	53 333,37
		inférieur	$x\,^3F_3^0$	$5d(^2D)\,6p$	26 837,66
3 936,22	0,054	supérieur	$x\,^3F_2^0$	$5d(^2D)\,6p$	26 414,01
		inférieur	$a\,^3F_3$	$5d^2$	1 016,00
3 846,00	0,047	supérieur	$y\,^3D_2^0$	$5d(^2D)\,6p$	27 388,11
		inférieur	$a\,^1D_2$	$5d(^2D)\,6s$	1 394,46

TABLEAU II.

Résultats expérimentaux des mesures de température (CO_2, 7 A).

Matrice (1 % La_2O_3).	I. La II 4 364, 666 Å unités arbitr.	T (°K). 3 846 Å, 3 773 Å.	3 846 Å, 3 864 Å.	3 936 Å (*), 3 864 Å.	4 364 Å, 4 363 Å.	4 354 Å (*), 4 363 Å.
Na_2SO_4	21	4 657	5 180	4 909	4 167	—
	3	4 683	5 249	4 982	4 647	4 501
NaCl	23	4 524	4 973	—	3 808	—
	3,5	4 605	5 073	4 807	4 420	4 379
K_2SO_4	7	4 618	5 028	4 730	4 387	—
	1	4 787	5 160	4 881	4 682	4 634
KCl	23,5	4 748	5 249	—	3 689	—
	5,25	4 788	5 094	4 528	4 220	—
Rb_2SO_4	11	4 788	5 194	4 870	4 006	—
	1,2	4 774	5 220	4 951	4 803	4 736
RbCl	21	4 702	5 025	4 860	3 746	—

(*) L'intensité trop forte peut empêcher la mesure.

10 s après l'amorçage) est d'autant plus élevée que ces températures (moyenne des valeurs pour chaque période) sont plus basses.

Si T (3 846/3 773) est une mesure réelle de la température, on voit que les variations d'intensité observées, qui sont considérables, sont indépen-

dantes de la température de l'arc. La courbe (*fig.*) suggère que l'augmentation de l'intensité est liée à une variation de la répartition de la population des niveaux excités, la baisse de T(4 364/4 363) correspondant à un dépeuplement d'un niveau de la configuration $5d(^2D)\,7\,s$. Comme il existe de nombreuses correspondances entre les énergies des niveaux excités de la molécule La O, de La I et de La II, il est possible qu'un transfert par résonance ait lieu au cours de collisions de seconde espèce. Un tel processus a été observé dans l'arc pour un mélange de zinc et de cadmium (6).

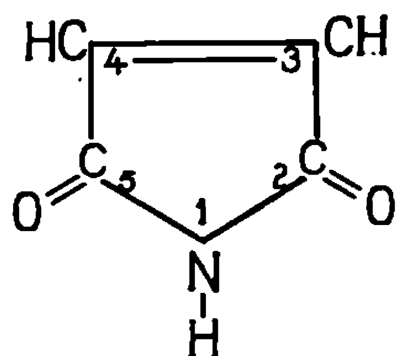
(1) P. W. J. M. Boumans, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Hilger and Watts, 1966.
(2) W. J. Pearce, in *Optical Spectrometric Measurements of High Temperatures*, The University of Chicago Press, 1961, p. 125.
(3) C. E. Moore, *A Multiplet Table of Astrophysical Interest*, Princeton University Observatory, 1945.
(4) C. H. Corliss et W. R. Bozman, N. B. S. Monograph 53, Washington D. C., 1962.
(5) J. Bauche, Communication personnelle.
(6) T. S. Sobbaraya, K. Seshadri et N. A. N. Rao, *Current Sci.*, 9, 1940, p. 173.

(Laboratoire des Terres rares,
Centre National de la Recherche Scientifique,
1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.)

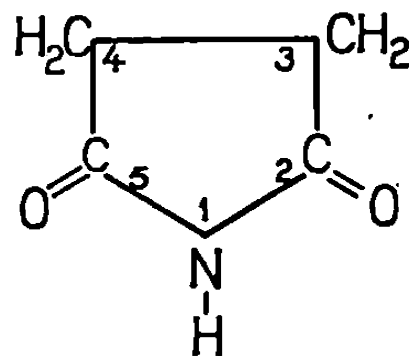
SPECTROCHIMIE. — *Évaluation par spectrométrie infrarouge des constantes de complexation de la maléimide et de la succinimide avec quelques accepteurs de proton dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de M. **Luc Le Gall**, Mme **Anne Le Narvor**, MM. **Jacques Lauransan** et **Pierre Saumagne**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de complexation de la maléimide et de la succinimide, en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été évaluées avec différents accepteurs de proton.

Dans le cadre des recherches entreprises sur les molécules possédant le groupement N—H [(1), (2), (3)], nous avons tenté de préciser l'influence de l'hybridation différente des atomes de carbone en 3 et en 4 dans les composés (I) et (II) sur le pouvoir donneur de proton de ce groupement.



(I) Maléimide.



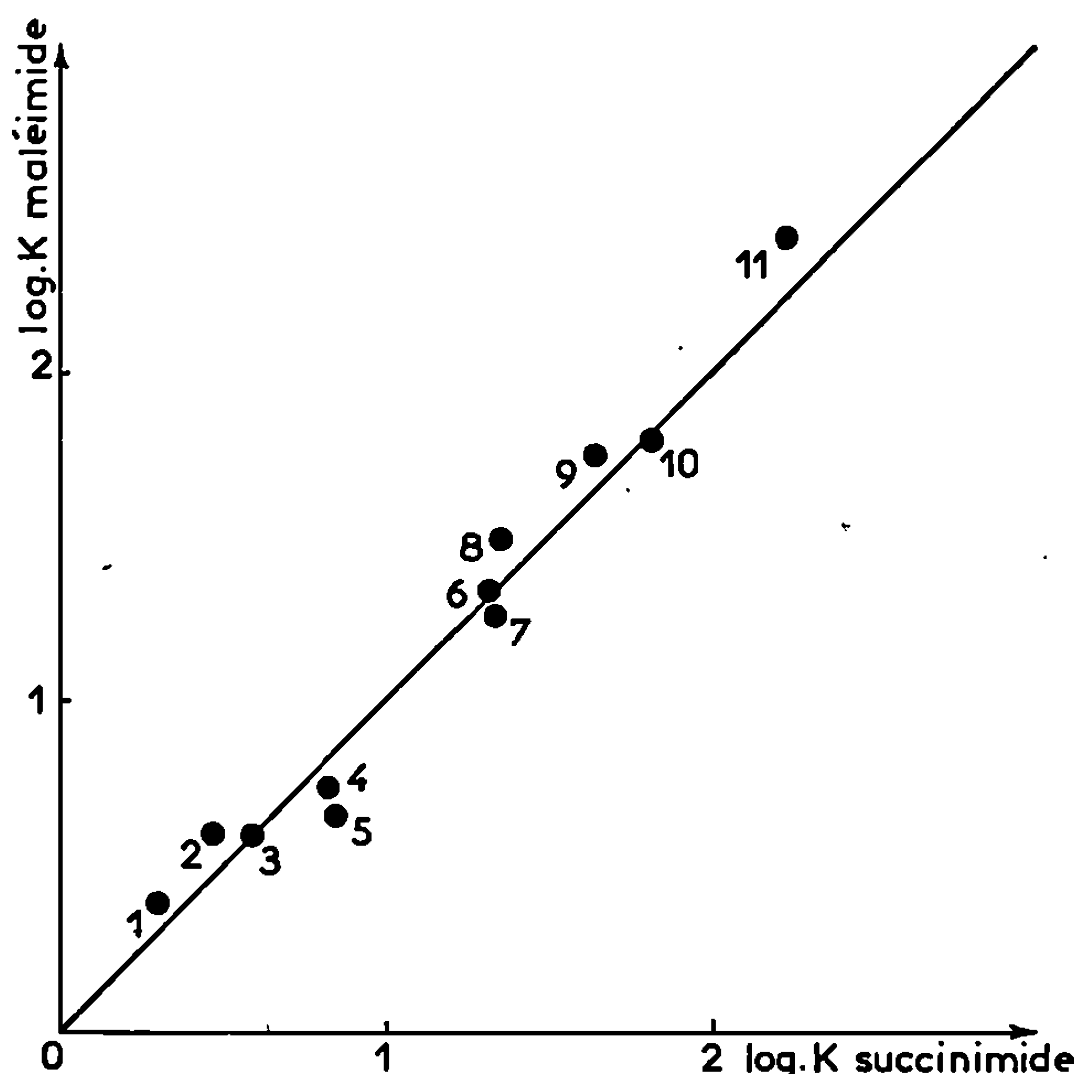
(II) Succinimide.

En effet, dans le composé (I), la conjugaison du doublet non engagé de l'atome d'azote avec les électrons π de liaison est plus grande du fait de l'hybridation sp^2 des atomes de carbone en 3 et en 4. Moritz (4) a d'ailleurs montré que la fréquence ν(N—H) s'élève lorsque le doublet libre de l'atome d'azote est conjugué. C'est ainsi que la fréquence ν(N—H) de la diphénylamine (3 442 cm^{-1}) est plus élevée que celle de la diéthylamine (3 336 cm^{-1}). De même, les fréquences ν(N—H) de la maléimide (3 453 cm^{-1}) et de la succinimide (3 425 cm^{-1}) sont exaltées d'une centaine de cm^{-1} environ, par rapport à celle de la pyrrolidine (3 365 cm^{-1}). En outre, la conjugaison semble plus marquée dans la maléimide que pour la succinimide.

Nous avons ensuite évalué par spectrométrie infrarouge les constantes de complexation de la maléimide et de la succinimide avec quelques accepteurs de proton : l'acétonitrile, l'oxyde d'isopropyle, l'oxyde diéthylique, le dioxanne, l'eucalyptol, la picoline-4, la pyridine, le diméthylacétamide, le tributylphosphate, le diméthylsulfoxyde et, enfin, l'hexaméthylphosphorotriamide.

En présence d'un accepteur de proton, la bande d'absorption ν(N—H) diminue d'intensité; on admet qu'il y a formation d'un complexe par pont d'hydrogène entre un donneur de proton et un accepteur (complexe de type 1 : 1). La constante d'association a été déterminée au moyen des

variations de densité optique correspondant à l'absorption ν(N—H) des molécules libres; du fait de la très faible solubilité des composés (I) et (II), on a utilisé la méthode de Becker ([6]) rappelée dans un précédent travail ([3]). Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.



Comparaison des constantes d'association de la maléimide et de la succinimide avec quelques accepteurs de proton dans le tétrachlorure de carbone à 25°C environ. (Les numéros se rapportent aux accepteurs indiqués dans le tableau.)

TABLEAU.

Constantes d'association, en litre.mole^{-1}, de la maléimide et de la succinimide avec quelques accepteurs de proton, en solution dans le tétrachlorure de carbone à 25°C environ.

N°	Accepteur.	K (Maléimide).	K (Succinimide).
1.	Acétonitrile	2,5	2
2.	Oxyde d'isopropyle	4	3
3.	Oxyde diéthylique	4	4
4.	Dioxanne	5,5	7
5.	Eucalyptol	4,5	7
6.	Picoline-4	22	20,5
7.	Pyridine	18	22
8.	Diméthylacétamide	32	22
9.	Tributylphosphate	55	42
10.	Diméthylsulfoxyde	60	65
11.	Hexaméthylphosphorotriamide	255	168

(L'erreur sur K est estimée à 20 % environ.)

Spectromètre « Perkin-Elmer », modèle 225; réseau : 150 traits/mm; largeur spectrale de fente : environ 0,6 cm^{-1}. Épaisseur de la cuve : 3 cm. Afin d'éviter une variation de la température, chaque spectre a été enregistré dans un domaine de 10 cm^{-1} centré sur le nombre d'onde de la bande considérée dans le temps minimal.

Nous avons porté sur le graphique ci-dessus le logarithme décimal de la constante de complexation de la maléimide en fonction de celui relatif à la succinimide. Les points figuratifs correspondant aux divers accepteurs se groupent autour d'une droite de pente 1. Ces deux composés sont donc d'acidité comparable, alors que l'on attendait une constante plus forte dans le cas de la maléimide.

En utilisant les constantes de complexation évaluées avec la pyridine mesurées ici et relevées dans la littérature, on trouve, dans l'ordre d'acidité croissante, les amines aromatiques (K = 1 à 2,5) [6], le pyrrole (K = 2,9) [7], les alcools aliphatiques (K = 2 à 3) [8], la maléimide et la succinimide, le phénol (K = 45) [9], la rhodanine (K = 130) [3].

L'exaltation de la fréquence ν(N—H) et l'acidité notable des composés (I) et (II) peut s'interpréter, nous semble-t-il, par la conjugaison entre les électrons π des liaisons C=O et le doublet non engagé de l'atome d'azote. Cette conjugaison se manifeste sur les fréquences, mais n'apparaîtrait pas sur la constante de complexation avec les accepteurs envisagés. D'ailleurs la précision dans l'évaluation des constantes de complexation (20 % environ) n'est peut-être pas suffisante pour mettre en évidence l'exaltation d'acidité prévue.

Nous nous proposons de poursuivre ce travail en étudiant d'autres molécules possédant un système conjugué voisin, et en mesurant d'autres constantes thermodynamiques telles la mesure de l'enthalpie de complexation par calorimétrie.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) J. LAURANSAN, P. PINEAU et J. LASCOMBE, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 635.
(2) J. LAURANSAN et P. PINEAU, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1937.
(3) L. LE GALL, J. LAURANSAN et P. SAUMAGNE, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(4) A. G. MORITZ, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 365.
(5) E. D. BECKER, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 436.
(6) C. MADEC, Communication privée.
(7) J. LAURANSAN, *Thèse*, Bordeaux, 1967.
(8) J. P. LEICKNAM, *Thèse*, Paris, 1966.
(9) M. REY-LAFON, M. T. FOREL et J. LASCOMBE, *J. Chim. Phys.*, 36 (5), 1962, p. 1401.

(L. Le G. et J. L. :
Laboratoire de Thermodynamique chimique;
A. Le N. et P. S. :
Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Le Gorgeu, 29-Brest, Finistère.)

PHYSICOCHIMIE DES SOLIDES. — *Action physicochimique d'électrons rapides sur des mélanges pulvérulents de sélénium et d'un métal.* Note (*) de Mmes ESTHER BELIN, CHRISTIANE BONNELLE et DENISE DELAFOSSE, présentée par M. Francis Perrin.

Des mélanges pulvérulents sélénium-cuivre, sélénium-nickel et sélénium-fer ont été irradiés par des électrons d'énergie comprise entre 10 et 50 keV. Après irradiation, diverses phases séléniées ont été observées; leur formation a été attribuée à l'action ionisante du faisceau d'électrons.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble portant sur l'action physicochimique d'électrons rapides sur des solides [(1), (2)], nous avons analysé la structure cristalline de mélanges pulvérulents sélénium-métal avant et après irradiation par un faisceau d'électrons d'énergies comprises entre 10 et 50 keV.

Les échantillons ont tout d'abord été irradiés et simultanément analysés dans un diffracteur électronique « Trüb Taüber » KD 3. Il est possible alors de suivre les changements de phase ou les transformations chimiques se produisant en cours d'irradiation, par l'observation des diagrammes de diffraction. Ces observations sont effectuées par transmission pour des électrons de 50 keV et un faisceau comportant 4.10^{16} électrons/s/cm². Dans ces expériences, l'épaisseur des échantillons reste très faible, de l'ordre de 1000 Å et la perte d'énergie moyenne par électron est donc de quelques centaines d'électrons-volts. Des irradiations d'échantillons épais ont été effectuées à l'aide d'un tube à électrons construit au Laboratoire (3), pour des énergies variant de 10 à 50 keV et des densités électroniques de 5.10^{13} électrons/s/cm². L'analyse a été faite, soit par diffraction électronique, soit par diffraction X.

Nous avons étudié les mélanges suivants en proportions équiatomiques : sélénium (99 %)-nickel (99,99 %); sélénium (99 %)-fer (99,99 %); sélénium (99 %)-cuivre (de pureté comprise entre 99,5 et 99,9 %).

Les poudres étaient broyées dans un mortier d'agathe jusqu'à obtention d'une granulométrie moyenne de 1000 Å. Le sélénium utilisé est de structure hexagonale et nous avons montré qu'il ne subit aucune modification allotropique sous l'effet du bombardement électronique dans les mêmes conditions d'expériences [(2), (4)].

L'élévation globale de température des échantillons est estimée à 50 ou 60°C dans le cas des irradiations dans le diffracteur et a été généralement maintenue inférieure à 150°C dans le cas d'irradiations dans le tube à électrons. Un thermocouple au chromel-alumel permet, dans ce cas, la mesure de la température.

Lors de l'irradiation de couches minces de sélénium-cuivre dans le diffracteur, nous avons observé l'apparition quasi instantanée d'une nou-

TABLEAU I.

Expérience.		Abaques.		FeSe.		
$d_{(Å)} \pm \Delta d$.	I.	d(Å).	*hkl.*	d(Å).	I.	*hkl.*
3,15 ± 0,04	F	3,12	101	3,12	100	101
2,70 ± 0,03	f	2,69	110	—	—	—
2,43 ± 0,03	M	2,42	111	2,41	60	111
1,92 ± 0,03	TF	1,91	200	1,92	100	112
				1,89	80	200
1,82 ± 0,02	tf	1,80	201	1,84	40	003
1,64 ± 0,02	m	1,63	211	1,65	60	103
				1,61	70	211
1,54 ± 0,01	M	1,53	113	1,56	20	202
				1,52	30	113
1,35 ± 0,01	tf	1,31	220	1,33	60	220
		1,33	203	1,32	50	203
1,21 ± 0,01	m	1,205	310	1,23	50	301
				1,20	40	222
1,11 ± 0,01	m	1,11	005	—	—	—

Structure expérimentale : tétragonale, $a = 3,81 \pm 0,01$ Å, $c = 5,62 \pm 0,01$ Å, $\frac{c}{a} = 1,46 \pm 0,02$ Å.

FeSe : tétragonal (5), $a = 3,77$, $c = 5,53$, $\frac{c}{a} = 1,47$.

velle phase. Nous avons pu déterminer sa structure à l'aide des abaques de Bunn, comme étant hexagonale et de paramètres :

$$a = 3,91 \pm 0,02\ \text{Å}, \quad c = 17,32 \pm 0,10\ \text{Å},$$

donc très voisins de ceux de la phase Klockmanite hexagonale :

$$a = 3,94\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 17,25\ \text{Å}.$$

Nous pouvons donc identifier la phase observée au monoséléniure de cuivre CuSe.

Des couches minces de sélénium-nickel et sélénium-fer ont, de même, été irradiées dans le diffracteur à électrons. Mais, après des irradiations allant de quelques minutes à quelques heures, seules les phases initiales Se et Ni, ou Fe, sont apparues sur les diagrammes de diffraction.

Par contre, lors de l'irradiation, dans le tube à électrons de cibles épaisses de ces mélanges, nous avons observé l'apparition de phases nouvelles. Ainsi pour le mélange sélénium-nickel, après des irradiations de 1 à 15 mn, les diagrammes de diffraction révèlent la présence de sélénium et de nickel ainsi que de différents séléniures de nickel connus. Suivant la température de l'échantillon irradié, nous avons observé les réactions suivantes :


$t° < 150°C$: $Ni + Se \rightarrow Ni_3Se_2$ (jaune) + NiSe (gris argent) ;


$t° > 150°C$: $Ni + Se \rightarrow NiSe_2$ (gris).

TABLEAU II.

Expérience.		Abaques.		Fe_2Se.		
d(Å) ± Δd.	I.	d(Å).	hkl.	d(Å).	I.	hkl.
3,34 ± 0,04	M	3,50	001	–	–	–
–	–	–	–	2,56	100	111
2,52 ± 0,03	M	2,52	111	2,54	100	120
2,38 ± 0,03	m	2,38	200	2,40	60	200
1,96 ± 0,02	F	1,97	201	–	–	–
1,86 ± 0,02	f	1,86	211	1,88	100	211
1,75 ± 0,02	f	1,75	002	1,78	100	130 / 002
1,54 ± 0,01	m	1,54	310	1,54	80	310
1,40 ± 0,01	m	1,40	320	1,40	60	320
1,26 ± 0,01	f	1,26	222	–	–	–
1,21 ± 0,01	m	1,19	400	–	–	–
1,11 ± 0,01	m	1,15	003	–	–	–

Structure expérimentale. { orthorhombique, $a = 4,76 \pm 0,01$ Å, $b = 5,86 \pm 0,04$ Å, $c = 3,50 \pm 0,01$ Å

Fe_2Se. { orthorhombique, $a = 4,80$ Å [6], $b = 5,73$ Å, $c = 3,58$ Å

Dans le cas du mélange sélénium-fer, après une irradiation de 1 mn, à une température inférieure à 150°C, les diagrammes de diffraction montrent quatre phases distinctes de celles initialement présentes. Nous avons pu identifier trois d'entre elles. L'une correspond à Fe_3Se_4 (monoclinique) [7]. Les constantes réticulaires mesurées pour les deux autres, ainsi que les intensités de diffraction sont portées dans les tableaux I et II, comparativement aux valeurs calculées à partir des abaques de Bunn et aux valeurs relatives aux séléniures : FeSe (tétragonal), et Fe_2Se (orthorhombique).

Compte tenu des larges domaines de non stoechiométrie existant pour les séléniures de fer, nous pouvons donc attribuer les phases observées, respectivement à $Fe_{2x}Se$, Fe_xSe avec $x \sim 1$ et Fe_3Se_4.

Les réactions chimiques ainsi mises en évidence ne peuvent s'interpréter par une élévation globale de température, car celle-ci reste faible dans les différents cas d'expérience et toujours inférieure à celle qui conduit normalement à la formation de ces diverses phases séléniées.

Compte tenu des énergies en jeu, la perte d'énergie moyenne des électrons du faisceau est due principalement à des excitations ou des ionisations des atomes du milieu.

Lors de l'irradiation de cibles minces, ces électrons ne sont que très faiblement ralentis. Par contre, dans le cas d'irradiations de cibles épaisses, tous les processus d'excitation et d'ionisation primaires et secondaires sont possibles jusqu'au ralentissement complet des électrons. Or, les sections efficaces correspondantes augmentent lorsque l'énergie des élec-

trons incidents diminue jusqu'à une valeur égale à 3 ou 4 fois l'énergie seuil d'excitation ou d'ionisation. Le nombre d'interactions par électron du faisceau incident qui concerne les électrons atomiques les plus faiblement liés est donc beaucoup plus grand lors de l'irradiation d'échantillons épais au tube à électrons que lors de l'irradiation de cibles minces.

Compte tenu de nos résultats expérimentaux, il semble donc que ce soit l'ionisation ou l'excitation électronique des éléments présents au sein du milieu qui provoque la formation des séléniures observées.

Le grand nombre d'états d'oxydation possibles pour le sélénium et pour les métaux étudiés ici, ainsi que l'hétérogénéité granulométrique des échantillons irradiés doivent expliquer la diversité des phases observées.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) E. Agathonikou, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1964.
(2) E. Belin, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1968.
(3) Y. Cauchois, *Ann. Fac. Cien. Porto*, 28, 1943, p. 5.
(4) C. Bonnelle, D. Delafosse, E. Agathonikou et E. Belin, *Journal de Chimie physique* (à paraître).
(5) S. Tenger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 126.
(6) G. Haag et A. Kindstrom, *Z. Physik. Chem.*, B, 22, 1933, p. 453.
(7) A. Okazaki et K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 930.

*(Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Paris,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e*
et
*Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
de la Faculté des Sciences de Dijon,
6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Phénomènes cocatalytiques intervenant dans la polymérisation du système α-méthylstyrolène-tétrachlorure de titane-chlorure de méthylène.* Note (*) de MM. **Robert Bourne Branchu**, **Hervé Cheradame** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Des effets cocatalytiques de l'eau et de l'acide chlorhydrique ont été mis en évidence dans le mécanisme de la polymérisation cationique de l'α-méthylstyrolène, à — 30 et + 10°C, amorcée par le tétrachlorure de titane, en solution dans le chlorure de méthylène.

L'étude cinétique de la polymérisation cationique de l'α-méthylstyrolène nécessite une connaissance précise des phénomènes cocatalytiques éventuels. Dans le cas de la polymérisation du système isobutène-tétrachlorure de titane-chlorure de méthylène, examinée par Plesch et coll., le rôle cocatalytique de l'eau avait été montré sans ambiguïté ([1]). La méthode utilisée consistait à réaliser une polymérisation partielle du monomère et à montrer que l'addition ultérieure de cocatalyseur (l'eau en l'occurrence) provoquait une reprise de la polymérisation.

L'α-méthylstyrolène est un monomère extrêmement réactif et se polymérise très rapidement en présence de tétrachlorure de titane. Une étude préliminaire nous avait montré que la polymérisation, à — 72°C, en solution dans le chlorure de méthylène, conduisait toujours à un rendement total, quelle que soit la teneur en eau du système [([2]), ([3])]. Ainsi qu'il était signalé dans la référence ([3]) à propos de l'indène, la possibilité d'un phénomène de cocatalyse par le solvant ne pouvait être exclue. La découverte récente d'un phénomène de cocatalyse dans le cas de l'indène ([4]) nous a conduits à réexaminer le cas de l'α-méthylstyrolène.

La présente Note montre que si l'on choisit un solvant de pureté convenable, il est possible de prouver que l'eau et l'acide chlorhydrique peuvent jouer le rôle de cocatalyseurs, et que l'α-méthylstyrolène a un comportement analogue à celui de l'indène.

Méthode expérimentale. — Elle a été décrite en détail dans les publications précédentes [([2]), ([3]), ([5])]. Le catalyseur, le monomère et le solvant ont été purifiés sous vide poussé, au contact de films de sodium successifs, dans des récipients entièrement scellés. L'élimination de l'eau et des acides protoniques est plus facile dans le cas de l'α-méthylstyrolène que dans le cas de l'indène, puisqu'il est possible de mettre le premier au contact de ses propres carbanions « vivants ». La coloration rouge orangé témoigne de l'absence de toute substance renfermant des protons acides.

Les polymérisations ont été réalisées dans un appareil entièrement scellé ([5]) dérivé de celui mis au point par Plesch et coll. ([6]). Cet appareil permet de suivre notamment le dégagement thermique de la polyméri-

TABLEAU.

Polymérisation de l'α-méthylstyrolène amorcée par le tétrachlorure de titane.

N°	T(°C).	Concentration en monomère (mole/l).	Concentration en catalyseur (mole/l).	Nature et conc. (mol/l) du 2e réactif introduit après la 1re polym.	Rendement (%) initial.	Rendement (%) total.
MS 1....	—72	0,64 ([a])	2, 1.10^{-2}	–	100	–
MS 2....	—72	0,64 ([b])	0,64 »	–	100	–
MS 3....	—72	0,64 ([a])	2,1 » ([c])	–	100	–
MS 4....	—72	0,86 ([b])	0,62 » ([c])	–	100	–
MS 5....	+10	0,29 ([b])	1 »	–	100	–
MS 6....	+10	0,27 ([b])	1 »	H_2O : 0,8.10^{-3}	1	100
MS 7....	—30	0,27 ([b])	1 »	–	28	–
MS 8....	—30	0,27 ([b])	1 »	H_2O : 0,2.10^{-2}	30	100
MS 9....	+10	0,28 ([b])	0,8 »	HCl : 1,5.10^{-4}	1	100
MS 10...	—30	0,28 ([b])	1 »	$TiCl_4$: 0,6.10^{-2}	29	41

([a]) Monomère purifié sous vide au contact de films de sodium.

([b]) Monomère purifié sous vide sur espèces anioniques « vivantes » selon la technique décrite dans la référence ([2]).

([c]) La teneur en eau du système n'a pas été déterminée, mais peut être estimée de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} mole/l.

sation, donc d'obtenir sa vitesse initiale et éventuellement de calculer le rendement.

Les polymérisations sont rapides et durent quelques secondes. Au bout de 3 à 5 mn, on introduit sous vide du méthanol pour détruire le catalyseur, et l'on isole le polymère par précipitation, filtration et séchage, dans le cas des polymérisations réalisées à — 72 et — 30°C. Les polymères de plus bas poids moléculaires obtenus à + 10°C ont été récupérés par évaporation du solvant.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Une première série d'expériences (MS 1 à MS 4), que nous rappelons dans le tableau, réalisées à — 72°C, avait montré que la polymérisation du système α-méthylstyrolène-tétrachlorure de titane-chlorure de méthylène était insensible à la teneur en eau, du moins tant que le catalyseur n'était pas détruit. Les expériences MS 1 et MS 2 avaient été réalisées avec les précautions les plus rigoureuses dans le but d'exclure la présence de l'eau. Les expériences MS 3 et MS 4 avaient été effectuées avec un solvant sommairement séché sur driérite, le catalyseur étant introduit à la pipette dans le réacteur.

Dans le cas de ces deux dernières expériences, nous n'avons pas déterminé la concentration initiale en eau, mais nous savons par expérience qu'un solvant traité dans ces conditions contient de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} mole par litre d'eau. Nous avons remarqué que dans ces quatre premières expériences la vitesse initiale restait sensiblement constante et que le rendement était toujours total. Cette constance de la vitesse de polymérisation semblait justifier notre opinion sur l'absence de cocata-

lyse due à l'eau. Cependant, cette vitesse était aussi indépendante de la concentration initiale en catalyseur, phénomène difficile à expliquer. C'est pourquoi, lorsque nous avons mis en évidence le phénomène de cocatalyse dans le cas de l'indène, nous avons réétudié l'α-méthylstyrolène en prenant les mêmes précautions. Comme ce monomère est très réactif, nous avons préféré opérer à plus haute température pour favoriser la mise en évidence des phénomènes cocatalytiques. Les deux expériences MS 5 et MS 6 montrent bien le phénomène de cocatalyse due à une impureté présente dans le solvant : pour MS 5 le solvant était de qualité « technique » (« Prolabo »), pour MS 6, un solvant de qualité « pour spectrophotométrie » (« M. C. B. ») a été utilisé. A part cette différence, les deux expériences ont été conduites de la même façon, dans un milieu rendu le plus rigoureusement anhydre possible. Les vitesses initiales sont faibles par rapport à celles obtenues à — 72°C. Nous en avons déduit, comme dans le cas de l'indène, que le solvant technique contenait une impureté, échappant à l'action du sodium et jouant le rôle de cocatalyseur. Dans l'expérience MS 6, nous avons introduit ensuite une certaine quantité d'eau dans le milieu réactionnel où la polymérisation s'était arrêtée après un faible rendement. La polymérisation s'est déclenchée instantanément et a été totale. A — 30°C, en opérant dans le solvant « pour spectrophotométrie », le phénomène de cocatalyse se manifeste également très clairement. Sans eau introduite volontairement, nous obtenons un rendement de 30 % environ (expériences MS 7 et MS 8), et l'introduction ultérieure d'une faible quantité d'eau suffit à rendre le rendement total (cas de MS 8).

Nous avons également vérifié que l'acide chlorhydrique est un cocatalyseur comme en témoigne l'expérience MS 9 réalisée à + 10° avec un solvant de qualité « pour spectrophotométrie ». L'introduction d'une très faible quantité d'acide chlorhydrique ($1,5.10^{-4}$ mole/l) suffit pour produire une polymérisation totale.

Enfin, nous avons pu montrer que dans le cas de l'α-méthylstyrolène, on observait un phénomène déjà remarqué dans le cas de l'indène ([4]) en ce qui concerne l'addition successive de plusieurs faibles quantités de catalyseur.

Après introduction d'une première quantité de tétrachlorure de titane (10^{-2} mole/l) dans le milieu réactionnel (expérience MS 10) l'introduction d'une seconde quantité ($0,6.10^{-2}$ mole/l) a un effet proportionnellement aussi efficace que la première, en ce qui concerne le rendement en polymère obtenu. L'origine d'un tel comportement est pour l'instant encore inexpliquée, mais il n'est pas exclu que le catalyseur puisse jouer, dans ces conditions, un rôle « cocatalytique ».

Par analogie avec le cas de l'indène, nous ne pensons pas que la différence de comportement entre les chlorures de méthylène « technique » et « pour spectrophotométrie » soit imputable à la présence d'une impureté

inhibitrice dans le second. Il nous paraît plus vraisemblable que cette différence soit due à la présence dans le premier d'un cocatalyseur non donneur de protons. Cependant, nous n'avons encore aucune preuve directe de cette supposition, que nous tenterons de confirmer par une analyse plus poussée des solvants et par une étude plus détaillée de l'influence des concentrations en tétrachlorure de titane.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) R. H. Biddulph, P. H. Plesch et P. P. Rutherford, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 275.
(2) H. Cheradame, *Thèse d'État*, 23 juin 1966, Paris.
(3) H. Cheradame et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 159.
(4) H. Cheradame, Nguyen anh Hung et P. Sigwalt, 268, série C, 1969, p. 476.
(5) H. Cheradame, J.-P. Vairon et P. Sigwalt, *Europ. Pol. J.*, 4, 1968, p. 13.
(6) R. H. Biddulph et P. H. Plesch, *Chem. Ind.*, 1959, p. 1482.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Présence d'associations moléculaires dans le binaire dioxyde-trioxyde de soufre. Mise en évidence par le coefficient de dilatation cubique des mélanges.* Note (*) de MM. **Yves de Mauduit** et **Guy H. Weinreich**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude des densités des solutions liquides de dioxyde et trioxyde de soufre à concentration variable et à différentes températures fait apparaître, par une rupture de pente des courbes isothermes, une association moléculaire du type SO_2, $2SO_3$. La variation du coefficient de dilatation cubique de ces mélanges confirme cette association et permet d'admettre la formation d'une seconde du type $2SO_2$, SO_3.

La carence de données physicochimiques relatives au binaire SO_2-SO_3 tient essentiellement à l'agressivité des composants, à la difficulté de préparer des solutions et à la tension de vapeur importante du système [(1), (2)] qui impose une manipulation délicate à l'abri de tout contact de l'humidité atmosphérique.

Par conséquent, les mesures de densité doivent être effectuées avec des composés très soigneusement purifiés, dans un appareillage hermétiquement clos et thermostatisé. Nos mesures ont donc été faites à l'aide d'aréomètres étalonnés, immergés dans les solutions à température constante. Cette méthode assure une précision de 1/2000; elle offre l'avantage d'une plus grande simplicité et d'une plus grande fidélité par rapport aux méthodes utilisant des flotteurs spéciaux qui sont, soit assujettis à une spirale de quartz (3), soit contrôlés par un système électromagnétique (4).

Les solutions sont préparées directement dans le tube de mesure selon deux méthodes différentes suivant la zone de concentration et couramment utilisées dans nos laboratoires (1).

Les résultats de nos mesures sont représentés sur la figure 1 sous forme d'isothermes de densité en fonction de la concentration molaire. L'allure des courbes appelle les commentaires suivants :

— Pour les titres molaires inférieurs à 60 % de trioxyde, la variation de densité est très sensiblement linéaire. Au-dessus de 70 %, elle suit un tracé parabolique. Dans les deux zones, la reproductibilité des mesures est excellente à la condition d'utiliser des anhydrides purs et un appareillage rigoureusement sec et rincé préalablement avec du trioxyde pur.

— Les quatre courbes accusent une rupture de pente prononcée pour une concentration qui correspond à l'association $SO_2 . 2SO_3$ déjà mise en évidence par nos mesures ébulliométriques (2). Dans cette zone comprise entre 60 et 70 % mol. la reproductibilité des résultats devient discutable. En effet, à ces concentrations, les solutions subissent un effet de vieillissement qui se traduit par une diminution de la densité sur les isothermes

inférieures (15 et 20°C) et une augmentation sur les isothermes supérieures (25 et 30°C).

Les résultats de la figure 1 sont relatifs à des solutions fraîchement préparées.

Il est aisé de déduire des isologues de densité, les valeurs du coefficient de dilatation cubique α des solutions. En général, il renseigne non seulement sur l'agrégation des liquides purs mais également sur l'état d'association

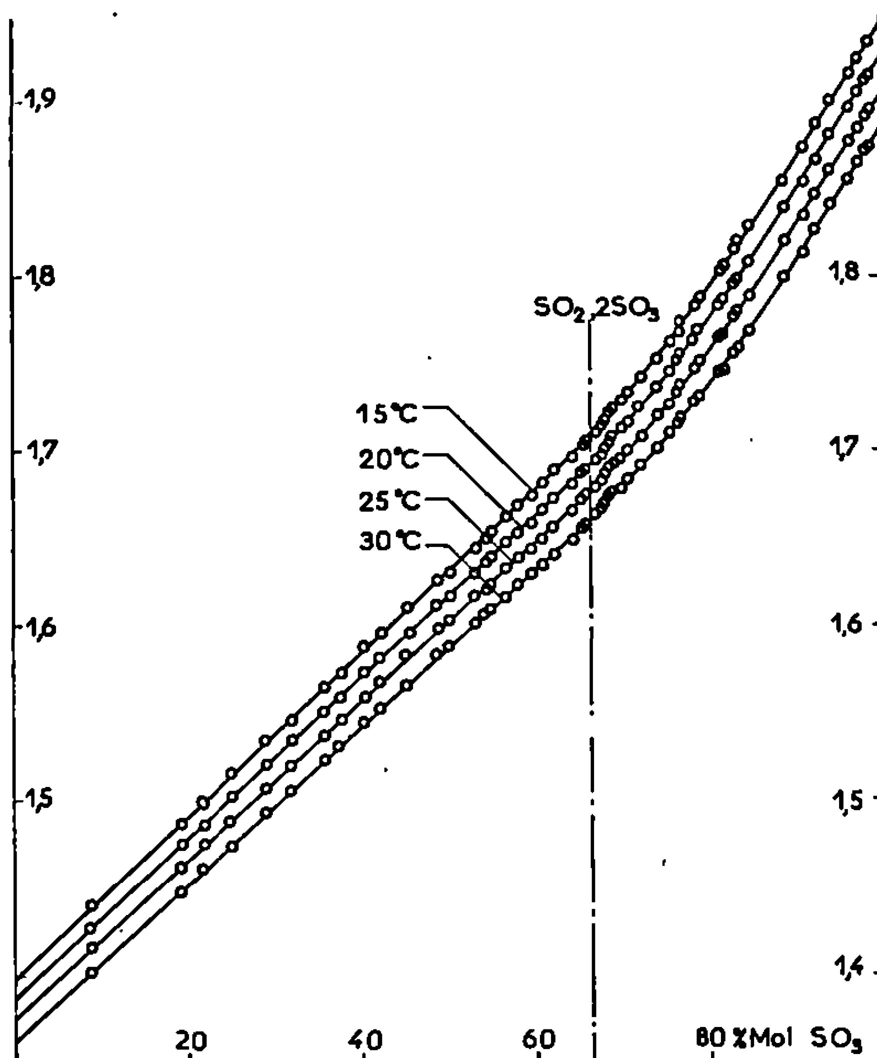


Fig. 1. — Isothermes de densité.

de leurs solutions. En effet, la courbe de variation de α des solutions peut être, soit :

— linéaire, dans le cas de systèmes classiques non associés (benzène-éther, benzène-acétone, etc.);

— régulière, dans le cas de systèmes non associés chimiquement mais où interviennent des interactions entre le solvant et le soluté (H_2O-HNO_3; H_2O-CH_3OH, etc.);

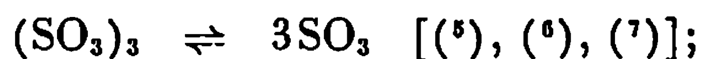
— non régulière, et présentant des paliers ou des minimums dans le cas de systèmes donnant lieu, soit à des composés définis (H_2O-$HClO_4$; H_2O-$HCOOH$; H_2O-H_2SO_4, etc.) soit à des associations moléculaires ($CHCl_3$-R_2O; C_2H_5OH-CH_3CHO, etc.).

La figure 2 représente la variation du coefficient α, calculé entre 15 et 25°C, en fonction de la concentration molaire du système SO_2/SO_3.

Remarquons tout d'abord que les valeurs du coefficient α des deux corps purs paraissent élevées. Elles sont cependant parfaitement en accord avec

les quelques valeurs relevées dans la littérature et peuvent être facilement interprétées :

— la valeur $2{,}10.10^{-3}$ pour le trioxyde anhydre est due à une dépolymérisation bien connue du trimère



$$(SO_3)_3 \rightleftharpoons 3SO_3 \quad [(^5), (^6), (^7)];$$

— la valeur $1{,}825.10^{-3}$ pour le dioxyde liquide est probablement due,

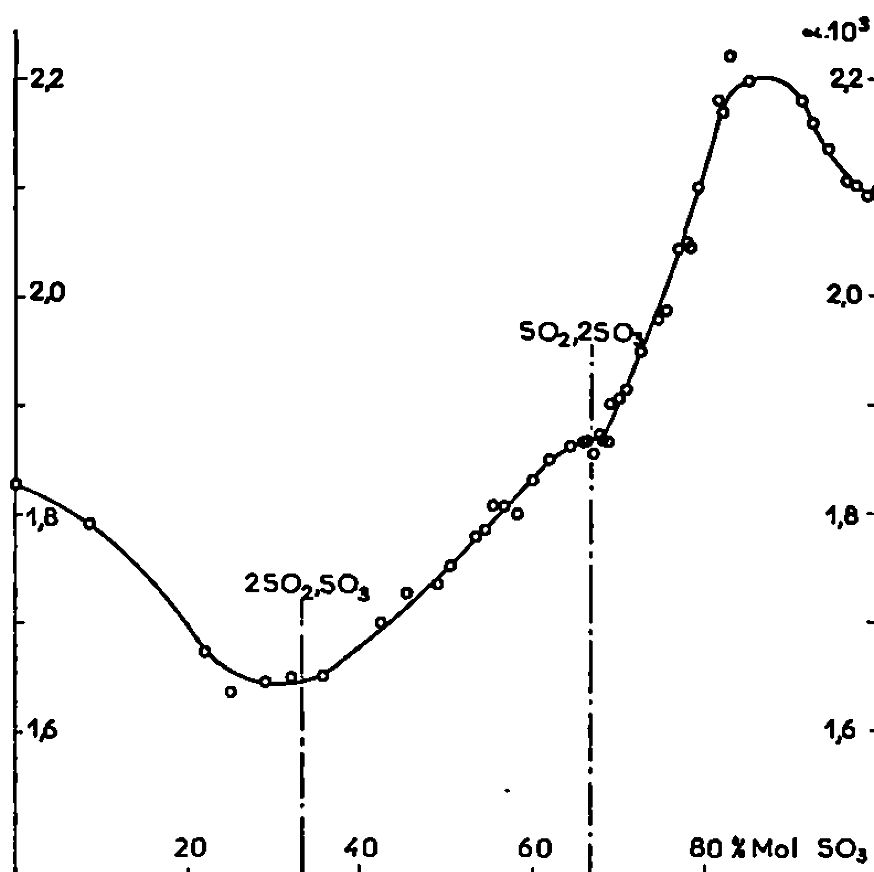


Fig. 2. — Variation de α.

soit à la rupture de liaisons entre dipôles voisins, soit à une ionisation du type



$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{++} + SO_3^{--}$$

admise par Jander [8] et confirmée par Lichtin [9].

L'étude de la figure 2 fait ressortir trois particularités :

— Le maximum qui apparaît entre 80 et 90 % de SO_3 est certainement dû à l'influence du dioxyde sur la dépolymérisation du trioxyde. En effet, le cas où une association se traduit par un maximum de α est peu fréquent et ne se rencontre que dans des systèmes bien particuliers où le composé formé est lui-même moins associé que les corps purs (cas du monohydrate dans le système H_2O-H_2SO_4);

— Le palier qui encadre la concentration à 66,66 % de SO_3 s'interprète immédiatement par la formation de l'association SO_2-$2SO_3$ qui ressort déjà de la rupture de pente des isothermes de densité;

— L'interprétation du minimum situé vers 30 % de SO_3 est plus délicate. Elle peut être résolue en faisant l'hypothèse de la formation d'une seconde association sans doute facilitée par le fait que dans cette zone de concentrations le trioxyde existe uniquement à l'état monomère [(10), (11)]. Cette hypothèse est corroborée par des résultats non encore publiés relatifs aux

constantes diélectriques et aux spectres Raman du système. Ils sont en parfait accord avec les prévisions déduites des mesures de conductivité de Fournes ([12]) et nous conduisent à proposer pour cette seconde association une formule ionique du type $SO^{++}(SO_3)SO_3^{--}$.

(*) Séance du 24 mars 1969.

([1]) Y. DE MAUDUIT, *Thèse de Spécialité*, Institut du Génie chimique, juin 1966.
([2]) Y. DE MAUDUIT et H. GARDY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 946.
([3]) WAGNER, BAYLEY et EVERSOLE, *Ind. Eng. Chem., An. Ed.*, 14, 1942, p. 129.
([4]) LAMB et LEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1915.
([5]) H. GERDING et J. LECOMTE, *Nature*, 142, 1938, p. 718.
([6]) H. GERDING et N. F. MOERMAN, *Z. Phys. Chem.*, B, 35, 1937, p. 216.
([7]) H. GERDING, W. J. NIJVELD et G. J. MULLER, *Z. Phys. Chem.*, B, 35, 1937, p. 193.
([8]) G. JANDER et H. MESECH, *Z. Phys. Chem.*, A, 183, 1938, p. 255.
([9]) N. N. LICHTIN et P. O. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5530.
([10]) G. H. WEINREICH, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 465.
([11]) J. BERNARD et R. MERCIER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1674.
([12]) L. FOURNES, *Thèse de Spécialité*, Toulouse, 22 avril 1968.

(*Institut du Génie chimique,
chemin de la Loge,
Empalet, 31-Toulouse,
Haute-Garonne.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés à action œstrogène. Structure cristalline de l'œstradiol.* Note (*) de MM. **Bernard Busetta** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

L'œstradiol est la tête de série des œstrogènes naturels.

Différents œstrogènes ont déjà fait l'objet de détermination de structure cristalline mais toujours sous la forme de composés bromés. C'est ainsi que D. A. Norton (1964) [1] a déterminé la structure du 4-bromo-

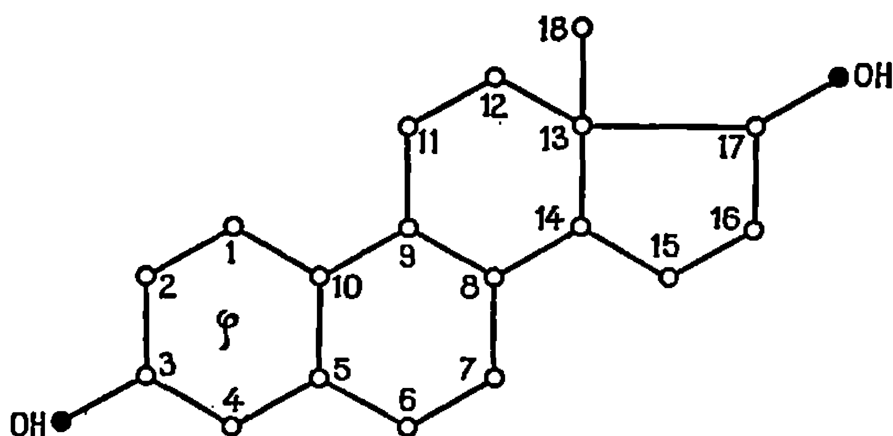


Fig. 1.

œstradiol. A cette occasion cet auteur avait simplement fourni les dimensions de la maille cristalline du composé naturel, objet du présent travail. Nos résultats concernant ces paramètres sont en bon accord avec ceux déjà publiés :

$$a = 12{,}054\ \text{Å}, \qquad b = 19{,}282\ \text{Å}, \qquad c = 6{,}634\ \text{Å}.$$

Le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2$ avec 4 molécules par maille.

Le cristal orthorhombique est obtenu par évaporation d'une solution dans l'alcool éthylique.

Les mesures d'intensité des taches de diffraction ont été faites par comparaison visuelle sur les rétigrammes de De Jong : $hk\,0$, $hk\,1$, $hk\,2$, etc.

Un cliché sur chambre de précession a confirmé l'absence d'extinction systématique sur la rangée $00l$.

L'examen, d'une part des projections $hk\,0$ et $0kl$ de la fonction de Patterson et, d'autre part, de l'encombrement stérique des molécules nous a permis de situer approximativement les positions relatives des molécules les unes par rapport aux autres. Les essais d'affinement nous ont conduits à un type de structure dans lequel il n'était pas possible de placer des

liaisons hydrogène réunissant les groupements hydroxyle, sans faire intervenir une molécule intermédiaire de caractère polaire. Cette molécule située sur l'axe binaire ne peut être qu'une molécule d'eau, comme l'a confirmé une fonction différence.

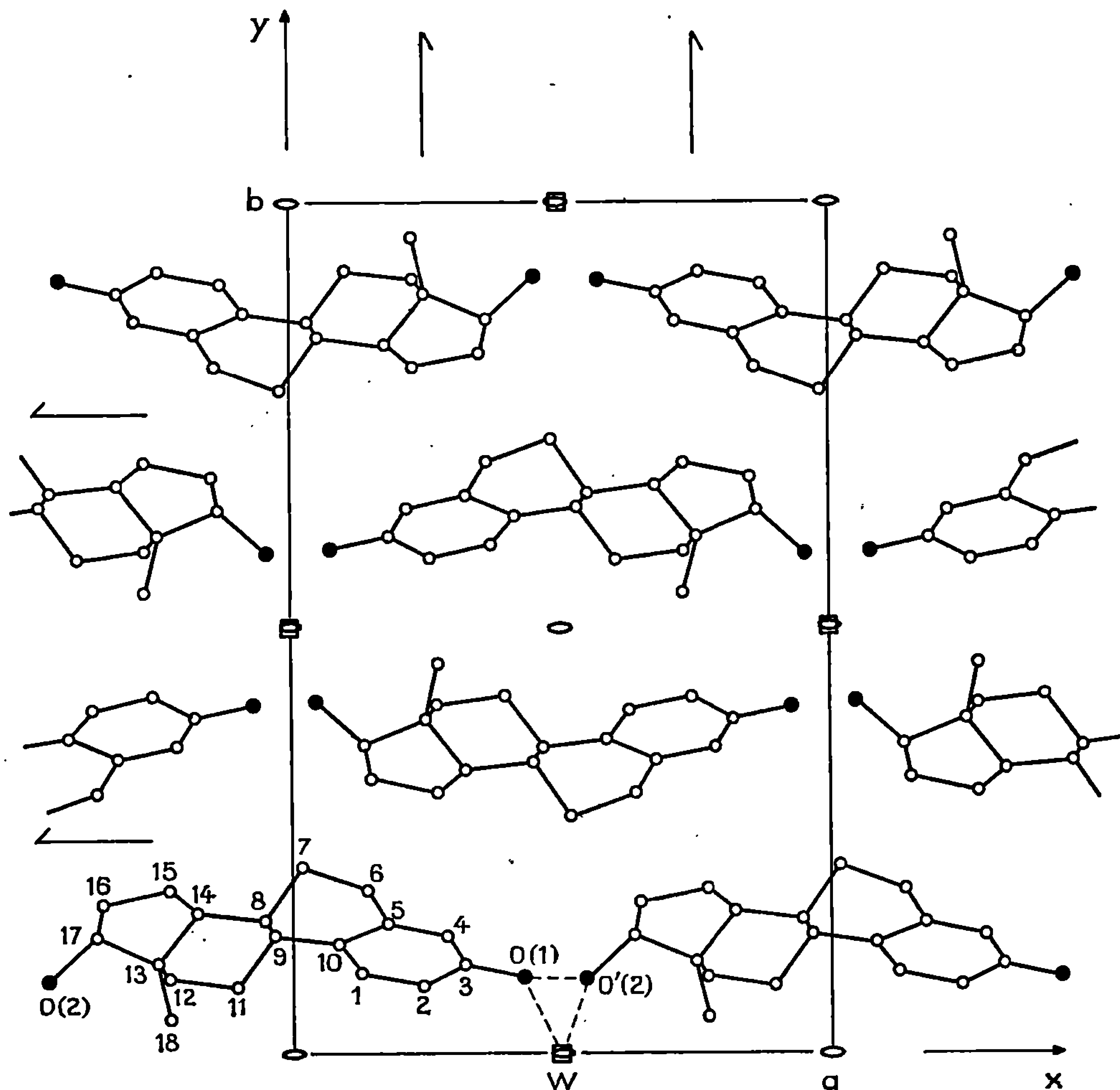


Fig. 2. — Projection de la structure suivant Oz.

L'affinement tridimensionnel des 1430 réflexions a été réalisé sur « I. B. M.-360.44 ». Le facteur résiduel est de 0,16 avec une agitation thermique isotrope pour chaque atome.

Les molécules sont très fortement liées les unes aux autres par des ponts hydrogène faisant intervenir la molécule d'eau.

O (1)...O' (2).........................	2,77 Å
O (1)...W..........................	2,78 »
O' (2)...W..........................	2,86 »

TABLEAU

	x.	y.	z.	B.
C (1)	0,129	0,098	—0,283	1,9
C (2)	0,242	0,086	—0,317	2,0
C (3)	0,317	0,106	—0,166	1,7
C (4)	0,282	0,140	—0,001	1,9
C (5)	0,170	0,155	0,032	1,2
C (6)	0,139	0,195	0,218	2,3
C (7)	0,016	0,218	0,220	1,8
C (8)	—0,057	0,157	0,147	1,1
C (9)	—0,033	0,144	—0,071	1,1
C (10)	0,090	0,132	—0,112	1,3
C (11)	—0,104	0,082	—0,151	2,0
C (12)	—0,231	0,092	—0,108	1,8
C (13)	—0,250	0,109	0,111	1,0
C (14)	—0,179	0,171	0,176	1,2
C (15)	—0,228	0,195	0,376	2,3
C (16)	—0,353	0,177	0,365	2,5
C (17)	—0,366	0,139	0,162	2,0
C (18)	—0,230	0,043	0,239	2,1
O (1)	0,428	0,090	—0,196	2,7
O (2)	—0,456	0,088	0,164	3,1
W	0,500	0,000	0,502	3,1

Nous poursuivons actuellement l'affinement tridimensionnel en introduisant la contribution des 26 atomes d'hydrogène à l'intensité des taches.

(*) Séance du 3 mars 1969.

(1) D. A. NORTON, GOPINATH KARTHA et CHIA TANG LU, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 77.

(Laboratoire de Cristallographie associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

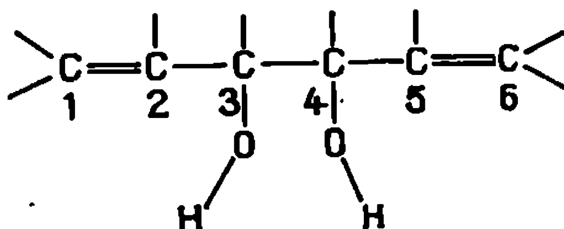
CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation d'une montmorillonite activée comme catalyseur dans la synthèse d'acétals cycliques. Mise en évidence de réactions secondaires.* Note (*) de MM. **Pierre Martinet**, **Guy Mousset** et **Michel Colineau**, présentée par M. Georges Champetier.

L'emploi d'une alumine activée permet d'accroître les vitesses d'acétalysations de certains glycols diéthyléniques. Le caractère acide de Lewis du catalyseur entraîne la formation de produits résultant, suivant les cas, de l'isomérisation de l'acétal *cis* ou du glycol.

Au cours de nos travaux, nous avons été amenés à reprendre la synthèse d'un certain nombre d'acétals cycliques. La plupart de ceux-ci sont déjà connus [1] mais leur vitesse de formation, avec les catalyseurs classiques est parfois faible, voire même nulle dans l'un des cas. Il nous a semblé intéressant de remplacer le sulfate de cuivre jusqu'alors utilisé, par un catalyseur plus actif. Nous avons fait appel à une montmorillonite activée de formule Al_2O_3, $4\,SiO_2$, $H_2O + xH_2O$ [2].

Ce composé permet de réaliser, entre autres, des réactions d'acétalysations à des vitesses beaucoup plus grandes qu'avec le sulfate de cuivre. Nous avons personnellement noté un accroissement notable des vitesses de réactions, qui sont selon la nature des glycols, 2 à 3 fois plus rapides. Par contre, dans certains cas, nous avons observé la formation de produits présentant des structures inattendues.

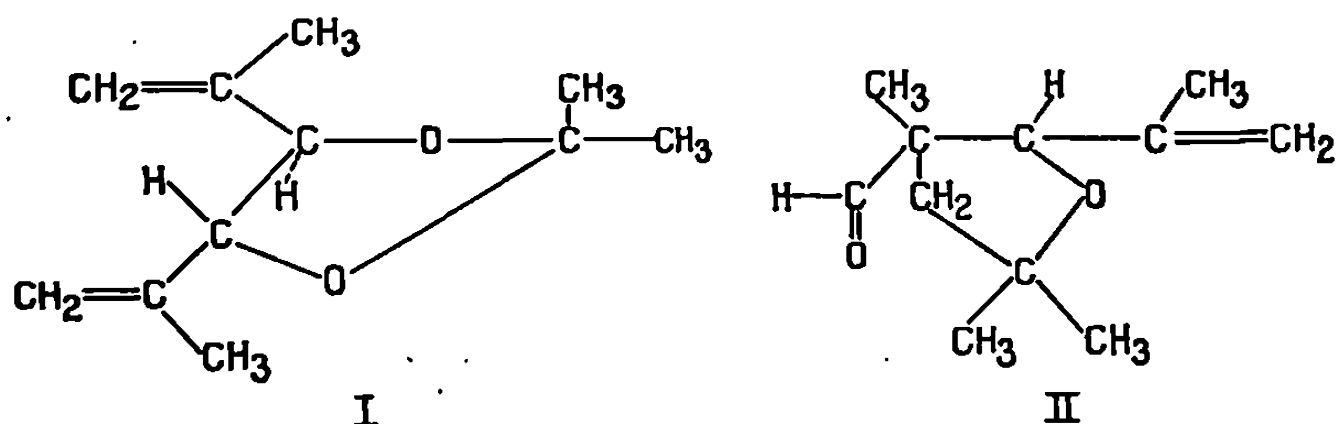
Les travaux que nous présentons ont porté essentiellement sur la synthèse des acétals cycliques de quelques α-glycols α, α'-diéthyléniques substitués par des groupes méthyles. Les glycols ont fait l'objet d'études approfondies de la part de Wiemann et coll. [3]. Ils existent sous deux formes diastéréoisomères du fait de l'asymétrie des carbones 3 et 4.



L'isomérie stérique observée pour chaque glycol se retrouve dans les dioxolannes correspondants, qui peuvent être de structure *cis* ou *trans*. Certains de ces composés ont été décrits par J. Chuche [4].

Avec le diméthyl-2.5, hexadiène-1.5, diol-3.4 ou diisopropényl glycol, la réaction d'acétalysation normale en présence de $CuSO_4$ conduit à la for-

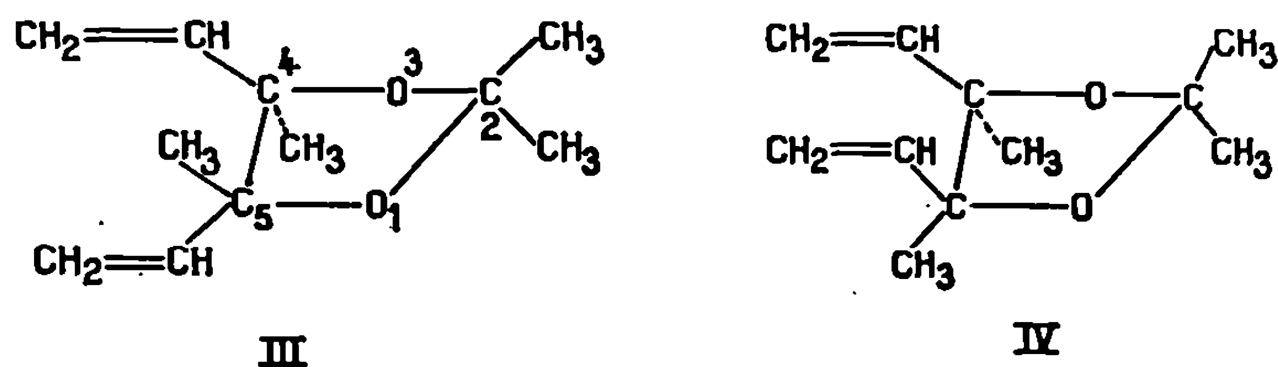
mation des deux dioxolannes isomères. La même réaction effectuée, en présence du catalyseur montmorillonite, dans des conditions semblables, ne donne naissance qu'au seul acétal cyclique *trans* (I). Le dioxolanne *cis*, issu du glycol méso n'est pas isolé mais à sa place nous avons par contre obtenu un composé présentant dans sa molécule une fonction aldéhyde. Les données spectrales et les analyses élémentaires s'accordent pour lui attribuer la formule (II).

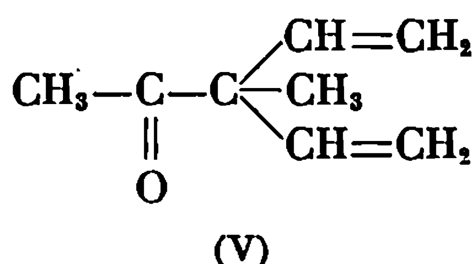


Nous avons pu montrer que ce composé résulte de l'isomérisation de l'acétal *cis* sous l'action de la montmorillonite qui joue le rôle d'un acide de Lewis faible. Le mécanisme de cette isomérisation, la stéréochimie de la réaction ainsi que les spectres de R.M.N. ont été étudiés et feront l'objet d'une Communication détaillée.

Le glycol substitué en positions 3 et 4, par des groupes méthyles était resté jusqu'alors particulièrement inerte vis-à-vis de plusieurs réactifs. Des essais d'acétylation par l'anhydride acétique étaient restés infructueux; il en fut de même pour les réactions d'acétalysations. A notre connaissance les acétals cycliques de ce glycol ne sont pas signalés dans la littérature. Nous avons pensé le soumettre à l'action de l'acétone en présence du catalyseur montmorillonite dans des conditions analogues à celles des expériences précédentes. La réaction beaucoup plus lente que pour les autres glycols nous a cependant permis d'isoler trois composés.

Deux furent caractérisés comme étant les acétals cycliques attendus (III) et (IV), le troisième a pu être identifié à la cétone (V) [5].





Les spectres de R. M. N. permettent d'attribuer la structure *trans* ou *cis* aux composés (III) et (IV). Pour l'isomère *trans*, les signaux des méthyles sont situés à $1{,}16.10^{-6}$ (6H : méthyles des carbones 4 et 5) et $1{,}41.10^{-6}$ (6H : méthyles du carbone 2). Pour l'isomère *cis* on note les valeurs $1{,}22.10^{-6}$ (6H : méthyles des carbones 4 et 5) et $1{,}38.10^{-6}$ (6H : méthyles du carbone 2). Les attributions des signaux ont été faites grâce à l'emploi de l'acétone hexadeutériée.

La séparation nécessite en premier lieu, le passage sur colonne de silicagel qui permet d'isoler purs le dioxolanne *trans* (III) et la cétone (V). Par contre, l'acétal *cis* est obtenu en mélange à 50 % avec son homologue *trans*; l'emploi de la chromatographie en phase vapeur est nécessaire pour l'isoler pur. (Colonne carbowax 20 M de 10 p, T = 115°C, H_2 = 100 ml/mm.

L'aldéhyde (II) est obtenu par chauffage du diméthyl-2.5 hexadiène-1.5 diol-3.4 (10 g) à reflux de l'acétone (50 cm^3) pendant 7 h en présence du catalyseur (1 g).

Il a présenté les constantes suivantes : $É_{16}$ 88-89°C; n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 0,974.

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2$, calculé %, C 72,52; H 9,88; exp. % C 72,45; H 9,84.

Spectre infrarouge : 2 720 cm^{-1} (H : aldéhyde); 1724 cm^{-1} ($>C=O$); 1639 ($>C=C<$).

Phénylhydrazone, F 105-106°C.

Analyse : $C_{17}H_{24}ON_2$, calculé %, C 74,86; H 8,82; N 10,28; exp. %, C 74,80; H 9,07; N 10,58.

Les constantes physiques des composés (III), (IV) et (V) nous ont fourni les valeurs suivantes :

— Acétal *trans* (III) : n_D^{23} 1,4438; d_4^{23} 0,917.

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2$, calculé %, C 72,52; H 9,88; exp. %, C 72,51; H 9,82.

— Isomère *cis* (IV) : n_D^{23} 1,4490; d_4^{23} 0,919.

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2$, calculé %; C 72,52; H 9,88; exp. %, C 72,40; H 9,91.

Le mélange (III) + (IV) $É_{15}$ 72-75°C a été séparé par C. P. V. aussi ne donnons-nous pas de point d'ébullition pour chaque isomère.

Spectres infrarouges identiques : 1639 cm^{-1} ($>C=C<$); 1449 cm^{-1} ($>C=C\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$); 1370 et 1205 cm^{-1}.

— Cétone (V) : $É_{15}$ 43-45°C; n_D^{23} 1,4448; d_4^{23} 0,860.

Analyse : calculé %, C 77,41; H 9,67; exp. %, C 77,28; H 9,78.

2.4-dinitro P. H., F 95-96°C.

Spectre infrarouge : 1721 cm^{-1} ($>C=O$); 1639 cm^{-1} ($>C=C<$); 1439, 1370 et 1070 cm^{-1}.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) J. Chuche, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 779.

(2) M. le Professeur Soulier a indiqué ce catalyseur, et la firme Sud-Chimie en a mis un échantillon à notre disposition.

(3) G. Dana, J. Chuche et M. R. Monot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1967, p. 3308.

(4) J. Chuche, G. Dana et M. R. Monot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1967, p. 3300.

(5) J. Wiemann et Sa Le Thi Thuan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1959, p. 1537.

(*Laboratoire de Chimie organique V,*
Groupe de Recherches
sur la Réactivité des systèmes insaturés,
E.N.S.C.C., Faculté des Sciences,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

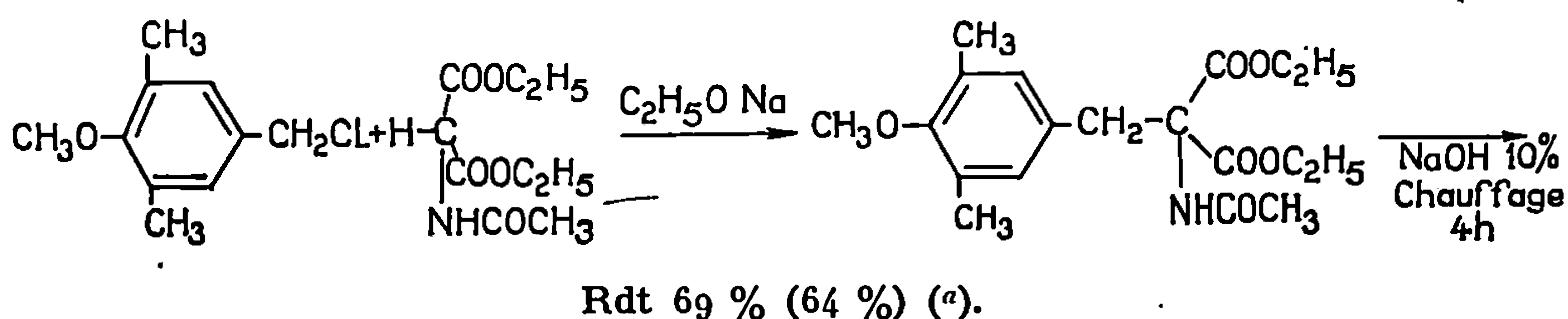
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'analogues structuraux de la phénylalanine et de quelques dérivés, en vue de leur utilisation en synthèse peptidique.* Note (*) de MM. **Alain Jean** et **Jésus Anatol**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs améliorent la préparation d'acides α-aminés présentant des propriétés antimétaboliques : la 3.5-diméthyl 4-méthoxy-phénylalanine et l'α-méthyl-phénylalanine et décrivent des dérivés utilisables en synthèse peptidique.

En vue de synthétiser des peptides présentant éventuellement des propriétés antimitotiques, nous avons utilisé trois analogues structuraux de la phénylalanine : la *p*-[bis-(2-chloroéthyl)] aminophénylalanine ou sarcolysine [1] dont l'activité antimitotique est maintenant bien connue, et qui a été introduite en clinique; l'α-méthyl-phénylalanine dont les propriétés antimétaboliques ont été signalées par Almond et coll. [2] et la 3.5-diméthyl 4-méthoxy-phénylalanine qui, selon Jorgensen et Wiley [3], présente un certain pouvoir inhibiteur sur le développement des tumeurs cancéreuses.

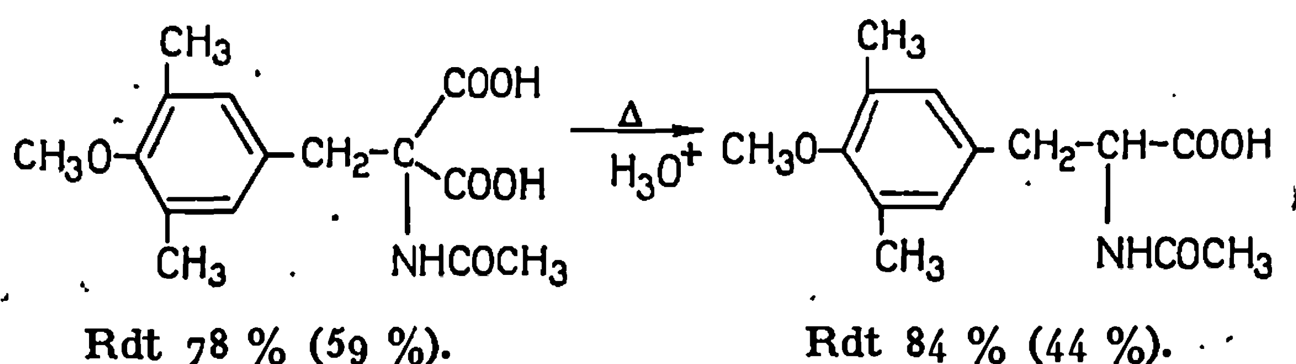
1. Préparation des acides α-aminés. — Si les méthodes de préparation de la sarcolysine sont maintenant bien définies, par contre pour la 3.5-diméthyl 4-méthoxy-phénylalanine et l'α-méthylphénylalanine, les processus que l'on trouve dans la littérature sont laborieux ou peu efficaces. Nous avons donc établi pour chacun de ces acides α-aminés un mode opératoire donnant des rendements satisfaisants.

1° *Préparation de la 3.5-diméthyl 4-méthoxy-phénylalanine* (I). — Cet acide α-aminé a été préparé pour la première fois en 1963 par Jorgensen et Wiley [3]. Le rendement global obtenu par ces auteurs en utilisant la méthode de Soerensen à l'acétamidomalonate d'éthyle est de l'ordre de 4 %. Diverses modifications nous ont permis d'atteindre un rendement de 29 %. Nos résultats sont réunis dans le schéma suivant :

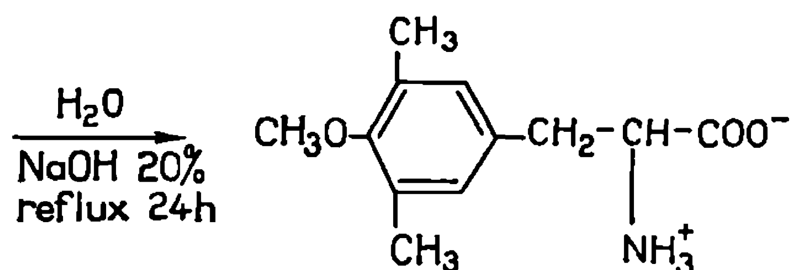


Rdt 69 % (64 %) [a].

[a] Le second pourcentage est celui obtenu par Jorgensen et Wiley.



Rdt 78 % (59 %). Rdt 84 % (44 %).

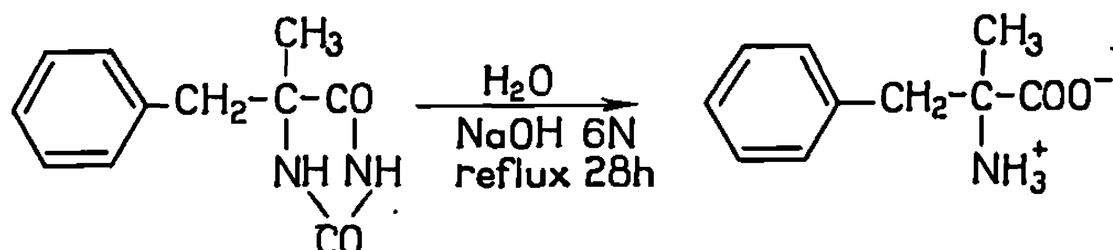


Rdt 64 % (25 %).

F 195-196°C ([b]). Analyse : $C_{12}H_{17}NO_3$, calculé %, C 64,55; H 7,67; N 6,27; O 21,50; trouvé %, C 64,31; H 7,81; N 6,37; O 21,44.

([b]) Les points de fusion sont déterminés au bloc Culatti à l'aide d'un tube capillaire.

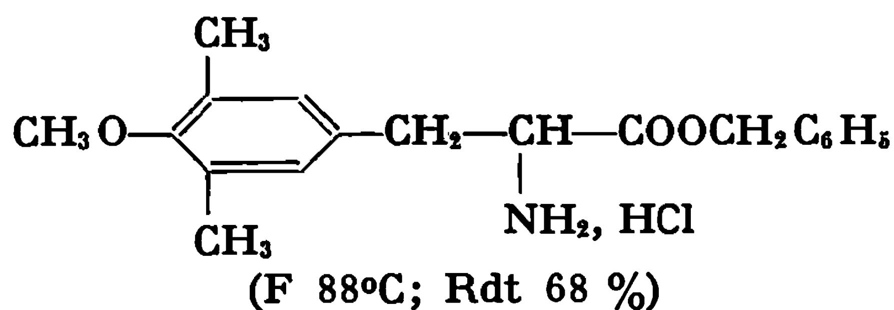
2° *Préparation de l'α-méthyl-phénylalanine* (III). — Le mode opératoire proposé par Stein et Pfister ([4]) est long et compliqué. Nous avons donc repris une méthode déjà utilisée par l'un d'entre nous ([5]) qui consiste à hydrolyser en milieu basique l'hydantoïne correspondante préparée par la méthode de Bucherer ([6]).



Rdt 65 %; F 275-276°C. Analyse : $(C_{10}H_{13}NO_2)_4$, H_2O, calculé %, C 65,39; H 7,35; N 7,63; O 19,61; trouvé %, C 65,37; H 7,35; N 7,69; O 19,59.

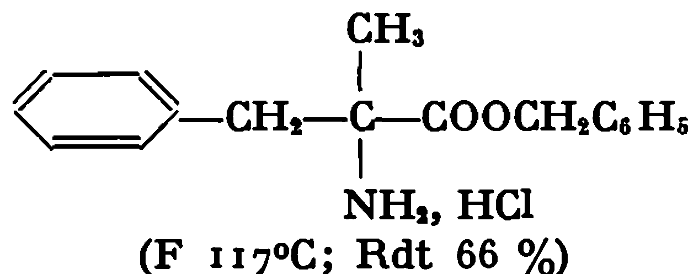
2. Préparation des dérivés N-formylés et des esters benzyliques. — Les peptides de la sarcolysine étant très sensibles aux agents basiques, nous avons été obligés d'utiliser des groupements protecteurs susceptibles d'être préparés puis éliminés sélectivement en milieu acide ou neutre.

1° *Préparation des esters benzyliques.* — Nous avons utilisé la méthode de Cipera et Nicholls ([7]) :



(F 88°C; Rdt 68 %)

Analyse : $C_{26}H_{31}NO_6S$ ([c]), calculé %, C 64,32; H 6,39; N 2,88; trouvé %, C 64,46; H 6,36; N 2,78.

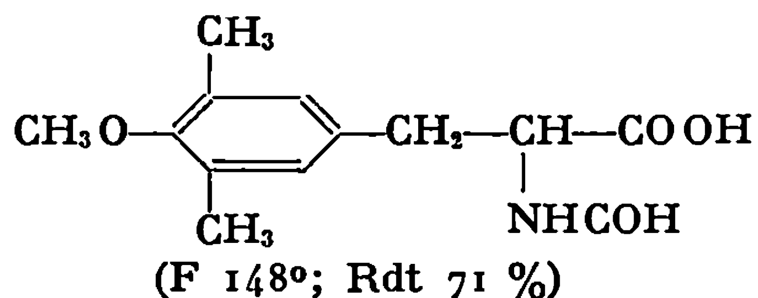


(F 117°C; Rdt 66 %)

Analyse : $C_{17}H_{20}NO_2Cl$, calculé %, C 66,76; H 6,59; N 4,58; Cl 11,59; trouvé %, C 66,36; H 6,71; N 4,59; Cl 11,67.

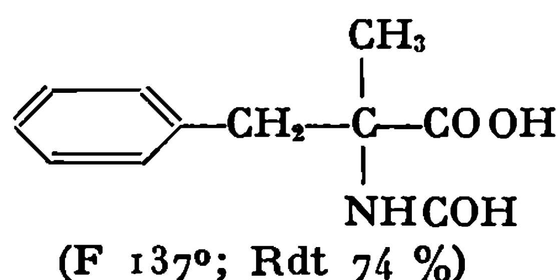
([c]) Les cristaux de ce chlorhydrate d'ester étant hygroscopiques, nous avons conservé ce produit sous forme de *p*-toluène-sulfonate (F 138°C).

2° *Préparation des dérivés* N-*formylés*. — Nous avons utilisé la méthode de Du Vignaud ([8]) :



(F 148°; Rdt 71 %)

Analyse : $C_{13}H_{17}NO_4$, calculé %, C 62,13; H 6,81; N 5,57; trouvé %, C 62,16; H 6,84; N 5,69.



(F 137°; Rdt 74 %)

Analyse : $C_{11}H_{13}NO_3$, calculé %, C 63,75; H 6,32; N 6,75; trouvé %, C 63,78; H 6,26; N 6,63.

(*) Séance du 10 mars 1969.

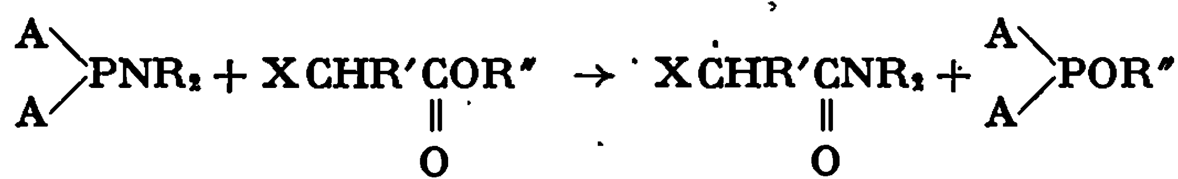
([1]) F. Bergel et J. A. Stock, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2409 et 1955, p. 1223.
([2]) H. Almond, D. Mannig et C. Niemann, *Biochemistry*, 1, 1962, p. 243.
([3]) E. Jorgensen et R. Wiley, *J. Pharm. Sci.*, 52, 1963, p. 122.
([4]) H. Stein et J. P. Fister, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 700.
([5]) J. Anatol, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 536.
([6]) H. T. Bucherer et V. A. Lieb, *J. Prakt. Chem.*, 141, 1934, p. 5.
([7]) J. D. Cipera et R. Nicholls, *Chem. and Ind.*, 1955, p. 16.
([8]) V. du Vignaud, R. Dortmann et H. S. Loring, *J. Biol. Chem.*, 98, 1932, p. 677.

(*Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences de Reims,
Moulin de la Housse,
51-Reims, Marne.*)

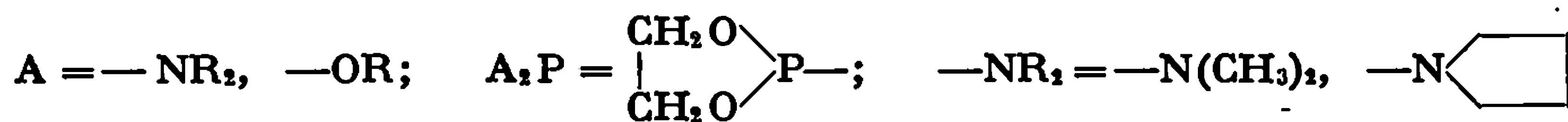
CHIMIE ORGANIQUE. — *Les réactions du carbonyle avec les aminophosphines, cas des esters.* Note (*) de M. **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

Les composés du phosphore trivalent à liaison P—NR_2 sont susceptibles d'échanger leur groupement —NR_2 avec le groupement —OH, OR, NR_2, des énols, des esters, des amides, des urées et des imidates. De nouveaux exemples de réactions d'échange sont décrits, dans le but de dégager les facteurs qui régissent ces transformations.

Nous avons montré, en 1963 [1] et en 1964 [2], que les réactions des aminophosphines avec certains esters activés conduisaient à la formation d'amides carboxyliques et d'alcoxyaminophosphines (échange —OR, —NR_2)



avec





Pour X = H, la réaction a lieu seulement dans le cas de R' = C_6H_5— (phényl acétate).

Nous avons étendu ce type de réaction aux cétones énolisables [3], aux amides, aux urées [4] et aux imidates [5].

Le présent travail concerne l'extension de l'étude des réactions d'échange à de nouvelles séries dans le but de dégager les facteurs qui régissent ces transformations.

a. En particulier, de vérifier une hypothèse de mécanisme général faisant intervenir une attaque du doublet de l'atome d'azote de l'aminophosphine sur l'atome de carbone de la fonction C=O, avec élimination du groupement —OR qui se fixe sur le phosphore.

b. L'influence des groupes activants gem. ou en α du groupement C=O qui contribuent à augmenter le caractère électrophile du carbone de cette fonction. Dans les quatre premiers exemples du tableau (la réaction se

TABLEAU.

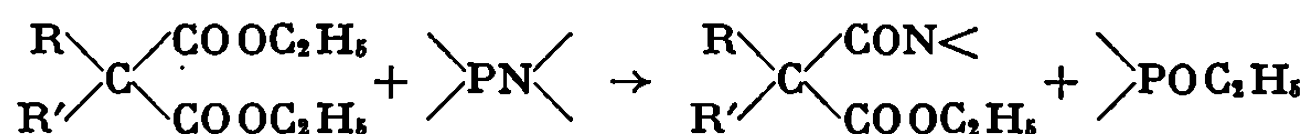
N°	Réactifs.		Produits.	
1	$CH_3CHOHCOOC_2H_5$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$CH_3CHOHCON(CH_3)_2$	$(C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2$
2	$CH_3CHOHCOOC_2H_5$	$\left.\begin{array}{l}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{array}\right>PN(CH_3)_2$	$CH_3CHOHCON(CH_3)_2$	$\left.\begin{array}{l}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{array}\right>POC_2H_5$
3	$C_6H_5CHOHCOOC_2H_5$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$C_6H_5CHOHCON(CH_3)_2$	$(C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2$
4	$(CHOHCOOC_2H_5)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$[CHOHCON(CH_3)_2]_2$	$(C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2$
5	$CNCH_2COOC_2H_5$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$CNCH_2CON(CH_3)_2$	$(C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2$
6	$CF_3COOC_2H_5$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$CF_3CON(CH_3)_2$	$(C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2$
7	$CF_3COOC_2H_4$	$\left.\begin{array}{l}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{array}\right>PN(CH_3)_2$	$CF_3CON(CH_3)_2$	$\left.\begin{array}{l}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{array}\right>POC_2H_5$
8	$(C_2H_5O)HC{=}C(COOC_2H_5)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$(C_2H_5O)HC{=}C\left<\begin{array}{l}CON(CH_2)_2\\ COOC_2H_5\end{array}\right.$	$(C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2$
9	$(C_2H_5O)HC{=}C(COOC_2H_5)_2$	$\left.\begin{array}{l}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{array}\right>PN(CH_3)_2$	$(C_2H_5O)HC{=}C\left<\begin{array}{l}CON(CH_3)_2\\ COOC_2H_5\end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{l}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{array}\right>POC_2H_5$
10	$(C_2H_5O)HC{=}C(CH_3)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	Pas de réaction	
11	$(C(O)OC_2H_5)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$C_2H_5OC(O)C(O)N(CH_3)_2$	$(C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2$
12	$(C(O)OC_2H_5)_2$	$\left.\begin{array}{l}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{array}\right>PN(CH_3)_2$	$C_2H_5OC(O)C(O)N(CH_3)_2$	$\left.\begin{array}{l}CH_2O\\ \vert\\ CH_2O\end{array}\right>POC_2H_5$

Note. — Les réactions indiquées dans le tableau sont effectuées sans solvant. Les proportions, la nature des produits secondaires et une étude du mécanisme seront publiés dans un article en préparation.

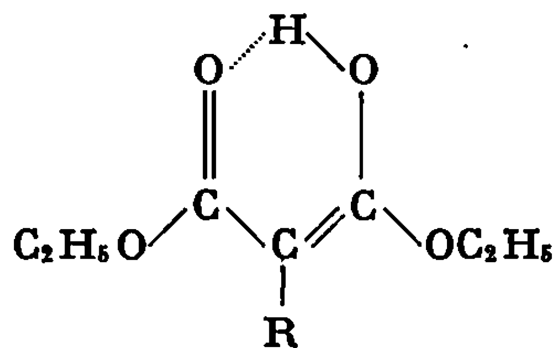
déroule à 25° en quelques jours), nous pensons que l'activation est due à l'existence d'une liaison hydrogène entre le carbonyle et le OH. Des réactions secondaires d'alcoolyse se produisent également dans ce cas. En particulier, la structure glycol 1-2 des tartrates est particulièrement favorable à la formation de spirophosphoranes ([8]). Nous avons, en effet, noté la présence d'un composé présentant cette structure dans le milieu réactionnel ($S\ ^{31}P + 26.10^{-6}\ J_{PH}\ 875$ c/s) et également d'un autre dérivé du phosphore pentacovalent ($S\ ^{31}P + 94.10^{-6}$) comme sous-produits.

Les réactions 5, 6 et 7 du tableau qui ont pour objet de préciser l'influence d'un autre système d'activation du carbonyle s'effectuent en quelques heures à 60° pour 5, à froid en quelques heures pour 6 et 7. Dans 6 et 7 toutes interactions protoniques étant exclues, seul l'effet inducteur paraît en cause, comme pour 11 et 12.

Nous avons vu antérieurement que ces réactions d'échange en série malonique dépendaient étroitement des substituants ([2])



pour $R = R' = -C_2H_5$ il n'y a pas de réaction; pour que celle-ci se produise il faut que R ou $R' = H$; par ailleurs, si $R = H$ et $R' = C_2H_5OC(O)-$ la réaction évolue rapidement, ceci est en bon accord avec l'hypothèse d'une activation par énolisation dans les systèmes correspondants ([6]) :



Les réactions 8 et 9 du tableau précisent que la réaction d'échange se produit à nouveau, par un processus différent, quand R et R' sont remplacés par une double liaison [dans le cas des maléates il y a condensation avec formation d'un ylure ([7])].

(*) Séance du 31 mars 1969.

([1]) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.
([2]) R. Burgada, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1532.
([3]) R. Burgada, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1854; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3548.
([4]) J. Devillers, M. Willson et R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4670.

([5]) Y. CHARBONNEL, R. BURGADA et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1241.
([6]) G. W. WHELAND, *Advanced Organic Chemistry*, 1960, John Wiley, Éd.
([7]) R. BURGADA, *Composés organiques du phosphore*, Colloque national du C. N. R. S., Toulouse, 1965, p. 107, Éd. du C. N. R. S.
([8]) R. BURGADA, D. HOUALLA et R. WOLF, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 356.

(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *t-butyl-4 et 3 amino-2 cyclohexanols. Spectres de résonance magnétique nucléaire. Étude critique et analyse conformationnelle.* Note (*) de M. **Claude Tapiero** et Mme **Renée Wylde**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de R. M. N. des huit aminoalcools *cis* et *trans* ont été mesurés dans le $CDCl_3$ (T. M. S., réf. interne) et l'on a étudié particulièrement la valeur du glissement chimique des protons en α des NH_2 et des OH.

Ci-dessous, un tableau résumant les résultats obtenus. L'analyse de ce tableau permet de faire deux observations :

1° Influence d'un substituant sur un hydrogène en β;

2° Non-équivalence des positions 1 et 2 par rapport au *t*-butyl.

1° Comme l'ont déjà décrit de précédents auteurs [(1), (2), (3)], nous avons vérifié l'influence d'un groupement axial sur un hydrogène axial en position β dans les produits 1-2 disubstitués, ici, les aminoalcools; nous avons pu tirer un certain nombre d'incréments qui sont en accord avec ceux déjà donnés dans la littérature.

Ainsi l'incrément est compris entre 0,38 et 0,42 pour des hydrogènes axiaux en α des OH; pour des hydrogènes axiaux en α des NH_2, il est de 0,30 à 0,38. L'influence de groupements axiaux sur des hydrogènes équatoriaux est très faible et varie entre 0,01 et 0,09 pour des hydrogènes équatoriaux en α des OH et 0,09 et 0,15 pour des hydrogènes équatoriaux en α des NH_2. Cette Note n'ayant pas pour but une étude théorique de la question, nous adopterons l'interprétation donnée à ces influences par H. Stahl et J. Jullien (3), à savoir l'anisotropie de la liaison antipériplanaire à l'hydrogène étudié.

2° La molécule tertiobutyl cyclohexanique disubstituée (aminoalcools) présente une dissymétrie. Ainsi, les composés I, II, III et IV possèdent le NH_2 en 4 par rapport au *t*-butyl et les composés V, VI, VII et VIII possèdent le OH en 4 par rapport au *t*-butyl.

Cet état de fait se traduit dans les glissements chimiques des protons par un effet de blindage du *t*-butyl sensiblement équivalent pour le NH_2 et le OH.

Ce résultat montre qu'il est imprudent d'utiliser de tels composés en vue d'une analyse d'équilibres conformationnels (tout au moins en ce qui concerne les glissements chimiques).

Ainsi, l'application de la méthode des glissements chimiques à ces composés pour l'étude de l'équilibre conformationnel de l'amino-2 cyclohexanol *cis* donne les résultats suivants :

Influence des substituants du carbone voisin sur la résonance magnétique du proton.

Tous les déplacements chimiques sont exprimés en valeur de δ (p. p. m.) et Δ représente la différence entre δ pour un substituant équatorial et un substituant axial.

Les Δ′ sont des incréments définis par la différence : δ (de H dans le produit substitué), — δ (de H dans le produit non substitué). Les déplacements chimiques sont mesurés dans les mêmes conditions.

Proton équatorial x (OH, NH_2) Axial			Proton axial x (NH_2, OH) équatorial		
V : OH, NH_2, Δ′=0,37 ; δ=3,65	Δ=0,09	VI : OH, NH_2, Δ′=0,28 ; δ=3,74	VII : Δ′=0,00, OH, NH_2 ; δ=3,50	Δ=−0,42	VIII : Δ′=0,40, OH, NH_2 ; δ=3,08
I : NH_2, Δ′=0,36, OH ; δ=3,80	Δ=0,08	II : NH_2, OH, Δ′=0,28 ; δ=3,88	III : NH_2, OH, Δ′=0,02 ; δ=3,54	Δ=−0,42	IV : NH_2, OH, Δ′=0,44 ; δ=3,12
OH, Δ′=0,36, NH_2 ; δ=3,74	Δ=0,01	OH, Δ′=0,35, NH_2 ; δ=3,75	Δ′=0,02, OH, NH_2 ; δ=3,55	Δ=−0,38	Δ′=0,40, OH, NH_2 ; δ=3,17
NH_2, Δ′=0,22, OH ; δ=2,92	Δ=0,15	NH_2, Δ′=0,07, OH ; δ=3,07	Δ′=−0,20, NH_2, OH ; δ=2,71	Δ=−0,30	NH_2, OH, Δ′=+0,10 ; δ=2,41
OH, Δ′=0,25, NH_2 ; δ=3,02	Δ=0,14	Δ′=0,11, OH, NH_2 ; δ=3,16	OH, Δ′=−0,18, NH_2 ; δ=2,77	Δ=−0,31	OH, NH_2, Δ=+0,13 ; δ=2,46
NH_2, Δ′=0,21, OH ; δ=3,00	Δ=0,09	NH_2, Δ′=0,12, OH ; δ=3,09	Δ′=−0,19, NH_2, OH ; δ=2,83	Δ=−0,38	NH_2, OH, Δ′=0,19 ; δ=2,45

Les aminoalcools ont été synthétisés au laboratoire selon des méthodes déjà décrites [(5), (6)].

Les isomères 4, 8 nous ont été fournis par M. Sicher.

Les spectres de R. M. N. ont été mesurés sur un appareil A 60 « Varian » et également sur un HR 60 avec la collaboration de M. E. Arnal.

En utilisant les valeurs correspondant (1) au proton en α du OH en 4 :

$Na_{OH} = 0,83$, $Ne = 0,17$

(2) au proton en α du OH en 3

$Na_{OH} = 0,60$, $Ne = 0,40$

(3) au proton en α du NH_2 en 4

$Na_{NH_2} = 0,44$, $Ne = 0,56$

(4) au proton en α du NH_2 en 3

$Na_{NH_2} = 0,2$, $Ne = 0,8$

L'application de la méthode aux largeurs de bande donne, pour le même composé :

En utilisant les valeurs correspondant (1) au proton en α du OH en 4.

$Na_{OH} = 0,74$, $Ne = 0,26$

(2) au proton en α du OH en 3

$Na_{OH} = 0,61$, $Ne = 0,39$

(3) au proton en α du NH_2 en 4

$Na_{NH_2} = 0,17$, $Ne = 0,83$

(4) au proton en α du NH_2 en 3

$Na_{NH_2} = 0,17$, $Ne = 0,83$

Le manque d'homogénéité de ces résultats est, bien entendu, dû à la méthode expérimentale, mais aussi au modèle dont les deux positions : 3 et 4 comme le montre le tableau des valeurs sont différentes.

Il apparaît donc qu'il sera toujours préférable d'utiliser des composés décaliniques *trans* disubstitués 2, 3 ([4]) pour l'analyse conformationnelle de dérivés disubstitués plutôt que les composés *t*-butyl cyclohexaniques, alors que pour les composés monosubstitués, cette série convient.

(*) Séance du 24 février 1969.

([1]) J. Jullien et H. Stahl-Larivière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 420.
([2]) R. U. Lemieux et J. D. Stevens, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 2394.
([3]) J. Jullien, H. Stahl-Larivière et A. Trautmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2398; J. Jullien et H. Stahl-Larivière, *Ibid.*, 1967, p. 99.
([4]) Mme A. Pavia, F. Winternitz et Mme R. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2507.
([5]) G. Lamaty, C. Tapiero et R. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 4010.
([6]) J. Sicher, F. Sipos et M. Tichy, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1961, p. 847.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École-Normale,*
34-*Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation des alliages zirconium-cuivre dans l'anhydride carbonique aux températures élevées.* Note (*) de MM. Raymond Darras, Henri Loriers et Pierre Baque, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le gaz carbonique entre 600 et 700°C, les alliages zirconium-cuivre titrant entre 1 et 4 % de cuivre en poids ne subissent pas le phénomène de dégradation, contrairement au zirconium non allié. En effet, les couches de zircone renfermant du cuivre, formées sur ces alliages, sont nettement moins sensibles à la fissuration que celles de zircone pure.

Le zirconium est un métal très oxydable, ce qui limite ses applications pratiques, notamment dans le domaine nucléaire, en dépit d'un certain nombre d'autres propriétés favorables (1).

Aussi avons-nous cherché à améliorer sa résistance à l'oxydation au moyen d'éléments d'addition, nécessairement introduits à des concentrations limitées à quelques pour-cent en poids, dans le double souci de ne pas accroître exagérément la section de capture neutronique et de conserver de bonnes propriétés mécaniques. Cette étude préliminaire, qui a porté sur un très grand nombre d'alliages binaires expérimentaux, a montré que seules les formules zirconium-cuivre étaient nettement dignes d'intérêt à cet égard (2). C'est donc cette voie que nous avons approfondie, les concentrations en cuivre à considérer étant comprises entre 1 et 4 % en poids.

Rappelons que les alliages correspondants sont élaborés à partir de zirconium Kroll, par fusion sous vide au four à électrode consommable (3). Ils présentent, après corroyage et recuit à des températures de l'ordre de 800°C, une structure à deux phases, constituée de globules du composé Zr_2Cu dispersés au sein d'une solution solide de cuivre dans le zirconium α, la concentration en cuivre dissous ne dépassant pas quelques dixièmes pour 100 [(4), (5)].

Compte tenu de l'application principale envisagée pour de tels alliages, à savoir la réalisation de gaines d'éléments combustibles pour réacteurs refroidis au gaz carbonique, les essais ont été effectués dans ce gaz sous pression de 25 ou 60 bars pendant des durées atteignant *plusieurs milliers d'heures*, en mettant en œuvre des autoclaves en acier inoxydable, chauffés extérieurement. Le gaz carbonique commercial utilisé, desséché en continu

à l'aide d'un petit circuit extérieur à l'autoclave, renferme les impuretés suivantes (en volume) : $H_2O < 30.10^{-6}$; $O_2 + A < 10.10^{-6}$; $N_2 \simeq 150.10^{-6}$.

Les échantillons étaient des plaquettes de dimensions 50 × 20 × 2 mm, initialement dégraissées à l'acétone puis décapées au bain nitrofluorhydrique aqueux, et rincées à l'eau et à l'alcool.

Les cinétiques d'oxydation à 600 et 700°C sont représentées, en coordonnées logarithmiques, par la figure 1, en comparaison avec le cas du zirco-

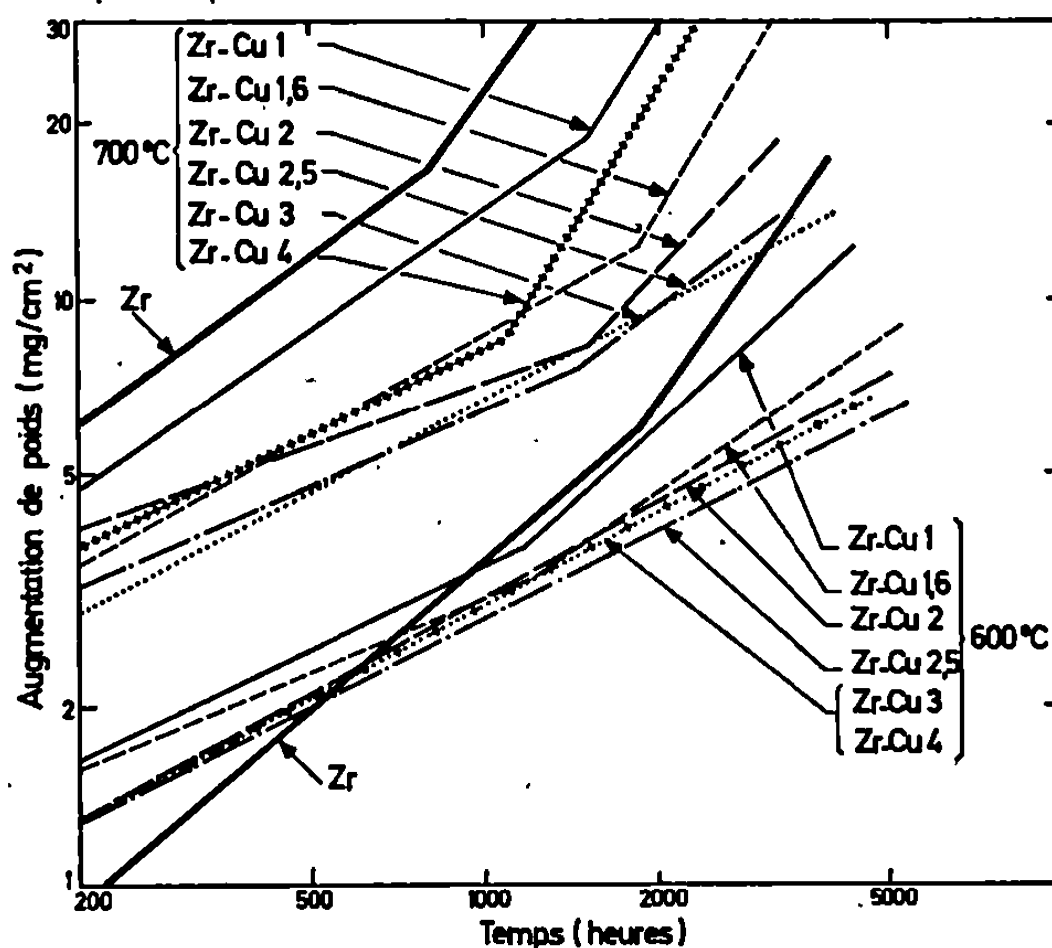


Fig. 1. — Cinétiques d'oxydation de plaquettes en zirconium et en alliages zirconium-cuivre dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars à 600 et 700°C.

nium non allié. Le rôle de l'addition de cuivre se traduit immédiatement par deux faits principaux : diminution de la pente des courbes représentatives et disparition du phénomène de dégradation ([6]).

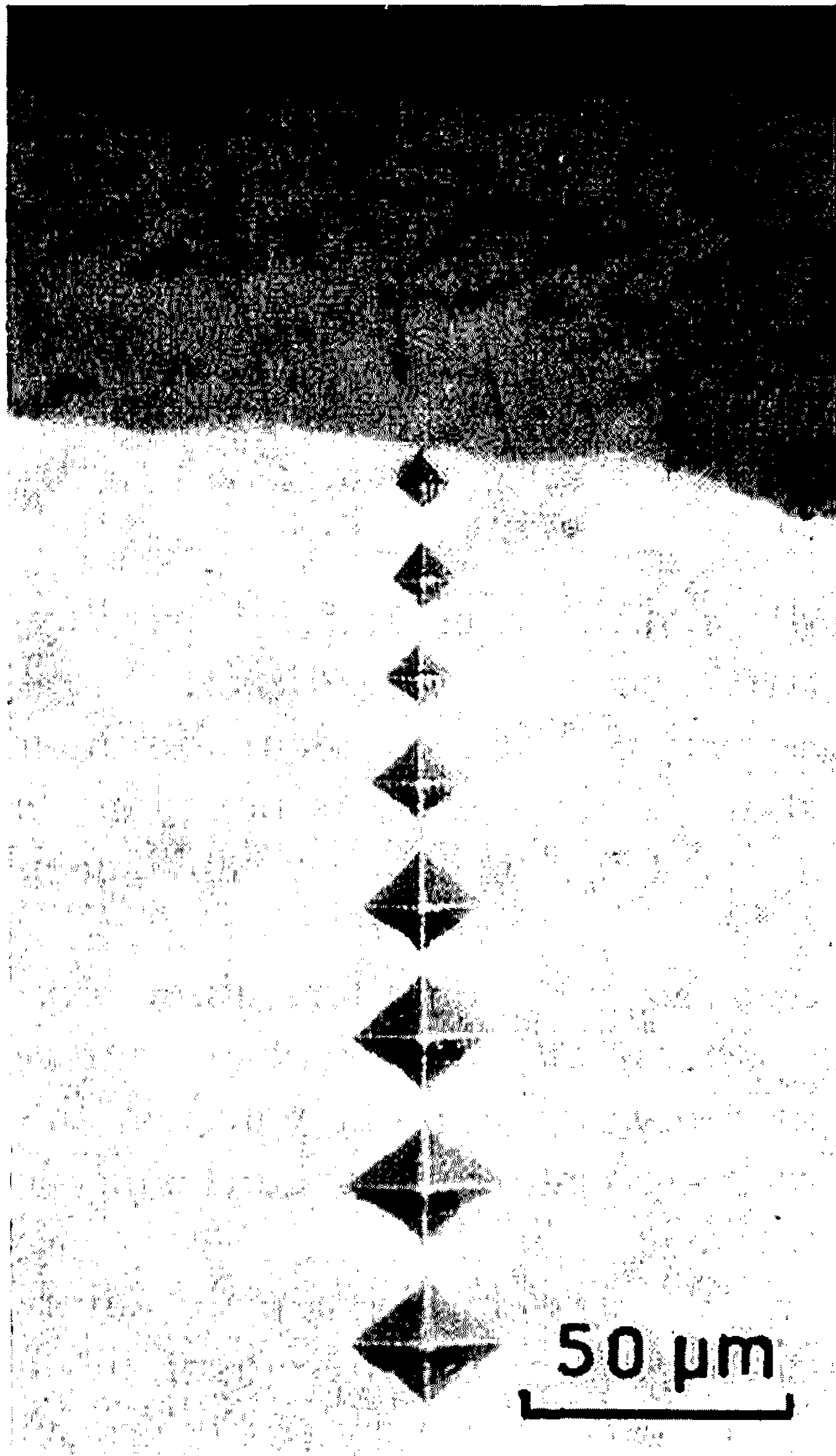
La résistance à l'oxydation augmente sensiblement régulièrement depuis 1 jusqu'à 3 % de cuivre. A 600°C, les alliages à 2,5; 3 et 4 % sont quasiment équivalents, alors qu'à 700°C la supériorité du second s'affirme.

D'autre part, dès 600°C, les courbes relatives aux alliages les moins chargés en cuivre (1 et 1,6 %) présentent bien un accroissement de pente au bout de 1 300 h environ, mais il s'agit là d'une simple transition, c'est-à-dire du passage d'une cinétique pseudo-parabolique à une autre légèrement plus rapide. Au contraire, le zirconium non allié subit le phénomène de dégradation proprement dit, aboutissant à une cinétique linéaire.

Ces faits se reproduisent à 700°C d'une manière accentuée, seul l'alliage à 3 % de cuivre étant alors exempt de tout changement de pente, et les alliages à 1 et 1,6 % subissant comme le zirconium une réelle dégradation.

De sorte que la zone de concentration optimale en cuivre se situe bien entre 2, 5 et 3 %.

On vérifie d'ailleurs qu'avant la dégradation, l'exposant n de la formule $(\Delta m)^n = Kt$ reste toujours proche de 2 (soit compris entre 1,7 et 2,4) pour les alliages renfermant au moins 1,6 % de cuivre, alors qu'il s'abaisse au-dessous de 1,5 pour le zirconium non allié.



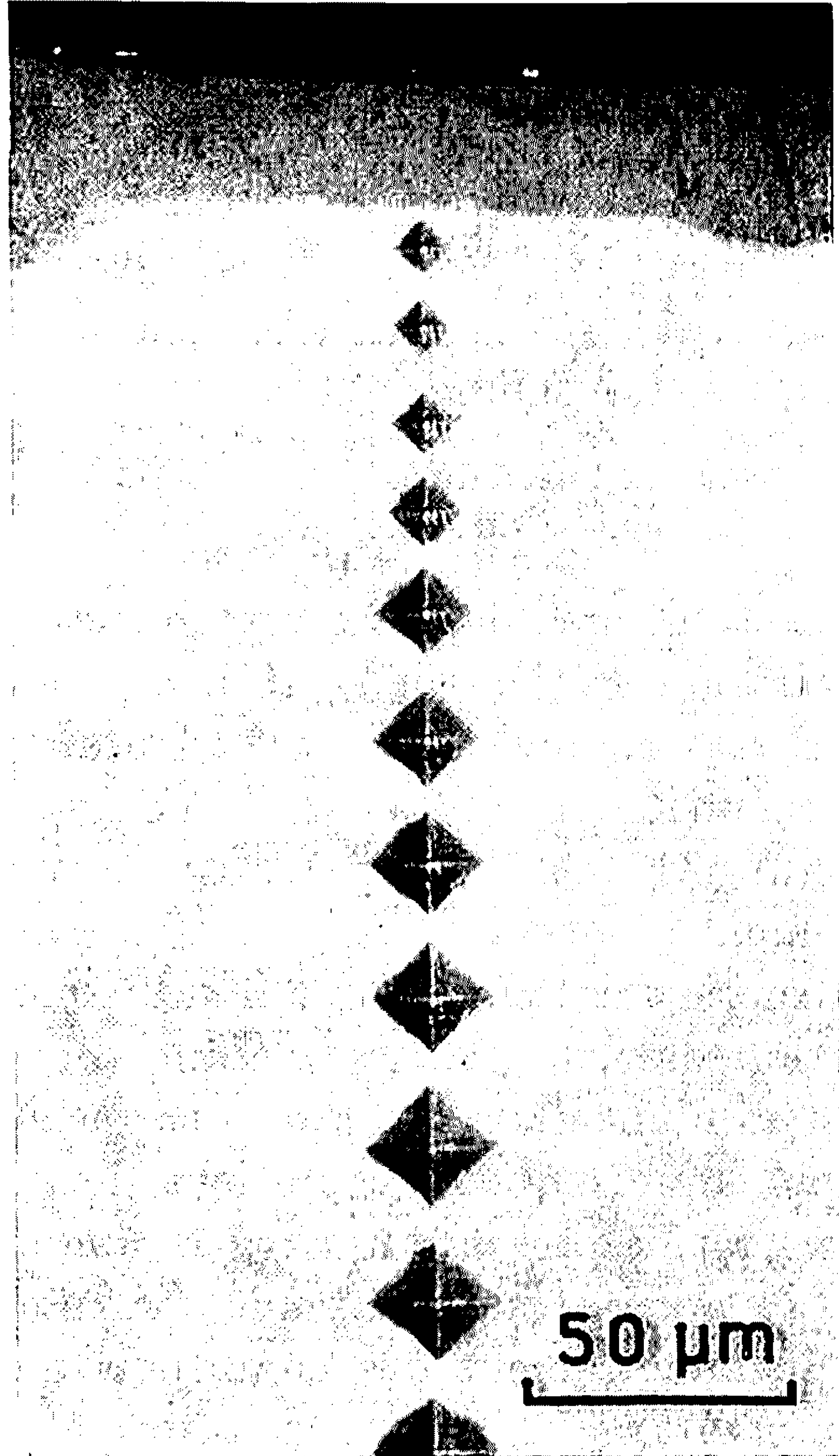


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Micrographie en coupe de la couche d'oxyde formée sur le zirconium non allié lors d'un traitement de 3 300 h dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars à 600°C. Empreintes de microdureté Vickers sous charge de 50 g dans le métal sous-jacent, mettant en évidence son durcissement par suite de la dissolution d'oxygène.

Fig. 3. — Micrographie effectuée sur l'alliage à 2,5 % de cuivre, après un traitement identique.

L'effet bénéfique du cuivre est confirmé par l'examen micrographique des couches d'oxyde formées, qui sont moins épaisses, plus régulières et nettement moins sensibles à la fissuration que dans le cas du zirconium non allié (*fig.* 2 et 3); pourtant il s'agit toujours de zircone monoclinique, si ce n'est pendant les tout premiers stades de l'oxydation où l'on décèle,

par diffraction électronique, la variété quadratique au contact direct de la phase métallique, dans une proportion qui semble croître avec la concentration en cuivre de cette dernière.

Le calcul mathématique des coefficients de diffusion D_1 et D_2 de l'oxygène, respectivement dans l'oxyde et dans l'alliage, peut être effectué conformément à la méthode décrite en détail par Debuigne et Lehr dans le cas du zirconium non allié (7).

TABLEAU.

Métal ou alliage.	600°C.		700°C.	
	$D_1 \times 10^{10}$.	$D_2 \times 10^{12}$.	$D_1 \times 10^{10}$.	$D_2 \times 10^{12}$.
Zirconium	1,0	1,1	2,1	2,0
Zr-1 Cu	0,50	1,1	1,3	1,3
Zr-1,6 Cu	0,48	0,85	0,88	1,4
Zr-2,5 Cu	0,48	0,85	0,83	0,64
Zr-4 Cu	0,34	1,0	0,57	0,82

Le tableau ci-dessus rassemble les résultats obtenus, en $cm^2.s^{-1}$, par l'exploitation d'échantillons traités pendant 100 h à 600 ou 700°C.

Il ressort bien qu'à 600°C, l'addition de cuivre fait nettement diminuer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone, mais non dans le métal (*fig.* 2 et 3). Cependant, à 700°C, ces deux coefficients sont sensiblement abaissés.

Guerlet et Lehr (8) ont d'autre part trouvé qu'à 750°C, lors d'une oxydation dans le gaz carbonique sous *la pression atmosphérique*, le cuivre fait diminuer la vitesse de dissolution de l'oxygène dans la phase métallique, tandis que le coefficient de diffusion de cet oxygène dans l'oxyde alors formé présente une légère augmentation.

Ces divers résultats tendent à montrer que le mode d'action du cuivre dépend nettement des conditions d'oxydation, et particulièrement de la température, ou en d'autres termes des états structuraux des alliages et de la zircone renfermant du cuivre obtenus dans ces conditions.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) R. DARRAS, *Industries atomiques*, Suisse, 1-2, 1963, p. 55.
(2) P. BAQUE, R. DOMINGET et J. BOSSARD, *Énergie nucléaire*, 6, 1964, p. 89.
(3) M. ARMAND, H. DEMARS et P. GIVORD, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 64, n° 3, 1967, p. 249.
(4) C. E. LUNDIN, J. J. MC PHERSON et M. HANSEN, *J. Metals*, 5, 1953, p. 273.
(5) A. COUTERNE, G. CIZERON et P. LACOMBE, *J. Mat. Nucl.*, 27, 1968, p. 121.
(6) J. BÉNARD, *Oxydation des métaux*, II, Monographies, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 313.
(7) J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 60, n° 12, 1963, p. 911.
(8) J. P. GUERLET et P. LEHR, *J. Mat. Nucl.*, 28, 1968, p. 152.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,
Section de la Corrosion
par Gaz et Métaux liquides,*
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la dissociation de la dl-norleucine et de celle de ses complexes avec le nickel et le cadmium dans différents mélanges eau-alcool méthylique.* Note (*) de Mme SIMONNE MORAZZANI-PELLETIER et M. SIMON ZEITOUN, présentée par M. Georges Champetier.

Les complexes de l'ion Ni^{++} et de l'ion Cd^{++} avec la *dl*-norleucine ont été étudiés par la méthode de J. Bjerrum en milieu aqueux et dans différents mélanges eau-méthanol. On montre que les étapes de la complexation sont affectées de façon similaire par la modification de solvant tout au moins jusqu'à 70 % de méthanol.

L'ion nickel ayant une coordinence égale à 6 et la *dl*-norleucine étant un agent bidentate, on a au plus formation de trois complexes NiR^-, NiR_2, NiR_3^- dont les constantes sont définies ci-dessous :

$$K'_1 = \frac{(NiR^+)}{(Ni^{++})(R^-)}, \quad K'_2 = \frac{(NiR_2)}{(Ni^{++})(R^-)^2}, \quad K'_3 = \frac{(NiR_3^-)}{(Ni^{++})(R^-)^3};$$

$$k'_2 = \frac{(NiR_2)}{(NiR^+)(R^-)}, \quad k'_3 = \frac{(NiR_3^-)}{(NiR_2)(R^-)}.$$

L'ion cadmium a une coordinence égale à 4, il y a donc deux complexes formés avec la *dl*-norleucine, les constantes sont

$$K'_1 = \frac{(CdR^+)}{(Cd^{++})(R^-)}, \quad K'_2 = \frac{(CdR_2)}{(Cd^{++})(R^-)^2},$$

$$k'_2 = \frac{(CdR_2)}{(CdR^+)(R^-)}.$$

Les méthodes de détermination des constantes sont analogues à celles utilisées précédemment [(1), (2)]; elles nécessitent la connaissance du pH en chaque point des courbes de titrage par la potasse ou par l'acide chlorhydrique, soit de l'acide aminé, soit du mélange acide-aminé $—Ni^{++}$ ou acide aminé $—Cd^{++}$. Or la détermination du pH dans les solutions non aqueuses présente certaines difficultés (3), elle exige entre autres l'établissement d'une échelle de pH valable uniquement dans le solvant considéré, pour les milieux eau-alcool méthylique une telle échelle a été fournie par de Ligny et coll. (4) et Bates, Paabo et Robinson (5).

Le mode opératoire est le même que dans l'eau, les piles utilisées sont du type $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé dans l'eau//solution dans S/électrode de verre; S est le solvant mixte.

Le pH-mètre « Radiometer » 4 donne $\pm$ 0,5 mV, leurs forces électromotrices et les solutions étalons mentionnées ci-dessus permettent d'en déduire pour chaque pourcentage de méthanol étudié la valeur correspondante de pa_H^*, a_H^* représentant l'activité de l'ion H^+ rapportée à l'état de référence dans le milieu eau-alcool méthylique considéré.

Les résultats sont groupés dans les tableaux I, II et III.

TABLEAU I.

Valeurs des constantes de dissociation des groupes —COOH *et* —NH_3^+ *de la dl-norleucine à 25° en fonction du pourcentage (en poids) de méthanol.*

	0 %.	39,1 %.	70 %.
pK'_A.....	9,76 ± 0,05	9,70 ± 0,03	9,75 ± 0,03
pK'_B.....	2,39 ± 0,02	3,00 ± 0,03	3,34 ± 0,03

TABLEAU II.

Valeurs des constantes de formation des différents complexes Ni^{++}*-dl-norleucine à 25°C en fonction du pourcentage (en poids) de méthanol.*

	0 %.	39,1 %.	70 %.
$\log K'_1$...	5,59 ± 0,04	6,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1
$\log K'_2$...	9,67 ± 0,05	11,1 ± 0,1	12,0 ± 0,1
$\log K'_3$...	12,61 ± 0,05	14,4 ± 0,1	15,6 ± 0,1

TABLEAU III.

Valeurs des constantes de formation des différents complexes Cd^{++}*-dl-norleucine à 25°C en fonction du pourcentage (en poids) de méthanol.*

	0 %.	39,1 %.	70 %.
$\log K_1$...	4,12 ± 0,04	4,5 ± 0,1	5,1 ± 0,1
$\log K'_2$...	7,70 ± 0,04	8,4 ± 0,1	9,7 ± 0,1

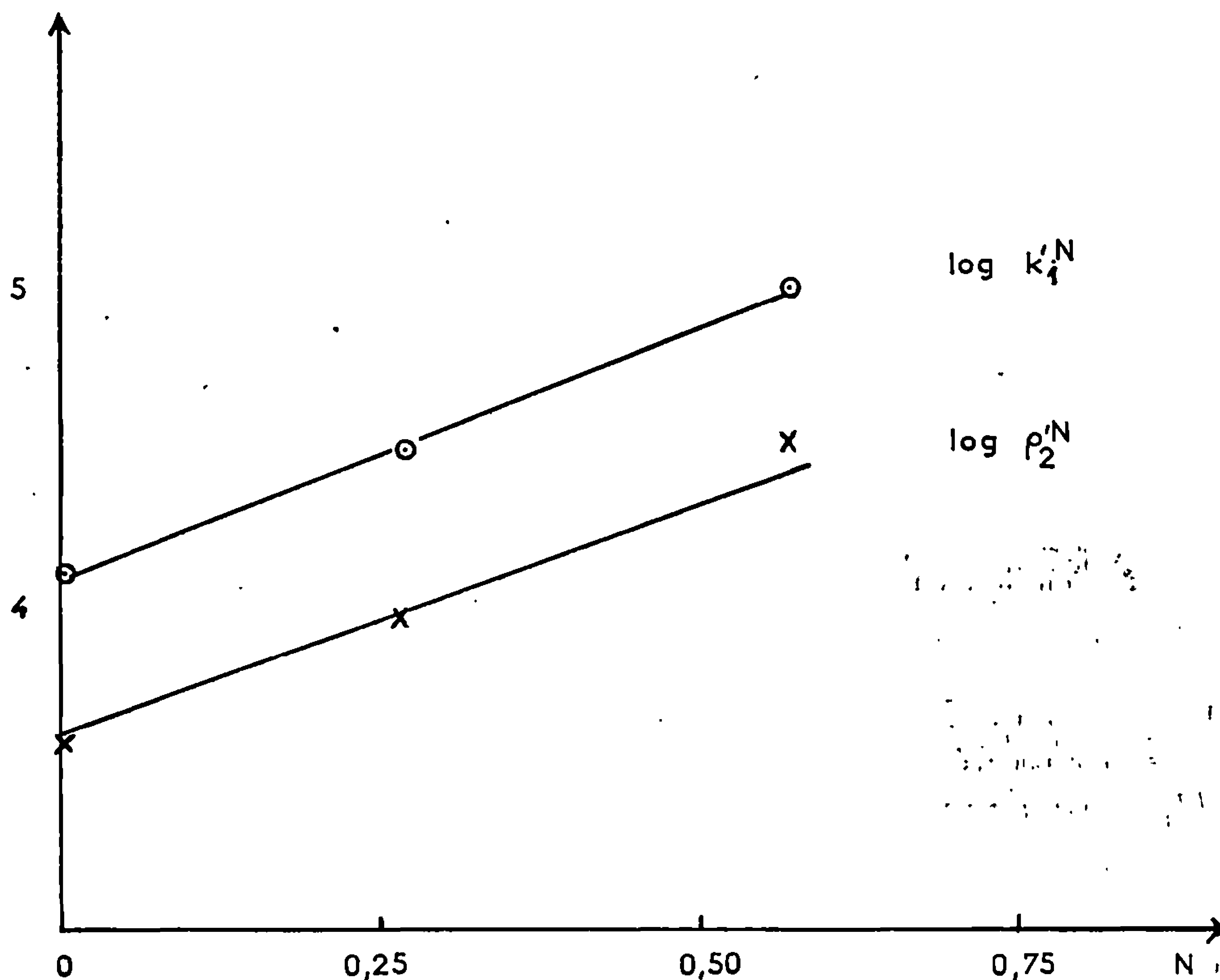
Afin de mieux faire apparaître l'influence du solvant nous avons exprimé les constantes précédentes dans l'échelle des fractions molaires N, ces nouvelles constantes étant liées aux anciennes par la relation

$$\log k'^{N} = \log k' + \log \frac{1\,000\, d_0}{M_0},$$

où d_0 et M_0 représentent respectivement la densité et la masse molaire moyenne du solvant.

Si l'on trace à titre d'exemple pour le cadmium les courbes $\log k'^{N} = f(N)$ (*fig.*), on obtient des variations progressives sensiblement linéaires, ce qui pourrait indiquer que la *dl*-norleucine existe toujours essentiellement sous sa forme d'ions dipolaires jusqu'à 70 % en poids de méthanol, les équilibres sont donc les mêmes qu'en milieu aqueux.

Cette hypothèse semble également valable dans le cas des complexes Ni^{++}-*dl*-norleucine, car les courbes $\log k'N = f(N)$ sont aussi des droites.



De plus, les droites obtenues, dans un cas comme dans l'autre étant sensiblement parallèles, on peut en conclure que les différentes étapes de la complexation sont affectées de façon similaire par la modification de solvant tout au moins jusqu'à 70 % de méthanol en poids.

(*) Séance du 17 février 1969.

(1) S. Pelletier, J. Curchod et M. Quintin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1868.
(2) S. Morazzani-Pelletier et S. Mériaux, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 278.
(3) R. G. Bates, *Détermination of pH*, John Wiley and Son.
(4) C. L. de Ligny et P. E. M. Luykx, *Rec. Trav. Chim.*, 77, 1958, p. 154; C. L. de Ligny, P. E. M. Luykx, M. Rehbach et A. Wienecke, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 699; C. L. de Ligny, H. Loriaux et A. Rinter, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 1961, p. 725.
(5) R. G. Bates, M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
de la Faculté des Sciences,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélation entre la vitesse de cristallisation de l'iodure de potassium dans les mélanges eau-alcool et la vitesse de migration des ions* I^- *et* K^+ *dans ce milieu.* Note (*) de MM. **Gérard Delesalle**, **Henri Delepierre** et **Pierre Devrainne**, transmise par M. Georges Champetier.

La vitesse de cristallisation du sel à même sursaturation relative et pour un même ensemencement peut être reliée de façon simple au rapport de la vitesse de migration de l'ion le plus lent par la viscosité relative de la solution.

Il est connu que la vitesse de cristallisation d'un sel à partir d'une solution aqueuse sursaturée et ensemencée s'exprime par $(dm/dt)_0 = K . S_0 \Delta M$; $(dm/dt)_0$, masse précipitée par unité de temps à $t = 0$, S_0, surface de l'ensemencement, ΔM, sursaturation de la solution.

Si de nombreuses études ont été effectuées sur des solutions aqueuses de divers sels, on ne possède que très peu de renseignements sur la cinétique de cette précipitation à partir de solutions saturées de sels dans les solvants mixtes [1]. Nous avons donc pensé en faire une étude systématique pour le système iodure de potassium-eau-éthanol.

La vitesse initiale de cristallisation est déterminée suivant la technique utilisée par Chrétien, Heubel et Trimolé [2]. Cette méthode conduit à $d\theta/dt$, θ étant l'effet thermique de cristallisation. On peut écrire $dm/dt = K\, d\theta/dt$, le facteur K s'obtenant en faisant le rapport entre la masse précipitée en fin d'expérience et l'effet thermique provoqué par cette précipitation.

x.	$\left(\frac{dm}{dt}\right)_0$.	U.	η_r.	$\frac{U}{\eta_r}$.	$\log\left(\frac{dm}{dt}\right)_0$.	$\log\frac{U}{\eta_r}$.
0	286	7,59	1,18	6,43	2,456	0,808
0,0503	209	4,83	0,88	5,49	2,320	0,739
0,0995	128	3,4	0,75	4,53	2,107	0,656
0,188	37	2,34	0,77	3,04	1,568	0,482
0,269	24	2,04	0,84	2,43	1,38	0,385
0,417	6,4	1,85	0,97	1,907	0,806	0,28
0,505	6	1,82	1,03	1,767	0,778	0,247

Les expériences sont effectuées pour des masses d'ensemencement variables à granulation constante et des sursaturations différentes, afin d'obtenir le maximum de précision sur $(d\theta/dt)_0$. Pour comparer les résultats, il est nécessaire de les ramener à un même ensemencement (100 mg de

cristaux de 0,1 mm de côté) et une même sursaturation de 1 %. Les mesures de $(dm/dt)_0$ sont la moyenne de cinq expériences et le résultat est exact à 2 % près, si $x < 0{,}2$; à 5 % près si $x \geq 0{,}2$.

Parallèlement nous avons déterminé les vitesses de migration de K^+ et I^- en solution M/100 en utilisant les nombres de transport (méthode de Hittorf) et les conductibilités équivalentes. La précision des mesures, 3 à 4 en moyenne, est de 2 % dans les conditions les plus défavorables.

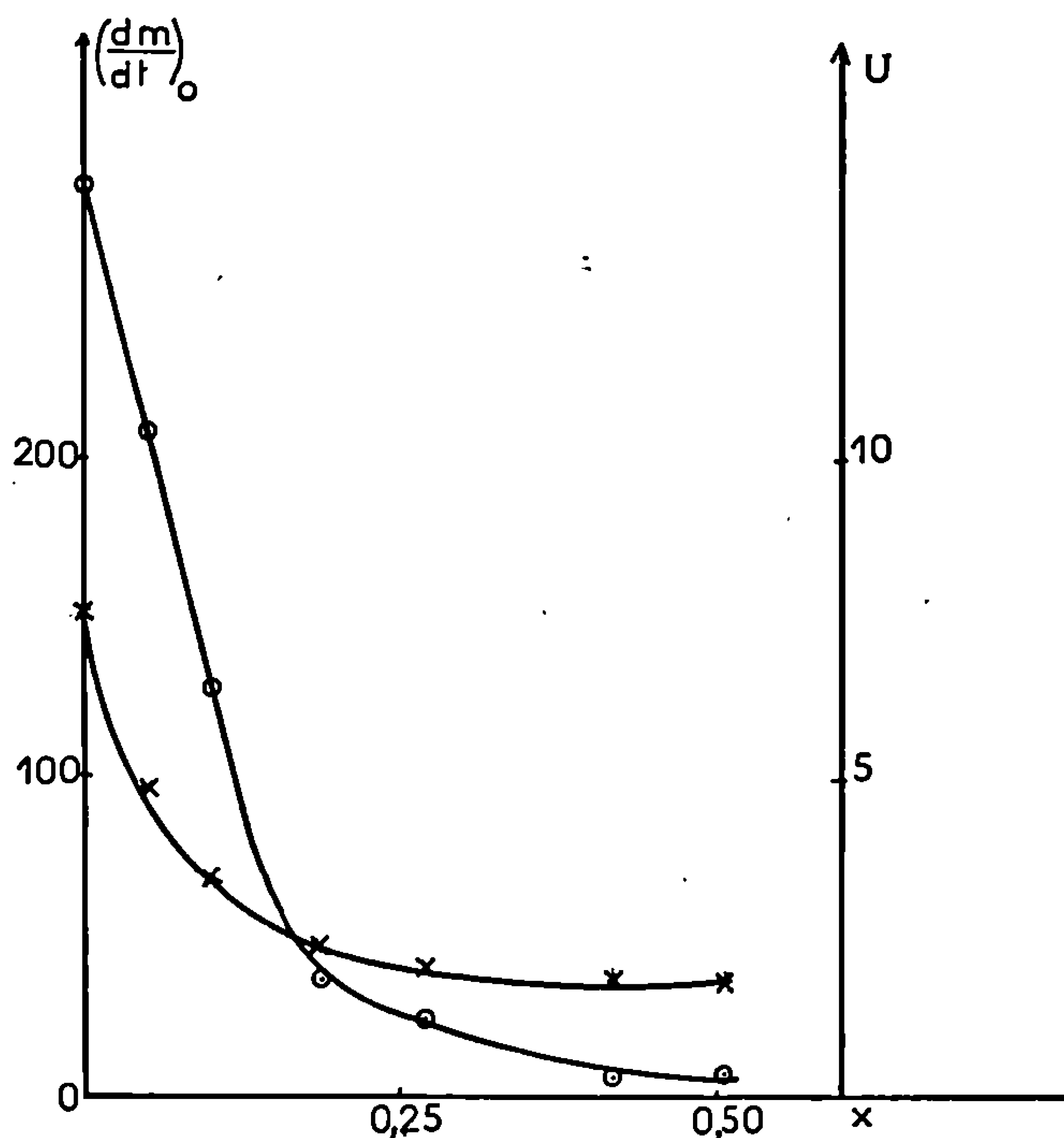


Fig. 1.

Le tableau ci-contre donne les valeurs de $(dm/dt)_0$ et de la mobilité du cation qui est le plus lent. Il indique de plus la viscosité relative des solutions saturées. La viscosité de ces solutions a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald. Celle des solvants purs est tirée des tables [3].

Si on porte la vitesse de cristallisation $(dm/dt)_0$, en fonction de la fraction molaire du solvant x (*fig.* 1), on voit qu'elle décroît rapidement pour se stabiliser à partir d'un pourcentage molaire d'alcool voisin de 40.

Les courbes obtenues en portant les vitesses de migration de l'anion V et du cation U en fonction de la composition molaire du solvant, présentent, dans le domaine exploré, une similitude certaine avec le graphique précédent.

La courbe $\log(dm/dt)_0 = f(\log U)$ (*fig.* 2) ne représente pas une fonction simple.

Par contre, si l'on utilise à la place de U la variable U/η_r on obtient une droite avec une très bonne approximation.

L'utilisation de la variable U/η_r qui permet d'établir une relation empirique simple peut par ailleurs se justifier par la remarque suivante : la mesure de la vitesse de cristallisation se rapporte à des solutions saturées, donc concentrées, alors que la détermination de la vitesse de migration des ions s'effectue sur des solutions diluées. En première approximation, on peut estimer que la normalisation du facteur en rapport avec le déplacement

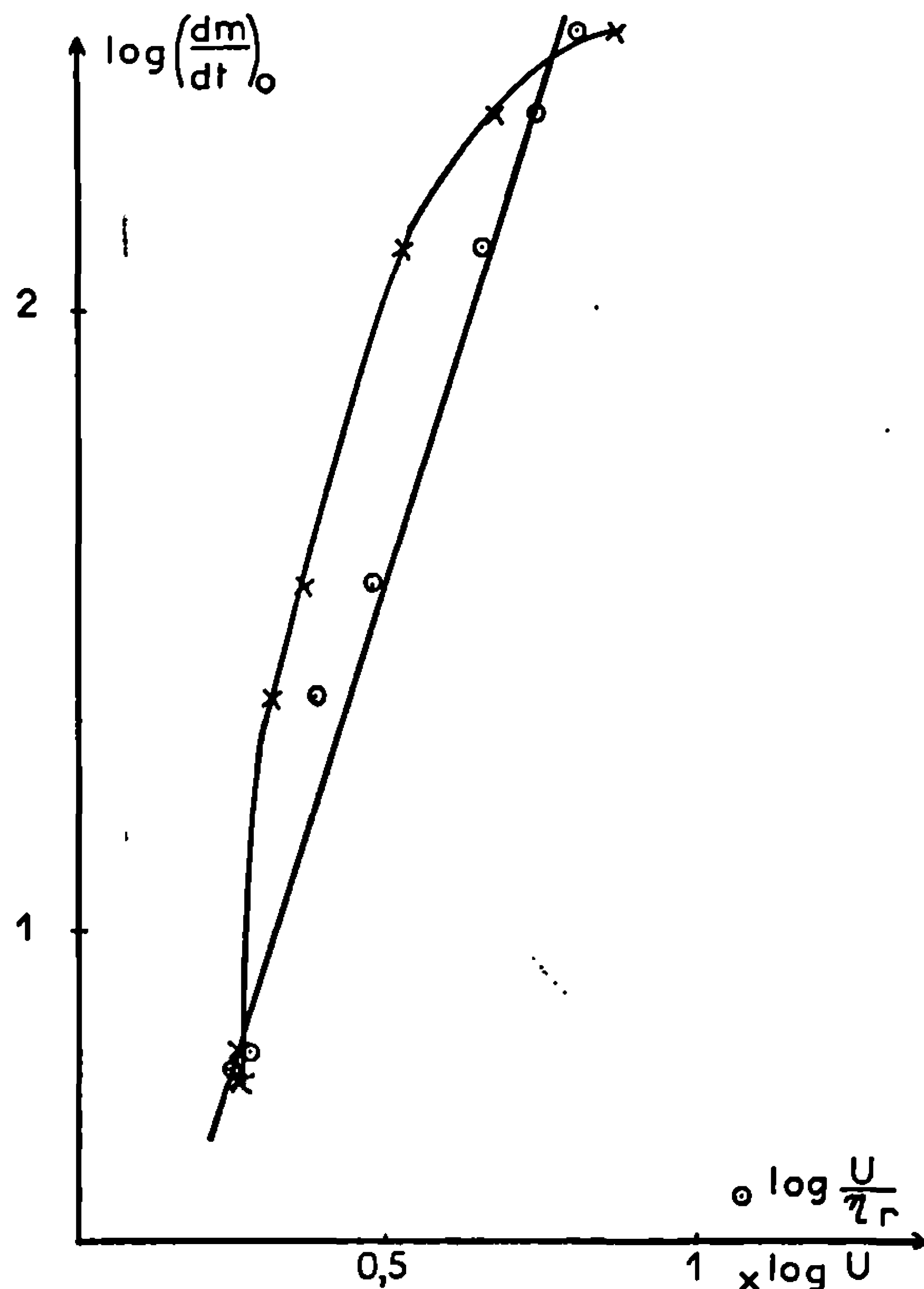


Fig. 2.

des ions doit s'effectuer en tenant compte de la différence de viscosité du milieu. La migration d'un ion de grosseur constante est ralentie si la viscosité du milieu augmente. Cela suppose qu'il n'y a aucune variation de la solvatation du cation entre la solution M/100 et la solution saturée.

Pour corriger le terme « vitesse de migration » il est donc nécessaire de le diviser par la viscosité relative η_r de la solution saturée, celle de la solution M/100 ayant servi à la détermination des nombres de transport étant peu différente de celle du solvant pur.

Cette corrélation entre les vitesses de cristallisation déterminées dans les mêmes conditions d'ensemencement et de sursaturation relative et la vitesse de migration « corrigée » de l'ion le plus lent, doit être un phénomène général. Des études sur la cristallisation de l'acétate de sodium (trihydrate) dans le même solvant mixte, montre une courbe d'allure proche de celle

trouvée pour l'iodure de potassium. Les autres déterminations physicochimiques sont en cours, mais il serait étonnant de ne pas trouver des variations analogues à celles observées dans le cas traité ici. La variation des constantes physicochimiques des solutions reflétant beaucoup plus les propriétés particulières du solvant plutôt que celle de la solution.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) J. D. JENKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, n° 4, 1925, p. 903.
(2) A. CHRÉTIEN, J. HEUBEL et P. TRIMOLÉ, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 814.
(3) *Handbook of Chemistry*, 10e éd., 1961.

(*Faculté des Sciences de Lille,*
Chimie minérale II, C.8,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Aimantation et réfraction moléculaires de quelques chlorosulfites, sulfinates et sulfonates aliphatiques.* Note (*) de Mme **Germaine Robinet**, transmise par M. Fernand Gallais.

La mesure des aimantations et des réfractions moléculaires de quelques chlorosulfites, sulfinates et sulfonates aliphatiques permet d'atteindre les contributions *vraies* des liaisons (S.O) de ces édifices : ces valeurs s'intègrent au mieux dans la suite de celles antérieurement publiées pour d'autres molécules des types OSXY et O_2SXY et elles contribuent donc à accroître la signifiance des relations linéaires qui existent entre χ (S.O) ou R (S.O) et l'indice π de la liaison (S.O).

L'étude de la nature électronique ($\sigma + \pi$) de la liaison (S.O) qui a été entreprise depuis fort longtemps au Laboratoire au moyen de l'effet Faraday [(1) (2)], puis du diamagnétisme (3) et des moments dipolaires (4) est complétée par la détermination des propriétés magnétiques et optiques de composés des types OS(OR)Cl, OS(OR)R′ et O_2S(OR)R′ afin d'accroître autant que possible la significance des relations linéaires antérieurement mises en évidence entre la contribution propre de la liaison (S.O) et sa multiplicité π.

Préparation et caractérisation. — *a.* Les chlorosulfites, OS(OR)Cl (I et II), ont été obtenus selon la technique de Carré et Libermann (5). Les constantes physiques essentielles des échantillons obtenus figurent dans le tableau I.

b. Les sulfinates, OS(OR)R′ (III, IV et V), sont préparés par action à 0°C d'une solution éthérée de bromure d'alcoylmagnésium sur les chlorosulfites précédents placés en solution dans l'éther anhydre (5).

c. Les sulfonates alcoyliques, O_2S(OR)R′ (VI, VII et VIII), étudiés étaient tous des produits commerciaux de qualité « purissimum ».

Tableau I.

N°	Composé.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.
I	$OS(OC_2H_5)Cl$	49/60	1,2837	1,4574
II	$OS(OC_3H_7)Cl$	66/44	1,2150	1,4579
III	$OS(OC_2H_5)C_3H_7$	69–74/12	1,0202	1,4359
IV	$OS(OC_2H_5)C_4H_9$	65/5	0,9875	1,4428
V	$OS(OC_3H_7)C_3H_7$	78–79/9	0,9994	1,4367
VI	$O_2S(OCH_3)C_2H_5$	–	1,2082	1,4171
VII	$O_2S(OCH_3)C_3H_7$	–	1,1516	1,4226
VIII	$O_2S(OCH_3)C_4H_9$	–	1,1082	1,4261

Aimantation et réfraction. — Toutes les mesures ont été effectuées à 20°C, les composés étudiés étant liquides à cette température.

Les aimantations ont été déterminées à l'aide de l'appareillage déjà décrit (6). Nous avons rassemblé dans le tableau II les valeurs des aimantations spécifiques et moléculaires, lesquelles sont exprimées en u.é.m.C.G.S.

TABLEAU II.

Composé.	$10^6\chi$.	$10^6\chi_M$.	$10^6[\chi(S/3\text{–}O/1) - 2\chi(e)_S]$.	$10^6[\chi(S/3\text{–}O/1)]$.	R_M.	$R(S/3\text{–}O/1) - 2R(e)_S$.	$R(S/3\text{–}O/1)$.
I..........	—0,469	—60,3	—0,75	—6,35	27,30	1,16	3,30
II.........	—0,502	—71,7	—0,75	—6,35	32,02	1,22	3,36
			Moyen... —0,75	Moyen... —6,35		Moyen... 1,18	Moyen... 3,32
III........	—0,602	—82,0	—1,20	—6,80	34,90	0,19	2,33
IV.........	—0,628	—94,4	—2,20	—7,80	40,32	0,94	3,08
V..........	—0,618	—92,9	—0,70	—6,30	39,36	—0,01	2,13
			Moyen... —1,30	Moyen... —6,90		Moyen... 0,37	Moyen... 2,51
VI.........	—0,529	—65,7	—3,85	—9,45	25,85	0,21	2,35
VII........	—0,559	—77,3	—3,95	—9,55	30,53	0,23	2,37
VIII.......	—0,584	—88,9	—4,05	—9,65	35,20	0,24	2,38
			Moyen... —3,95	Moyen... —9,55		Moyen... 0,23	Moyen... 2,37

Figurent également dans ce tableau les réfractions moléculaires calculées pour la raie D du sodium par la formule de Lorenz-Lorentz.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — En adoptant [(2), (3), (4)] les principes proposés par Gallais et Voigt (1), nous pouvons décomposer les aimantations moléculaires en *aimantations de liaison*; les contributions de liaison ou de groupe autres que celle de la liaison (S.O), ainsi que la manière de faire intervenir le diamagnétisme d'une paire électronique libre portée par un atome de soufre hybridé en sp^3, ont été antérieurement indiquées [(3), (7)].

Dans la cinquième colonne du tableau II figurent les valeurs, χ(S/3-O/1), de l'aimantation *vraie* de la liaison (S.O).

De la même façon, nous pouvons atteindre la *réfraction vraie*, R(S/3-O/1), de cette *liaison*. Les réfractions de liaison et électroniques nécessaires au calcul de cette grandeur sont les suivantes :

$$R(S/6\text{-}C/4) = [4,56 - 2R(e)_S]\,\text{ml}; \quad R(S/6\text{-}O/2) = [4,62 - 2R(e)_S]\,\text{ml};$$
$$R(S/6\text{-}Cl) = [10,31 - 2R(e)_S]\,\text{ml}\ (^9); \quad 2R(e)_S = 2,14\,\text{ml}\ (^9).$$

L'examen du tableau II appelle les deux remarques suivantes :

1° La liaison (S.O), présente dans les trois édifices moléculaires étudiés, se caractérise ici encore par un diamagnétisme sensible à l'environnement de l'atome de soufre, ce qui est conforme à ce que nous avions précédemment établi. Les points représentatifs des trois familles de composés se placent au mieux sur la droite Δ qui, nous l'avons montré (3), traduit l'évolution de χ(S.O) en fonction de son indice de liaison π.

2° Les valeurs de R(S/3-O/1), jointes à celles que nous avons pu déduire des réfractions moléculaires de l'ensemble des composés dont les propriétés magnétiques et électriques ont été étudiées au Laboratoire [(1) à (4)], sont elles aussi justiciables d'une relation linéaire du type de celle dont nous venons de parler (8).

Ces résultats sont donc à ajouter à tous ceux qui montrent que la rotation magnétique, l'aimantation et la réfraction d'une liaison sont en rapport direct avec l'état *électronique réel* (σ + π) de celle-ci.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1935.
(2) D. VOIGT, P. DAGNAC-AMANS et E. BALDAZZINI, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) G. ROBINET, P. DAGNAC-AMANS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 63.
(4) G. ROBINET, J.-P. FAYET, J.-F. LABARRE et P. MAURET, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(5) P. CARRÉ et D. LIBERMANN, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1419 et 200, 1935, p. 2086.
(6) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 671.
(7) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
(8) G. ROBINET, Résultats non publiés.
(9) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1202.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six Ponts*, 31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'évolution de la réaction lente d'oxydation du méthane à haute température.* Note (*) de Mmes **Christiane Lalo-Kourilsky**, **Françoise Gaillard-Cusin**, MM. **Henri James** et **Paul Laffitte**, Membre de l'Académie [1].

L'étude de l'évolution de l'oxydation lente du méthane par analyse quantitative des principaux produits de la réaction fait apparaître une succession de *maximums* de la concentration du formaldéhyde.

L'évolution finale de la réaction rend compte, dans certaines conditions, de l'importance de la *dégénérescence* de celle-ci par le peroxyde d'hydrogène.

L'étude de la réaction lente d'oxydation du méthane fait apparaître, dans certaines conditions, un état quasi stationnaire prolongé de la vitesse de la réaction [2]. L'observation de ce phénomène, lors d'une étude récente [3] réalisée par la méthode statique à hautes températures et basses pressions, a permis de concevoir l'évolution de la réaction lente au cours du temps selon deux périodes distinctes :

— la première période est associée au temps d'accumulation du formaldéhyde au sein du milieu réactionnel, selon un processus en chaînes linéaires atteignant rapidement son état stationnaire;

— la seconde période est caractérisée par un état quasi stationnaire prolongé de la vitesse de la réaction. Cette observation, compte tenu de l'assertion [2] d'un état stationnaire, simultané, de concentration du formaldéhyde, a été interprétée en fonction de l'acte réactionnel de rupture du second ordre des radicaux hydroperoxyles :



$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2,$$

étape assurant l'établissement de la stationnarité de la réaction, par ailleurs en chaînes ramifiées, résultant de la combustion du formaldéhyde. Au voisinage de la limite d'explosion, l'incidence de la réaction de décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène produisant des radicaux hydroxyles très réactifs :



$$H_2O_2 + (M) \rightarrow 2\,OH + (M)$$

restitue à la réaction son caractère de ramification effective.

Remarquons que cette conception de la cinétique de combustion lente de haute température du méthane ne repose, sur le plan expérimental, que sur l'observation des variations du bilan moléculaire de la réaction au cours du temps.

La connaissance des quantités de produits formés intermédiairement et l'observation de leur variation au cours du temps peut permettre de préciser ce point de vue.

Dans ce but, nous avons effectué l'étude, par une méthode d'écoulement gazeux [4], de la disparition des réactifs initiaux — le méthane et l'oxygène

— et de l'accumulation des principaux produits de la réaction : le formaldéhyde, l'oxyde de carbone, le peroxyde d'hydrogène et l'anhydride carbonique.

Sur le plan expérimental il est à noter que si le choix de l'air comme comburant présente l'inconvénient de rendre difficilement détectables les quantités de peroxyde d'hydrogène formées intermédiairement, il permet un ralentissement considérable de l'évolution de la réaction et, par suite, l'observation plus complète de son développement dans le temps.

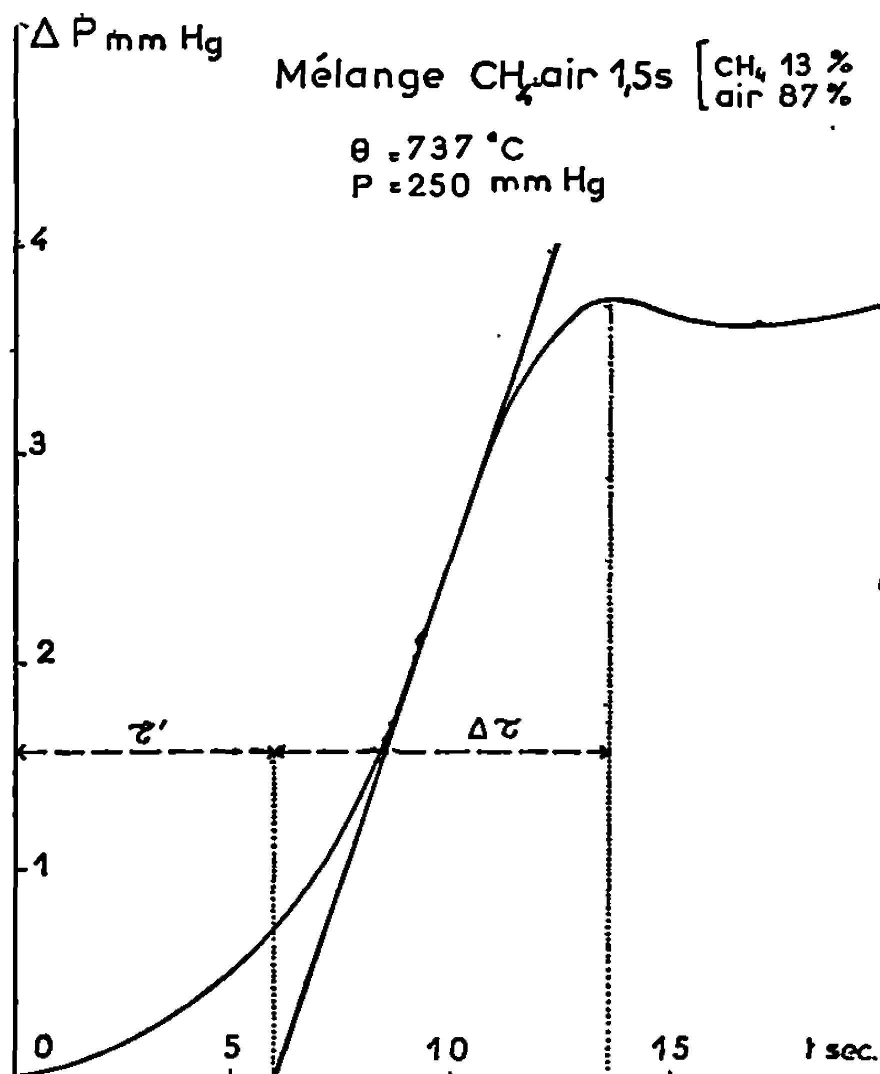


Fig. 1.

Dans ces conditions, une grande analogie apparaît entre l'aspect des enregistrements des variations de pression effectuées antérieurement ([2]) (*fig.* 1) et celui de la variation dans le temps des quantités d'*oxyde de carbone* accumulées (*fig.* 2).

On peut en effet distinguer deux périodes au cours de l'accumulation de l'oxyde de carbone ainsi d'ailleurs que la disparition du méthane observées simultanément; les vitesses de ces processus apparaissent demeurer faibles pendant les premiers instants de la réaction (période τ') pour présenter par la suite *un état stationnaire prolongé* (période $\Delta\tau$).

Cet aspect qualitatif de l'étude paraît illustrer de façon satisfaisante les hypothèses concernant la cinétique de la réaction précédemment avancées. Néanmoins les observations relatives à l'accumulation du formaldéhyde en fonction du temps conduisent à préciser l'interprétation proposée.

On observe, en effet, à basses pressions (*fig.* 2 *a*), la présence de *deux maximums* atteints par la concentration du milieu en formaldéhyde au lieu de l'état stationnaire de concentration attendu.

Si le premier maximum observé, et la décroissance qui lui fait suite, s'interprètent ([5]) en fonction de l'*état de recouvrement de la paroi par le formaldéhyde*, il faut envisager que la recrudescence de l'accumulation de ce composé jusqu'à l'atteinte d'un second maximum est la conséquence d'un nouveau développement des chaînes réactionnelles. Sans rejeter l'influence possible des réactions « humides » ([6]) de combustion lente de l'oxyde de carbone accumulé — présence d'anhydride carbonique — on peut envisager ici l'intervention du processus de ramification lié à la combustion du formaldéhyde dont procède l'accumulation du peroxyde d'hydrogène ([7]).

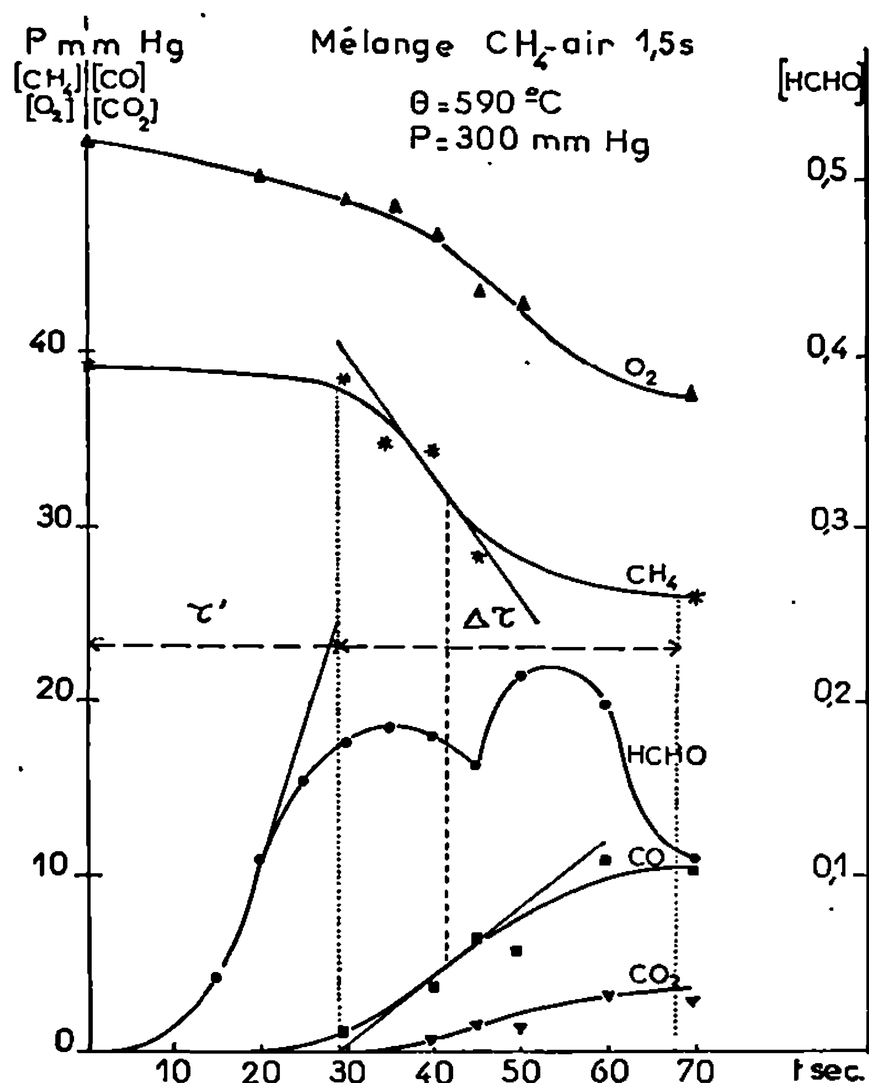


Fig. 2 *a*.

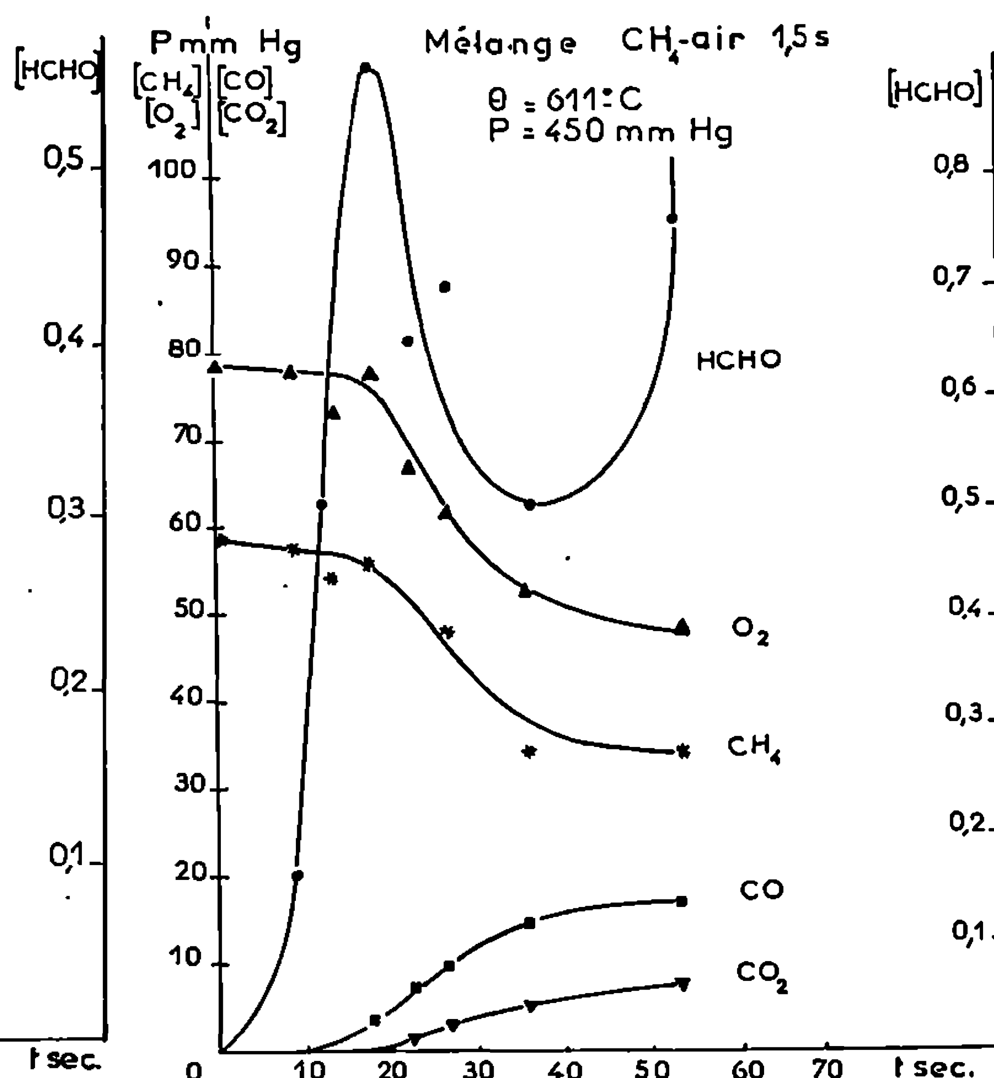


Fig. 2 *b*.

Ce deuxième maximum, suivi d'un « *arrêt* » *de l'évolution de la réaction alors que les réactifs initiaux ne sont que partiellement consommés* ([8]), semble devoir être interprété en fonction de l'intervention d'un nouveau processus, très efficace, d'inhibition *hétérogène* par le peroxyde d'hydrogène ([9]).

Aux pressions et températures les plus élevées de l'étude, il apparaît difficile de distinguer les deux maximums (*fig.* 2 *b*) mais on remarque en outre que « l'arrêt » précité de l'évolution de la réaction n'apparaît alors plus définitif puisqu'une *nouvelle et importante accumulation du formaldéhyde* est observée ultérieurement. Ce phénomène doit, corroborant nos conclusions antérieures ([3]), être attribué à la dégénérescence de la réaction, dans ces conditions, par la décomposition, *en phase gazeuse*, du peroxyde d'hydrogène accumulé durant la période active précédente de l'évolution réactionnelle.

Nous pensons que cette tentative ([9]) d'extension à la combustion du méthane de l'intervention de certains phénomènes de type hétérogène, déjà rencontrés dans nos recherches antérieures sur les réactions d'oxydation de haute température, est susceptible d'apporter de nouvelles précisions à la connaissance du mécanisme de la réaction méthane-oxygène.

(*) Séance du 9 avril 1969.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Marie-Pierre Delègue.

([2]) L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan et A. B. Nalbandyan, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 851.

([3]) A. T. Conze, F. Gaillard-Cusin et J. James, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3469 et 1968, p. 2367.

([4]) C. Lalo-Kourilsky et H. James, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1775.

([5]) C. Lalo-Kourilsky, F. Gaillard-Cusin et H. James, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

([6]) F. Gaillard-Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 379.

([7]) A. Egerton, G. J. Minkoff et K. C. Salooja, *Proc. Roy. Soc.*, A, 235, 1956, p. 158; *Comb. and Flame*, 1, 1957, p. 25.

([8]) N. N. Semenoff, *Chimie et Industrie*, 79, 1958, p. 5.

([9]) C. Lalo-Kourilsky, F. Gaillard-Cusin, J. C. Boettner et H. James, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1645.

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie générale, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude comparative de la réaction entre l'oxygène atomique et l'acétylène et de la réaction entre l'hydrogène atomique et l'acide azothydrique.* Note (*) de MM. **Jean Combourieu**, **Georges Le Bras** et **Gérard Laverdet**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les constantes de vitesse de la réaction entre l'oxygène atomique et l'acétylène ont été déterminées en l'absence et en la présence d'oxygène moléculaire dans un réacteur à écoulement rapide. Les conditions de réaction entre l'hydrogène atomique et l'acide azothydrique HN_3 ont été établies et des premiers résultats cinétiques ont été obtenus.

Une étude comparative de l'inhibition, en phase gazeuse, par des composés halogénés, de la flamme de décomposition de l'acide azothydrique, pur ou dilué par de l'azote et de la flamme de combustion de l'acétylène avec l'oxygène ou l'air, a permis de confirmer l'importance cinétique de certaines réactions élémentaires entre atomes et molécules dans les mécanismes de propagation de ces deux flammes ([1]). Une connaissance plus approfondie de ces mécanismes et des mécanismes de l'inhibition nécessite, entre autres, la détermination des vitesses absolues de ces réactions élémentaires. Nous avons en premier lieu étudié par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse, la cinétique de la réaction de l'oxygène atomique avec l'acétylène, qui a déjà fait l'objet de quelques recherches [([2]), ([3])].

La réaction se produit à la température ambiante, à une pression voisine de 2 mm de mercure dans un réacteur cylindrique en verre « pyrex » de diamètre intérieur 1,45 cm et de longueur 30 cm dans lequel les gaz s'écoulent à une vitesse comprise entre 4 et 6 m/s. L'oxygène atomique est produit par décharge microondes (2 450 Mc/s) dans une cavité alimentée par un magnétron. L'oxygène atomique résulte, soit de la dissociation de l'oxygène moléculaire dilué par de l'argon, soit de la réaction très rapide entre le bioxyde d'azote (NO) et l'azote atomique provenant de la dissociation de l'azote moléculaire.

La mesure cinétique est effectuée en observant la variation de la concentration, en fonction du temps, de l'un des réactifs, l'acétylène, par prélèvement dans le milieu réactionnel, en différents points de l'axe du réacteur à l'aide d'une sonde amovible. La sonde effilée renferme en son extrémité un fil d'argent. La grande activité catalytique de l'argent pour la recombinaison des atomes d'oxygène [coefficient de recombinaison efficace, $\gamma = 0{,}24$ ([4])], compte tenu des conditions d'écoulement des gaz dans la sonde qui ont été déterminées expérimentalement, provoque un arrêt brutal de la réaction. La disparition totale des atomes au niveau du fil a été mise en évidence par l'absence de consommation de l'acétylène introduit dans la sonde en aval du fil d'argent.

L'analyse des gaz prélevés est faite à la fois par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse. Les gaz, étant donné leur faible pression, sont introduits dans la colonne du chromatographe à l'aide d'une vanne à gaz après compression par un système Töpler. Un chromatographe muni d'un détecteur à conductibilité thermique a été utilisé pour doser certains produits de la réaction tel que l'oxyde de carbone et l'hydrogène, tandis qu'un chromatographe à détection par ionisation de flamme a permis une analyse plus précise de l'acétylène. Le spectromètre de masse a été adapté à notre étude par adjonction au système d'introduction normale d'un système dans lequel les gaz à analyser circulent de façon continue devant l'entrée de la source où ils sont ionisés.

La constante de vitesse de la réaction est définie pour une vitesse de disparition des réactifs du premier ordre par rapport à chacun d'eux et en négligeant les réactions possibles de l'oxygène atomique dans les étapes ultérieures,

$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = k[O][C_2H_2].$$

Nous pouvons en particulier négliger la consommation des atomes O par l'oxyde de carbone, produit essentiel de la réaction C_2H_2—O, car la constante de vitesse de cette réaction secondaire est faible devant celle de la réaction principale. Il n'a pas été tenu compte dans les calculs de la chute de pression le long du réacteur due à la viscosité des gaz qui s'écoulent, ni de la diffusion suivant l'axe et suivant le rayon du réacteur, ni de la recombinaison des atomes d'oxygène en phase gazeuse en présence d'une troisième espèce, ni de la recombinaison aux parois.

La constante de vitesse de la recombinaison du premier ordre des atomes (1,30 s^{-1}) rend ce dernier effet négligeable. Nous avons réalisé deux séries de manipulations : en l'absence et en la présence d'oxygène moléculaire.

En l'absence d'oxygène moléculaire — l'oxygène atomique résultant de la réaction entre le bioxyde d'azote en excès et l'azote atomique — la constante k_1 est calculée à partir de la mesure de la diminution de la concentration en acétylène par spectrométrie de masse et par chromatographie et de la mesure au spectromètre de masse de la concentration initiale en oxygène atomique prise égale à la quantité de bioxyde d'azote ayant réagi avec l'azote atomique.

Le résultat obtenu pour des pressions comprises entre 1,95 et 2,45 mm de mercure et à T = 298°K est le suivant :

$$k = (12,0 \pm 3,6).10^{-14}\ \text{ml. mol}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

résultat qui est en accord avec ceux que d'autres auteurs ont obtenus [(2), (3)].

En présence d'oxygène moléculaire — l'oxygène atomique résultant de la dissociation de l'oxygène moléculaire dilué par de l'argon — nous avons

également suivi la variation de la concentration de l'acétylène en fonction du temps, la concentration initiale de l'oxygène atomique étant prise égale à la différence entre la concentration initiale de l'acétylène et sa concentration asymptotique en fin de réaction. Pour des pressions semblables, la valeur k calculée dans les mêmes conditions est de l'ordre de 10^{-12} ml. $mol^{-1}.s^{-1}$, valeur qui est beaucoup plus grande que celle déterminée en l'absence d'oxygène moléculaire. Ceci conduit à supposer qu'il y a réaction de l'oxygène moléculaire qui augmente la vitesse de disparition de l'acétylène. A cette pression (2 mm de mercure) et en l'absence de diluant on pourrait envisager une compétition entre les phénomènes de « flamme atomique » et de « flamme moléculaire ». En effet, Gaydon et Wolfhard [5] ont stabilisé des flammes $C_2H_2—O_2$ à des pressions de l'ordre de 1 mm de mercure et même inférieures. Cependant dans le cas de notre réacteur, par suite de la grande dilution des réactifs (environ 1 % d'acétylène et 1 % d'oxygène atomique) la température est voisine de l'ambiante. Or la constante de vitesse globale de la réaction $C_2H_2—O_2$, calculée à partir de la théorie thermique de la déflagration, connaissant les paramètres physiques de la flamme, est très faible au voisinage de la température ambiante étant donné la valeur élevée de l'énergie d'activation de la réaction (32 kcal/mole).

On peut envisager l'intervention de l'oxygène moléculaire, peut-être en partie dans un état excité, dans les étapes de la réaction suivant l'attaque initiale de C_2H_2 par l'oxygène atomique. Il pourrait en résulter des espèces actives supplémentaires contribuant à la consommation de C_2H_2 ou bien O_2 pourrait se substituer partiellement à O dans les réactions avec les espèces intermédiaires (radicaux CH_2, HCO, ...) résultant de l'attaque de C_2H_2 et davantage d'oxygène atomique serait disponible pour l'attaque initiale de C_2H_2.

Nous avons ensuite entrepris l'étude de la cinétique de la réaction entre les atomes d'hydrogène et les molécules d'acide azothydrique, afin, d'une part de comparer la cinétique des réactions élémentaires intervenant dans la flamme de décomposition de HN_3 et dans la flamme de combustion de l'acétylène, et d'autre part d'approfondir la connaissance de l'inhibition de cette flamme de décomposition par certains composés halogénés gazeux.

Les conditions expérimentales (température, vitesse d'écoulement, pression des gaz dans le réacteur, concentrations en réactifs) de la réaction précédente ont été maintenues. L'hydrogène atomique est produit par dissociation de l'hydrogène moléculaire; l'acide azothydrique est dilué par de l'argon pour des raisons de sécurité et pour utiliser le pic de l'argon comme référence pour la détection de HN_3 au spectromètre de masse. Nous avons ainsi mis en évidence qu'il y avait réaction entre l'hydrogène atomique et HN_3 par l'observation de la diminution, en fonction du temps de réaction, de l'intensité du pic moléculaire de HN_3. Les premiers résultats

tendraient à montrer que cette réaction est plus rapide que la réaction précédente en l'absence d'oxygène moléculaire.

Ces résultats sont à confirmer et seront complétés par l'étude des autres réactions élémentaires susceptibles de se produire dans la décomposition de HN_3 et aussi par l'étude des réactions entre HN_3 et les atomes d'halogènes (Cl, Br) afin de poursuivre les travaux sur l'inhibition initialement entrepris.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) G. Le Bras, I. Hajal, J. Combourieu et P. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1153-1160.

(2) J. O. Sullivan et P. Warneck, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1749-1750.

(3) C. A. Arrington, W. Brennen, G. P. Glass, J. V. Michael et H. Niki, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 525-532.

(4) J. W. Linnett et D. G. H. Marsden, *Proc. Roy. Soc.*, A, 234, 1956, p. 489-504.

(5) A. G. Gaydon et H. G. Wolfhard, *Fuel*, 29, 1950, p. 15.

(*Faculté des Sciences d'Orléans,*
45-Orléans-La-Source, Loiret.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les paratungstates solides.* Note (*) de MM. **Charles-Michel Wolff** et **Jean-Paul Schwing**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Nous avons mis en évidence l'existence de deux paratungstates solides dont l'un donne par dissolution l'ion paratungstique B, l'autre l'ion paratungstique A. Nous avons étudié, à 25 et à 88,5°C, l'évolution de ces ions en solution en utilisant une méthode de séparation électrophorétique, le tungstène étant marqué de façon homogène à l'aide de son isotope radioactif ^{185}W.

De nombreux auteurs s'accordent pour donner au paratungstate solide une formule en W_{12} [(1) à (4)]. Baker et Rollins (5) au contraire rejettent le degré de condensation 12; ils trouvent, par cryoscopie, un degré de condensation égal à 6. Il faut remarquer que les premiers auteurs ont préparé leur sel à froid, alors que Baker et Rollins l'ont précipité à partir d'une solution soumise préalablement à une ébullition de 2 h. On ne peut pas exclure *a priori* qu'à température ambiante on obtienne un paratungstate de sodium 12 fois condensé alors que la solution préalablement chauffée laisserait déposer un paratungstate 6 fois condensé. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons préparé du paratungstate de sodium suivant les méthodes indiquées par Saddington (1) et Baker (5). Les deux sels obtenus présentent des différences très sensibles. A la précipitation, le premier se dépose sous forme de petits cristaux très nombreux avec un rendement égal à 25 % après 12 h, le second se dépose sous forme de gros cristaux peu nombreux avec un rendement de 10 % après le même temps.

Le spectre infrarouge du sel de Saddington présente une seule bande d'absorption très large entre 800 et 900 cm^{-1}, alors que le spectre infrarouge du sel de Baker présente des bandes nettement séparées pour 850 et 900 cm^{-1}.

Les clichés de Debye-Scherrer effectués à la longueur d'onde λK_α du cuivre sont également différents.

Des différences très nettes entre ces deux sels apparaissent aussi dans les propriétés de leurs solutions. Le sel de Saddington donne intégralement l'ion paratungstique B alors que le sel de Baker donne intégralement l'ion paratungstique A. L'identification de ces ions a été faite à l'aide de migrations électrophorétiques suivies d'une révélation par la rhodamine B (6).

Nous avons constaté que dans ces solutions les ions paratungstiques A et paratungstiques B se transformaient en d'autres ions tungstiques. Ces transformations ont été étudiées à 25 et 88,5°C dans les conditions suivantes : les solutions utilisées étaient M/10 en tungstène et leur degré d'acidité x (x, nombre de moles de HCl/nombre de moles de Na_2WO_4) était amené à 1 par addition de tungstate normal de sodium. Dans ces solutions, le tungstène était marqué de façon homogène à l'aide de l'isotope

radioactif ^{185}W; la séparation des divers constituants présents dans la solution était effectuée par électrophorèse d'échantillons prélevés à différents temps. Le dosage du tungstène dans le papier après migration se faisait par comptage du rayonnement β^- ([6]). Parmi l'ensemble des ions décelés dans ces solutions, seul le paratungstate A réagit rapidement avec la soude (indicateur : phtaléine du phénol). Nous avons utilisé cette propriété pour suivre, en fonction du temps, la concentration de cet ion dans nos solutions et vérifier de cette manière les résultats obtenus par la méthode électrophorétique.

A 25°C un équilibre entre les paratungstates A et B s'établit lentement (*fig.* 1). La concentration du tungstate normal ne varie pas de façon sensible

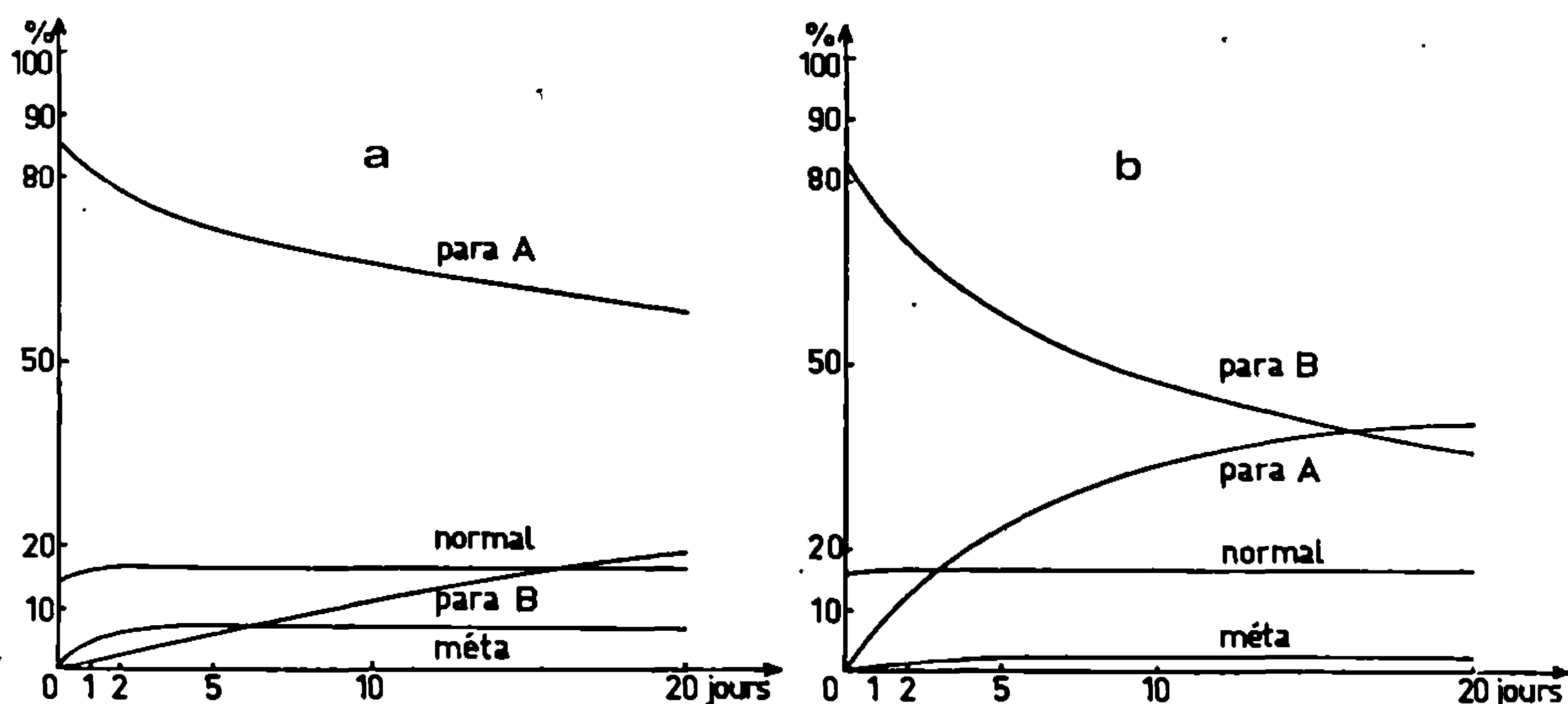


Fig. 1. — Évolution, à 25°C, en fonction du temps, de solutions de paratungstate A (graphique *a*) et de paratungstate B (graphique *b*) de degré d'acidité total $x = 1$ et M/10 en tungstène. En ordonnées sont portés les pourcentages de tungstène dans les différentes formes ioniques présentes.

et une faible quantité de métatungstate se forme. Ce résultat confirme l'hypothèse de Glemser d'un équilibre faisant intervenir les trois constituants : paratungstate A, paratungstate B et métatungstate ([4]). Étant donné que nous avons opéré à $x = 1$ nous avons encore en présence environ 17 % de tungstène sous forme de WO_4^{2-}. Remarquons que la proportion de métatungstate, du moins si $x = 1$, reste relativement faible.

A 88,5°C un équilibre s'établit rapidement entre le paratungstate A et le métatungstate (*fig.* 2), le paratungstate B n'est plus présent à l'équilibre et la concentration du tungstate normal augmente légèrement du fait de la formation de métatungstate à partir de paratungstate. A l'équilibre, les compositions des solutions préparées, soit à partir de paratungstate A, soit à partir de paratungstate B sont identiques.

Sur ces deux courbes d'évolution des paratungstates A et B, il apparaît nettement que le paratungstate B n'est pas stable à 88,5°C et qu'il disparaît complètement du milieu après une ou deux heures. Comme le métatungstate est un sel très soluble, il n'est pas étonnant que Baker et

Rollins aient précipité à partir de ces solutions un paratungstate en W_6 correspondant à l'ion paratungstique A. Au contraire, à 25°C (*fig.* 1), l'ion paratungstique B figure toujours en proportion importante, même pour une concentration relativement faible en tungstène (M/10). Remarquons de plus que la précipitation du sel de Saddington se fait dans un

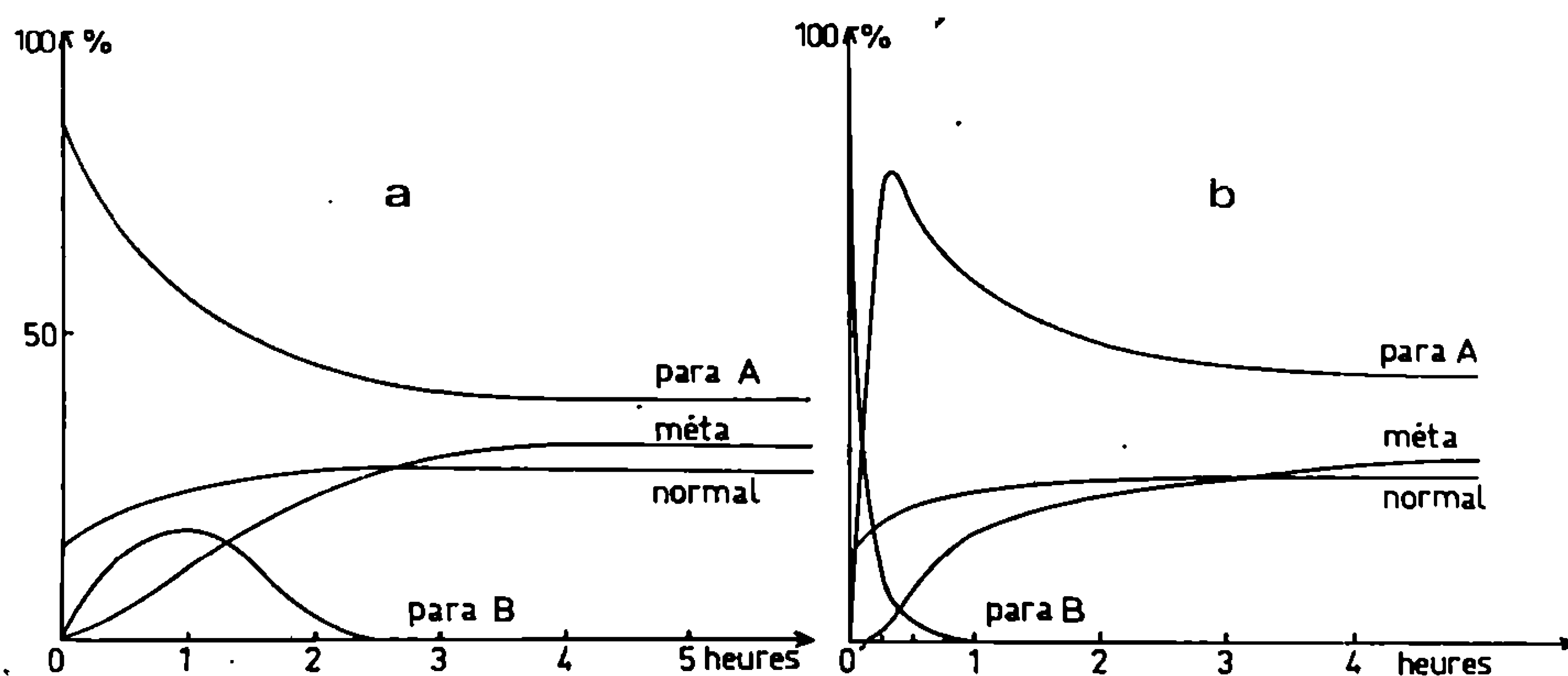


Fig. 2. — Évolution, à 88,5°C, en fonction du temps, de solutions de paratungstate A (graphique *a*) et de paratungstate B (graphique *b*) de degré d'acidité total $x = 1$ et M/10 en tungstène. En ordonnées sont portés les pourcentages de tungstène dans les différentes formes présentes.

milieu beaucoup plus concentré en tungstène (1,5 M), ce qui favorise certainement la formation de l'ion paratungstique B : il paraît donc naturel que ce soit l'ion paratungstique B, douze fois condensé, qui précipite de ces solutions maintenues en permanence à la température ambiante.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) K. Saddington et R. W. Cahn, *J. Chem. Soc.*, 4, 1950, p. 3526.
(2) I. Lindqvist, *Acta Crystallogr.* (Copenhagen), 5, 1952, p. 667.
(3) W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 132.
(4) O. Glemser, W. Holtznagel, W. Höltje et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 725.
(5) L. W. C. Baker et O. W. Rollins, Ph. D. de Rollins, Georgetown University, 1966.
(6) Ch. M. Wolff et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 571.

(Laboratoire de Chimie physique et d'Électroanalyse, Physicochimie des composés de coordination et des solutions électrolytiques, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Institut de Chimie, 1, rue Biaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

RADIOCHIMIE. — *Spectres Mössbauer de* ^{57}Fe *dans* CoF_2 *et* $CoF_2, 4H_2O$. Note (*) de MM. **Jean-Marie Friedt** et **Jean-Pierre Adloff**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Le fer formé par capture électronique de ^{57}Co dans CoF_2 et $CoF_2, 4H_2O$ est trouvé à l'état de Fe^{2+} et Fe^{3+}. La proportion de Fe^{3+} est plus élevée dans le composé hydraté.

L'influence de l'état d'hydratation des composés du cobalt sur les proportions relatives des ions $^{57}Fe^{2+}$ et $^{57}Fe^{3+}$ observés par spectroscopie Mössbauer après capture électronique de ^{57}Co a été mise en évidence par plusieurs auteurs (1) : la proportion de l'état de charge élevée croît avec le degré d'hydratation.

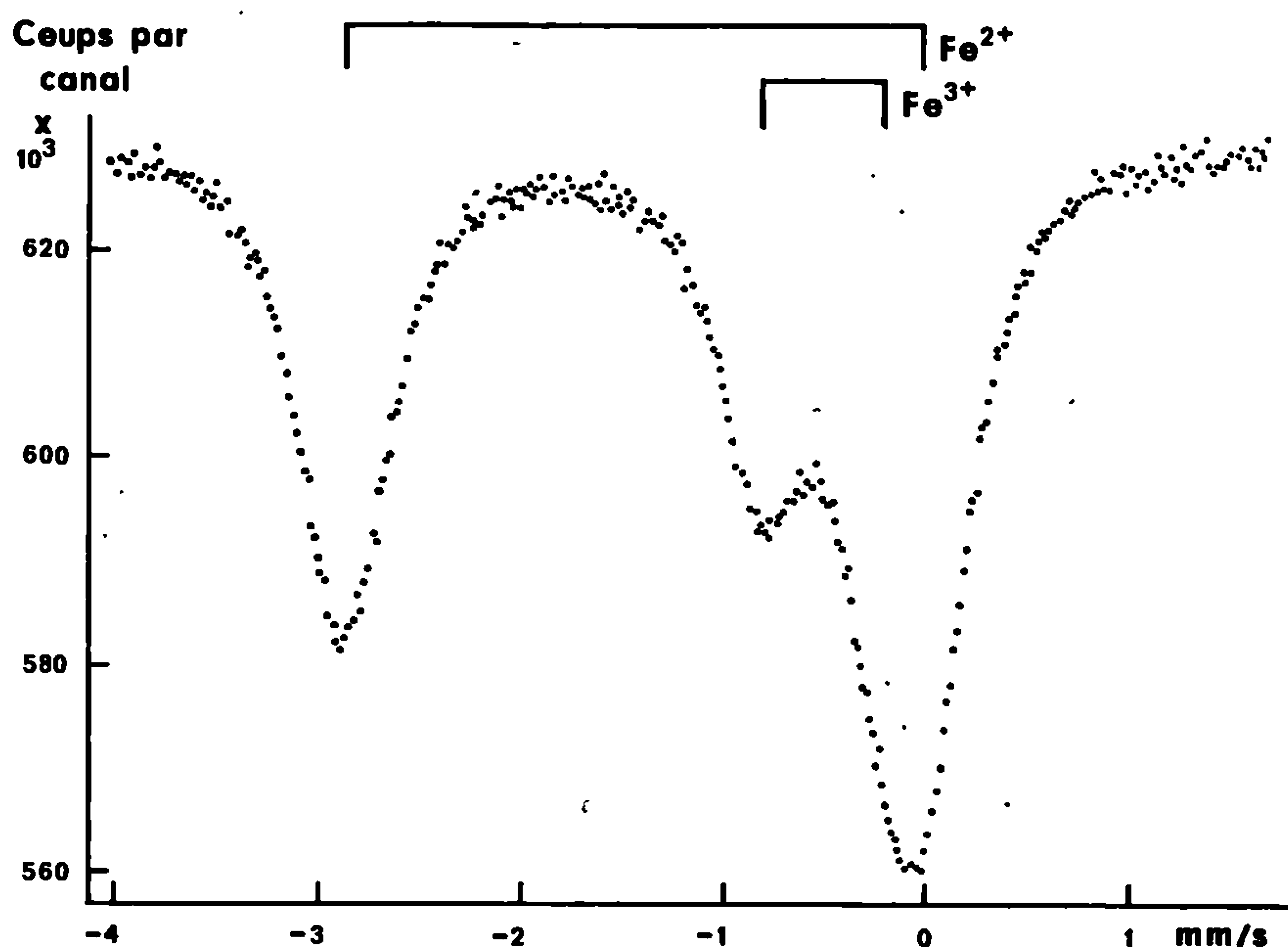


Fig. 1. — Spectre Mössbauer d'une source de $^{57}CoF_2$ à 295°K.

Nous présentons ici les résultats de la spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe dans les fluorures cobalteux anhydre et hydraté, marqués par ^{57}Co.

CoF_2 anhydre est préparé par réaction de HF gazeux sur $^{57}CoCl_2$ à 300°C en atmosphère parfaitement sèche. $CoF_2, 4H_2O$ est obtenu par précipitation à partir de $^{57}CoCO_3$ dans HF 40 % (2). Les composés ont été contrôlés par analyse gravimétrique du cobalt et par diffraction de rayons X.

Les spectres Mössbauer ont été relevés en fonction de la température par rapport à un absorbant mobile de $Na_4Fe(CN)_6, 10H_2O$ enrichi en ^{57}Fe, maintenu à 295°K. Ils comportent trois pics bien résolus (*fig.* 1 et 2)

dont la décomposition en deux doublets symétriques, caractéristiques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}, a été affinée par une méthode de moindres carrés à l'aide d'un ordinateur.

Les paramètres relatifs à Fe^{2+} et Fe^{3+} déduits des spectres, sont indiqués dans les tableaux I et II : déplacement isomérique δ, éclatement quadrupolaire ε, largeur des raies Γ_{exp}, rapport des intensités des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}. Toutes les valeurs sont exprimées en millimètres par seconde. L'erreur expérimentale sur le dernier chiffre est indiquée entre parenthèses.

TABLEAU I.

Source de $^{57}CoF_2$.

Température (°K).	Fe^{2+}. ε.	δ.	Γ_{exp}.	Fe^{3+}. ε.	δ	Γ_{exp}.	Fe^{2+}/Fe^{3+}.
93...	3,11 (2)	1,53 (2)	0,44 (5)	0,61 (2)	0,61 (2)	0,44 (5)	0,92 (2)
136...	3,10 (2)	1,52 (2)	–	0,60 (2)	0,61 (2)	–	1,00 (3)
295...	2,83 (2)	1,43 (2)	0,40 (5)	0,59 (2)	0,52 (2)	0,40 (5)	1,27 (8)
500...	2,23 (3)	1,24 (3)	0,45 (5)	0,42 (3)	0,47 (3)	0,45 (5)	1,40 (10)
708...	1,80 (4)	0,90 (3)	0,46 (5)	$\leqq$0,05	0,43 (4)	0,46 (5)	–

TABLEAU II.

Source de $^{57}CoF_2$, $4H_2O$.

Température (°K).	Fe^{2+}. ε.	δ.	Γ_{exp}.	Fe^{3+} ε.	δ.	Γ_{exp}.	Fe^{2+}/Fe^{3+}.
95...	3,12 (5)	1,41 (5)	0,74 (10)	0,73 (3)	0,59 (3)	0,64 (10)	0,52 (6)
295...	3,02 (5)	1,29 (5)	0,70 (10)	0,73 (4)	0,49 (3)	0,62 (6)	0,34 (6)

Une analyse détaillée du déplacement isomérique et de l'éclatement quadrupolaire de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans CoF_2 sera publiée ailleurs ([3]). Il suffit de préciser ici que l'éclatement quadrupolaire de Fe^{3+} est compatible avec la présence d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les deux premières sphères de coordination. A partir du calcul du gradient de champ électrique créé par les ions du réseau dans une sphère de rayon 100 Å autour du site du fer, et assimilés à des charges ponctuelles, nous avons déterminé le moment quadrupolaire de $^{57}Fe(3/2)$: $Q = 0{,}18 \pm 0{,}02$ barn.

Le déplacement isomérique de Fe^{2+} dans CoF_2, $4H_2O$ est inférieur à celui observé dans le composé anhydre, alors que les valeurs de $\delta(Fe^{3+})$ sont voisines dans les deux produits. D'une façon générale, les déplacements isomériques de Fe^{3+}, formé après capture électronique de $^{57}Co^{2+}$ dans divers composés de cobalt, sont voisines et révèlent un caractère ionique marqué des liaisons. Il est difficile de tirer une conclusion de $\varepsilon(Fe^{2+})$ dans CoF_2, $4H_2O$ devant le manque de données sur la structure du composé ([4]).

Les largeurs des raies sont identiques pour les états de charge 2^+ et 3^+ et sont supérieures à la largeur naturelle; ceci est dû à des sites de symétries

différentes créés lors de l'autoradiolyse locale sous l'effet des électrons Auger ou des rayons X émis à la suite de la désintégration de ^{57}Co.

La figure 3 représente la variation des proportions Fe^{2+}/Fe^{3+} en fonction de la température. En accord avec les observations antérieures (1), le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} est le plus faible dans le composé hydraté. Il augmente lorsque la température croît; l'évolution est inverse dans CoF_2.

Comparant l'énergie d'ionisation de Fe^{2+} à l'augmentation d'énergie du réseau lors du remplacement d'une charge 2^+ par une charge 3^+, on peut montrer que Fe^{3+} est thermodynamiquement stable dans CoF_2. Son obser-

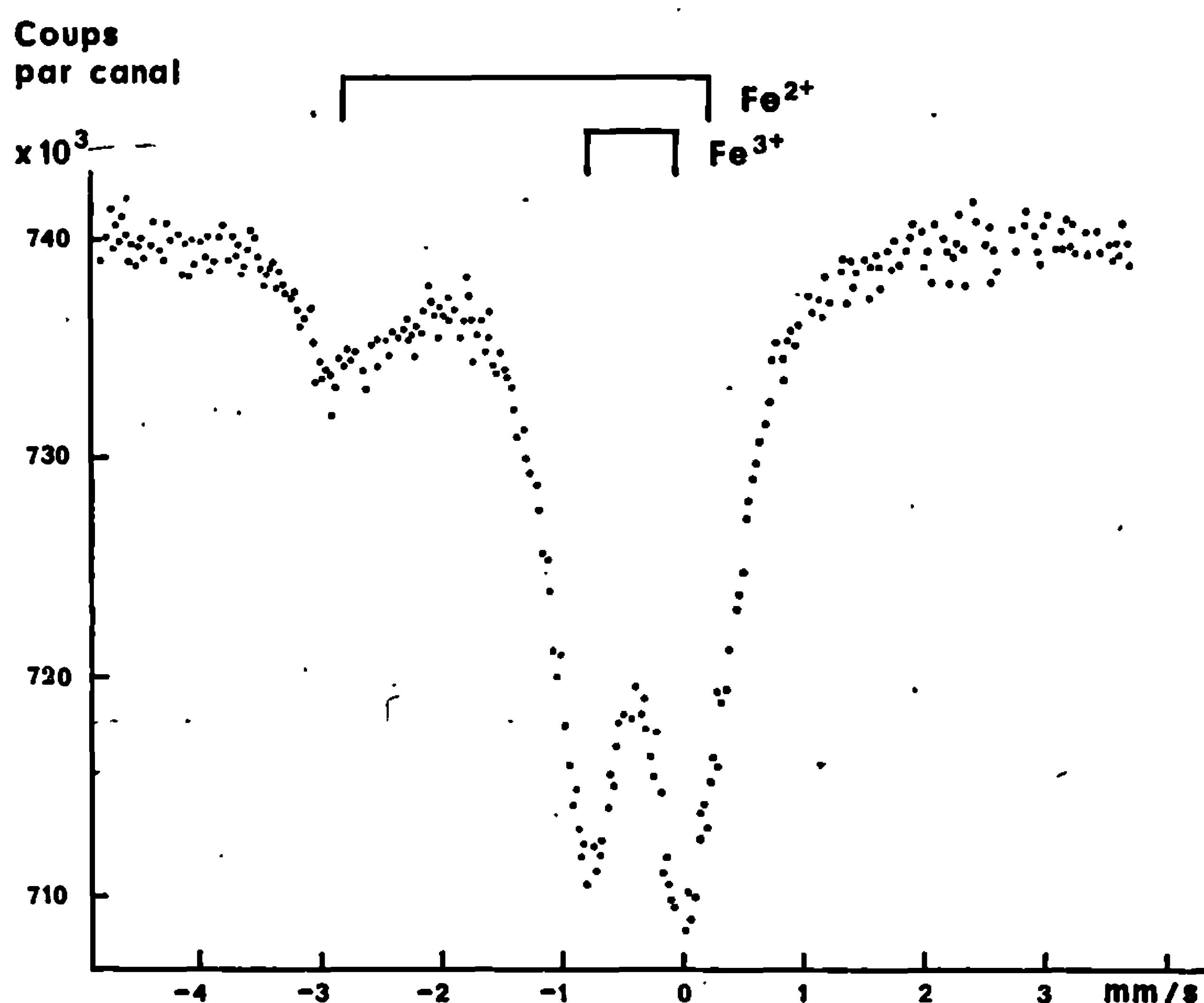


Fig. 2. — Spectre Mössbauer de $^{57}CoF_2, 4H_2O$ à 295°K.

vation est toutefois subordonnée à la présence d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les deux premières sphères de coordination; ces lacunes sont créées au moment de la désintégration de ^{57}Co et assurent la neutralité électrostatique de l'environnement immédiat du site. La diminution de la proportion de Fe^{3+} avec l'élévation de la température est liée à l'instabilité croissante des défauts; la disparition de ceux-ci entraîne la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}.

Le mécanisme de stabilisation est différent dans le composé hydraté : l'autoradiolyse des molécules d'eau de cristallisation aboutit à la formation de radicaux oxydants $OH^{\cdot}$. Inversement la création de lacune F^- entraîne la réduction des ions ferriques. Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} varie alors de façon complexe en fonction de la température, étant donnée l'influence antagoniste des deux processus qui se déroulent 10^{-7} s environ après la désintégration.

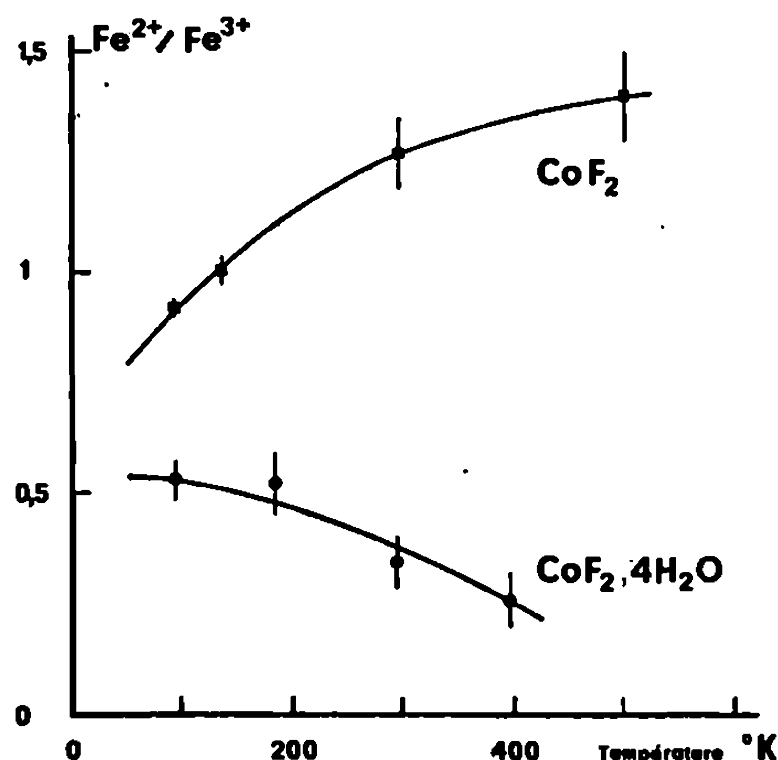


Fig. 3. — Proportion des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction de la température, dans CoF_2 et $CoF_2, 4H_2O$.

En conclusion, ces expériences confirment que les états de charge du fer observés par spectroscopie Mössbauer dans des composés de ^{57}Co ne sont pas le résultat direct de la neutralisation des ions $Fe^{n+}(2 \leq n \leq 8)$ formés par la cascade Auger. La neutralisation se déroule rapidement par rapport à la vie moyenne du niveau 3/2 de $^{57}Fe(10^{-7}s)$. Elle s'arrête à l'état Fe^{3+}, lorsque celui-ci est stabilisé par la proximité de lacunes assurant la neutralité électrostatique, ou de radicaux oxydants qui sont formés lors de l'autoradiolyse. La variation de la quantité d'ions Fe^{3+} en fonction de la température est déterminée par les vitesses relatives de disparition des lacunes ou de réaction des radicaux.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) R. Ingalls, C. J. Coston, G. De Pasquali, H. G. Drickamer et J. J. Pinajian, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 1057; J. M. Friedt et J. P. Adloff, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1356.
(2) *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*, Chemie Verlag, Mannheim, 1961, p. 527.
(3) J. M. Friedt, soumis pour publication, *J. Inorg. Nucl. Chem.*
(4) B. P. Penfold et M. R. Taylor, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 953.

(*Département de Chimie nucléaire, Centre de Recherches nucléaires du C. N. R. S.,*
B. P. 20 CR, 67-*Strasbourg*, 3e, *Bas-Rhin.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés électrochimiques des sulfates de polyaniline.* Note (*) de Mlle **Françoise Cristofini**, MM. **Renaud de Surville**, **Marcel Jozefowicz**, **Liang Tsé Yu** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés d'électrodes solides constituées de sulfate de polyaniline ont été étudiées en présence de solutions aqueuses. De telles électrodes peuvent être réduites réversiblement ou oxydées à l'aide de méthodes potentiostatiques et intensiostatiques. Le bilan faradique des réductions intensiostatiques dépend de l'intensité du courant utilisé et augmente quand celle-ci diminue. Pour les intensités les plus faibles, il y a convergence entre le rendement de la réduction électrochimique et la capacité oxydante du polymère, mesurée par réduction chimique. Des phénomènes d'hystérésis mettant en évidence une transformation irréversible des électrodes ont été observés par oxydation de celles-ci.

Introduction. — Les polyanilines obtenues par polycondensation oxydante de l'aniline possèdent des propriétés d'échange de protons, d'électrons et d'ions ainsi que de formation de complexes [(1) à (5)]. Des propriétés de conductivité ioniques ou électroniques [(3), (5), (6)] sont en

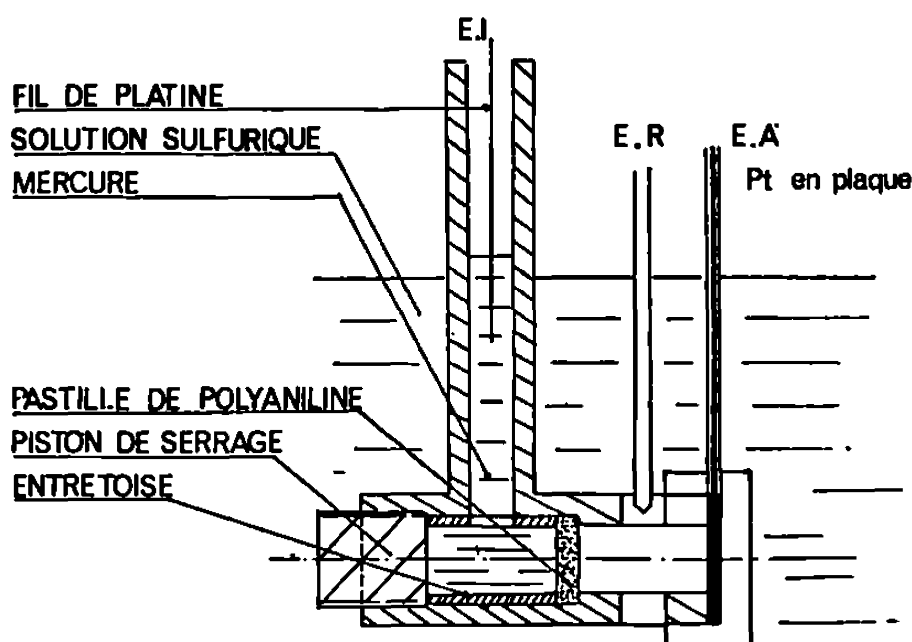


Fig. 1. — Cellule pour études électrochimiques des polyanilines en pastilles. E_I, électrode indicatrice; E_R, électrode de référence; E_A, électrode auxiliaire.

outre associées à ces propriétés d'échange. Ces données permettent ainsi d'envisager des transformations par oxydo-réduction électrochimique de ces composés impliquant la totalité de la masse de matériau mise en œuvre. Cette Note est destinée à décrire les propriétés des polyanilines ainsi utilisées en tant que matériau d'électrode.

Mise en évidence des propriétés d'échange d'électrons par réduction électrochimique intensiostatique. — L'étude électrochimique a été effectuée à l'aide d'une polyaniline provenant d'une préparation dont les conditions expérimentales ont été définies par ailleurs (7). Le matériau est utilisé sous forme de pastilles préalablement comprimées de 1 mm d'épaisseur et de surface utile correspondant à un diamètre de 10 mm.

De telles électrodes en contact sur une de leurs faces avec du mercure utilisé comme collecteur (*fig.* 1) prennent lorsqu'elles sont plongées dans l'acide sulfurique normal un potentiel parfaitement stable et reproductible à ± 10 mV. Ce potentiel relevé par rapport à l'électrode de référence calomel/KCl saturé dépend du pH de la solution aqueuse lorsque la solution acide est progressivement diluée.

On note toutefois que lorsque la concentration en H_2SO_4 est à nouveau augmentée, les potentiels à courant nul obtenus sont inférieurs à ceux

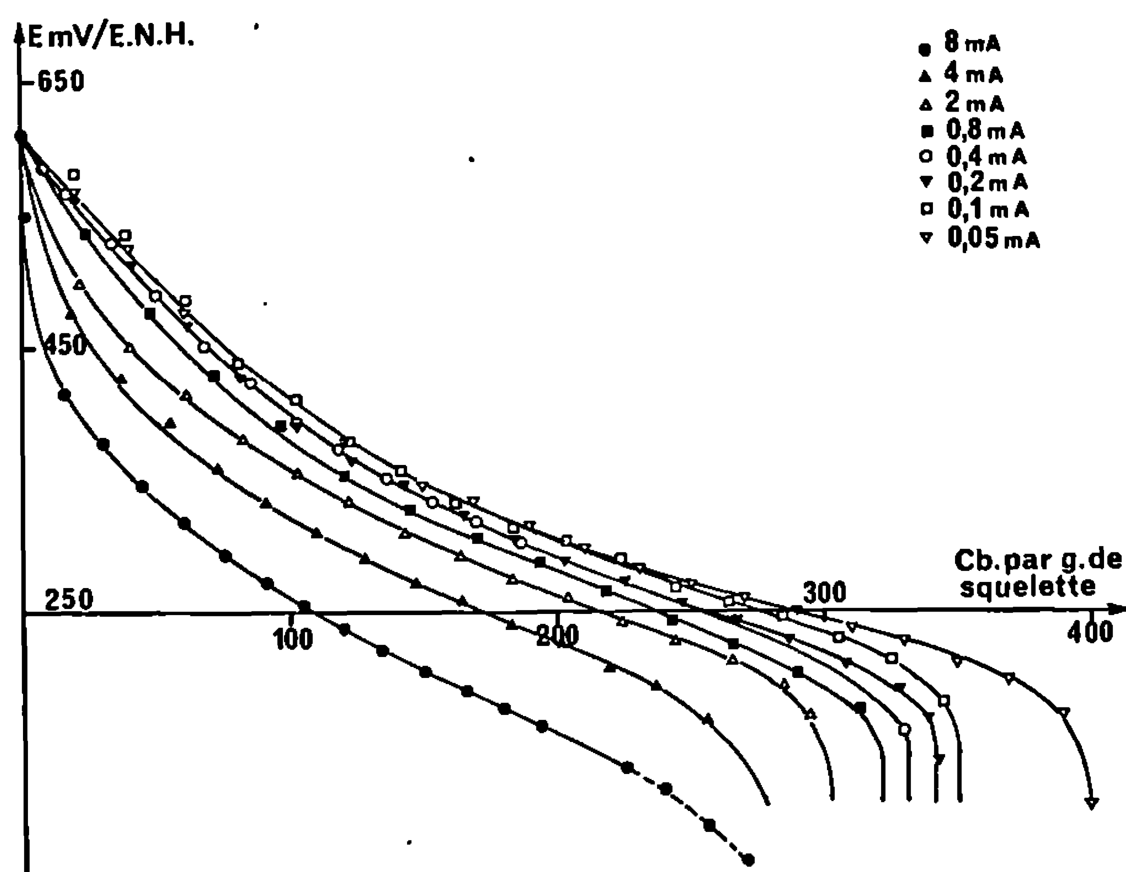


Fig. 2. — Courbe de réduction de pastilles de polyaniline sous différentes intensités imposées.

précédemment relevés à dilution croissante. Ces propriétés seront décrites et analysées par ailleurs; dans la suite de cette Note, seule l'étude des propriétés électrochimiques en milieu H_2SO_4 normal sera abordée.

La réduction électrochimique a été réalisée sous atmosphère d'argon au moyen d'un potentiostat « Tacussel » PRT 500 opérant en montage intensiostatique, l'étude potentiostatique de la polyaniline ayant déjà été effectuée ([8]).

RÉDUCTION INTENSIOSTATIQUE DE LA POLYANILINE. — La forme des courbes de réduction intensiostatique est qualitativement identique pour toutes les valeurs de l'intensité (*fig.* 2). Compte tenu de cette allure générale, la réduction a été considérée comme terminée en pratique pour une intensité donnée, lorsque le potentiel d'électrode devient égal à $+150$ mV/E.N.H. Dans ces conditions, les bilans de réduction à intensité constante sont reproductibles à ± 5 %, et dépendent de l'intensité.

Sur la figure 2 sont représentées les courbes de réduction correspondant à des intensités du courant comprises entre 50 μA et 8 mA. La variation du bilan de réduction mesurée à la chute du potentiel d'électrode en fonction de l'intensité du courant est donnée par la courbe de la figure 3.

L'extrapolation à intensité nulle de cette variation ne peut être faite avec précision, mais est compatible avec un bilan limite de réduction égal à la capacité oxydante obtenue par réduction chimique en titane trivalent (²), soit 5,3 méquiv/g de polyaniline base. Lorsque l'intensité de réduction est comprise entre 800 μA et 5 mA, le bilan varie peu mais diminue très rapidement pour les valeurs supérieures à 7 mA. la convention adoptée pour caractériser la fin de réduction électrochimique ne peut alors plus être utilisée (*fig.* 2).

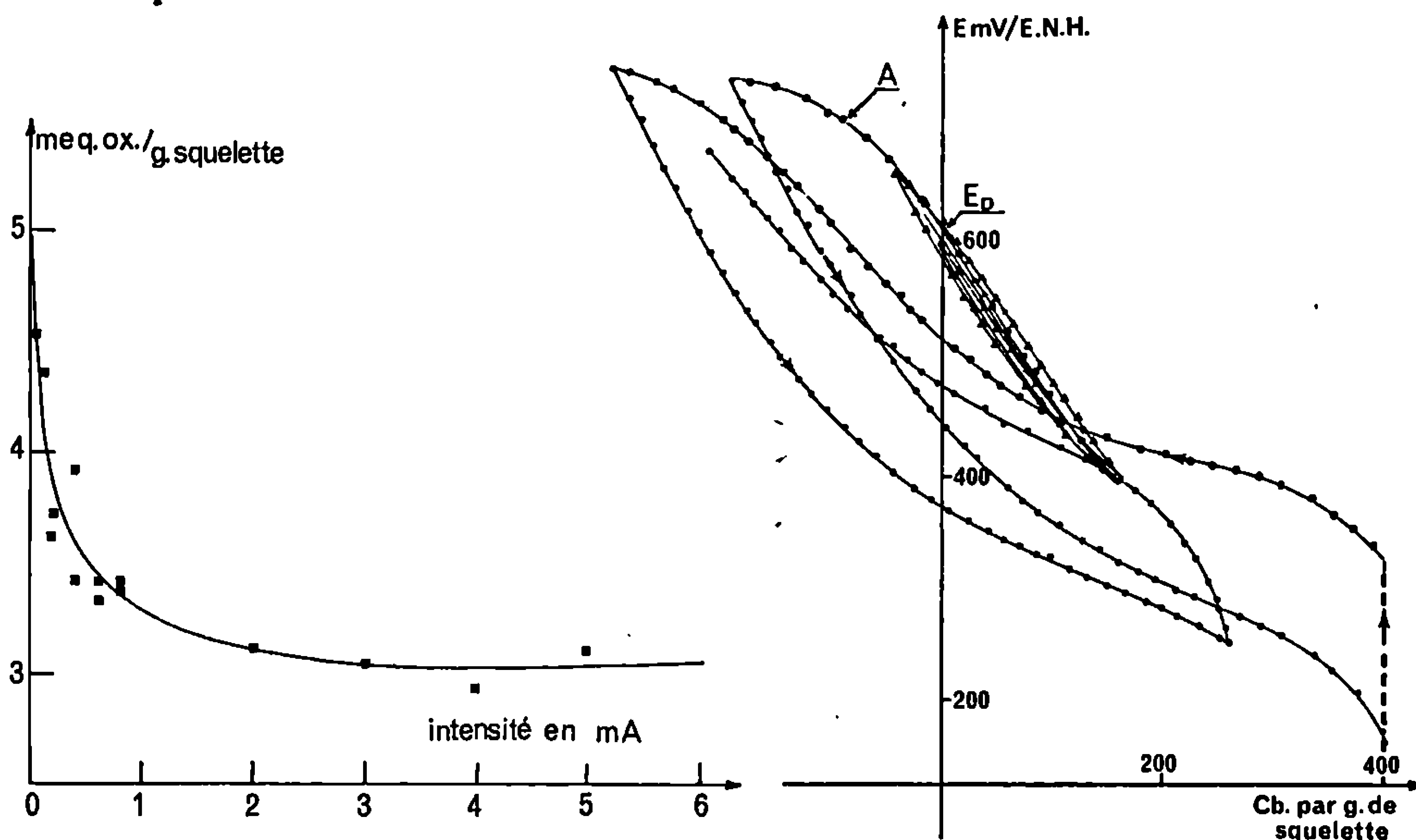


Fig. 3. — Bilan de réduction du sulfate de polyaniline en fonction de l'intensité de réduction imposée.

Fig. 4. — Influence des cycles de réduction et d'oxydation sur les courbes d'oxydation d'une pastille de sulfate de polyaniline (intensité de réduction : 600 NA.) E_D représente le potentiel à courant nul pris par l'électrode brute de préparation.

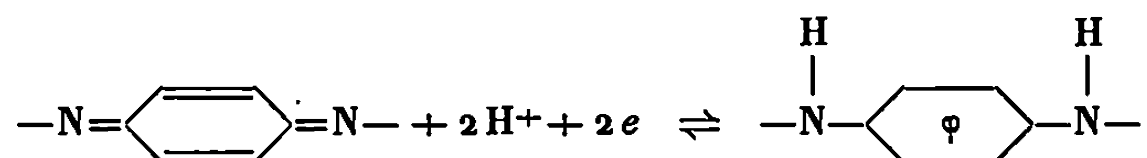
Oxydation électrochimique intensiostatique. — Par oxydation électrochimique de la polyaniline brute de préparation, le potentiel d'électrode augmente régulièrement et tend à se stabiliser sans que l'on puisse observer de croissance rapide de potentiel correspondant à un stade défini d'oxydation du matériau avant destruction de la pastille (courbe A, *fig.* 4). Cette observation doit être rapprochée de celle relevée à propos de l'oxydation chimique des mêmes produits (²).

Cycles de réduction et d'oxydation. — Il est possible de réduire d'abord puis d'oxyder réversiblement une électrode de polyaniline, pourvu que les états d'oxydation atteints par traitement électrochimique ne correspondent à aucun moment à un bilan d'oxydation positif par rapport à l'état initial du matériau. Il importe en outre que les bilans de réduction

ne soient pas trop voisins de celui de l'état complètement réduit pour l'intensité considérée; en pratique les deux tiers de la capacité oxydante de départ peuvent être réduits et réoxydés réversiblement. Les cycles de réduction suivie d'oxydation décrits dans ces conditions ne présentent pas d'hystérésis importante (courbes constituées de triangles pleins, *fig.* 4).

Par contre, si le matériau est oxydé au-delà de son état initial, une hystérésis importante apparaît au cours de la réduction ultérieure (courbes constituées de cercles pleins de la figure 4).

L'ensemble de ces résultats fait apparaître l'intervention probable de deux processus électrochimiques différents. La réduction du matériau initial ferait intervenir un processus réversible du type



Par contre l'oxydation du matériau au-delà de son état d'oxydation initial modifierait le réseau lui-même, soit par réticulation, soit par coupure de chaîne ([9]). Cette interprétation doit être rapprochée du fait bien connu que les polyanilines se dégradent en quinone par oxydation chimique.

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) P. COSTANTINI, G. BELORGEY, M. JOZEFOWICZ et R. BUVET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6421.
(2) M. JOZEFOWICZ, G. BELORGEY, L. T. YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 260, 1965 p. 6367.
(3) J. PETIT, L. T. YU, M. JOZEFOWICZ et R. BUVET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5026.
(4) G. AUSTERWEIL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, Mémoires, 248, 1948, p. 948.
(5) G. AUSTERWEIL, *Les échangeurs d'ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1955.
(6) M. F. COMBAREL, G. BELORGEY, M. JOZEFOWICZ, L. T. YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 459.
(7) F. CRISTOFINI, R. DE SURVILLE, M. JOZEFOWICZ, L. T. YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 206.
(8) R. DE SURVILLE, M. JOZEFOWICZ, L. T. YU, J. PÉRICHON et R. BUVET, *Electrochim, Acta*, 13, 1968, p. 1457.
(9) R. DE SURVILLE, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1967.

(*Laboratoire d'Énergétique électrochimique de la Faculté des Sciences, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e* et M. J. : *Faculté des Sciences de Nancy, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation des bi-indényles. Étude de la copolymérisation cationique des bi-(indényles-1.1'). Alcanes et alcènes* [1]. Note [*] de M. **Ernest Maréchal**, Mme **Ginette Zaffran**, MM. **Christian Zaffran** et **André Lepert**, présentée par M. Georges Champetier.

Les bi-(indényl-1.1') éthane, butane et butène-2 ont été copolymérisés avec l'indène. Les rapports de réactivité ont été déterminés.

Nos travaux précédents [(2), (3)] ont montré que l'on pouvait obtenir de hauts polymères à partir du bi-indényle-1.1' et que ce monomère était susceptible de se copolymériser avec l'indène [3] ainsi qu'avec le styrolène et l'α-méthyl-styrolène [4]. Par ailleurs, nous avons préparé des bi-indényl-alcanes et alcènes [5] dont l'homopolymérisation a conduit à des polymères de faibles masses molaires ou à des polymères réticulés. Nous nous proposons dans ce travail d'étudier la copolymérisation de ces monomères avec l'indène.

1. Préparation et caractéristiques des monomères. — Leur préparation a été décrite en détail dans un travail précédent [5]; elle consiste à condenser le dihalogénure d'alcane ou d'alcène correspondant avec le bromo-1 indényl-magnésium.

Les caractéristiques des produits qui ont été employés pour cette étude sont les suivants :

— Bi-(indényl-1.1')-1.2 éthane : isomère I, F 100°C; isomère II, F 66°C.

Nous rappelons que nos travaux avaient montré que l'isomère I était selon toute probabilité une forme inactive par nature et l'isomère II le racémique.

Bi-(indényl-1.1')-1.4 butane, F 80°C; Bi-(indényl-1.1')-1.4 butène-2, F 75°C.

2. Courbes de copolymérisation. — Dans tout ce qui suit le solvant utilisé est le chlorure de méthylène et l'amorceur $TiCl_4$; le temps de contact entre l'amorceur et la solution de polymérisation est de 5 mn, la température étant maintenue à — 78°C. L'indène utilisé a pour indice n_D^{25} 1,5740. [A] et [M] désignent respectivement les concentrations en amorceur et en monomère exprimées en moles par litre, R % est le rendement en copolymère soluble et x la fraction molaire de bi-(indényl-1.1') alcane ou alcène dans la solution de départ.

1° *Bi-(indényl-1.1')-1.2 éthane* :

$$[M] = 0{,}08 \quad \text{et} \quad [A] = 0{,}025.$$

Dans tous les cas le rendement est de 100 %.

a. Forme I : Figure 1, courbes A.

b. Forme II : Figure 1, courbes B.

2° *Bi-(indényl-1.1')-1.2 butane* :

$[M] = 0{,}1$ et $[A] = 0{,}0165$

(Figure 2, courbes A).

3° *Bi-(indényl-1.1')-1.4 butène-2* :

$[M] = 0{,}125$ et $[A] = 0{,}025$

(Figure 2, courbes B).

3. Détermination des rapports de réactivité : Si deux monomères M_1 et M_2 entrent en copolymérisation, et si on ne considère que l'inter-

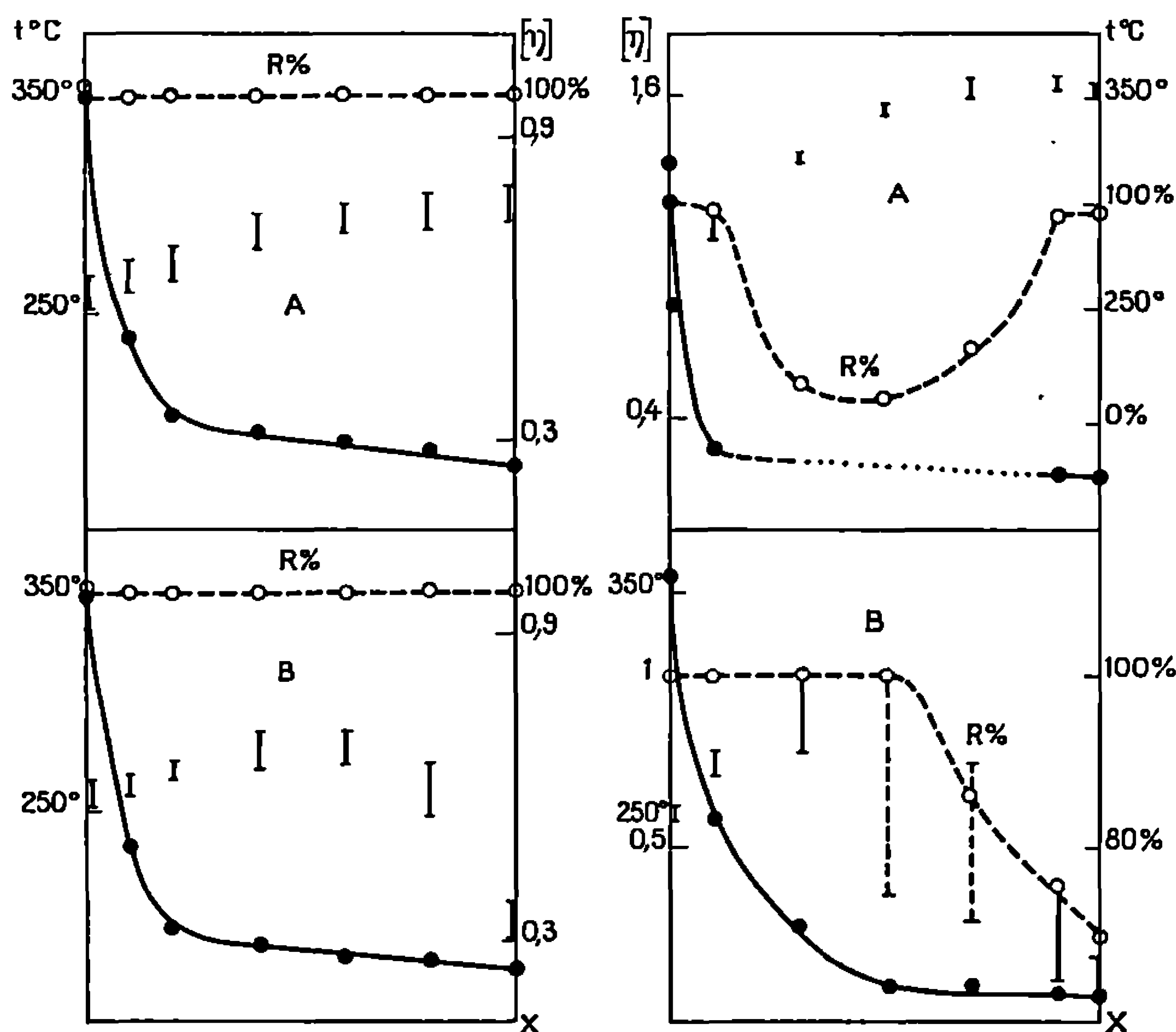


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Copolymérisation du bi-(indényl-1.1')-1.2 éthane avec l'indène.
Forme I : Courbes A; Forme II : Courbes B.
- - - et ○ rendement; ——— et ● [η].

Les traits verticaux représentent les zones de fluidification des polymères et leur longueur est proportionnelle à la largeur de la zone.

La fraction molaire x de bi-indényle est portée en abscisse.

Fig. 2.

Courbes A : Copolymérisation du bi-(indényl-1.1')-1.4 butane avec l'indène.
» B : Copolymérisation du bi-(indényl-1.1')-1.4 butène-2 avec l'indène.
— — — et ○ rendement;
——— et ● [η], la partie discontinue de la courbe correspond aux polymères insolubles.

Les traits verticaux représentent les zones de fluidification des polymères et leur longueur est proportionnelle à la largeur de la zone. Les traits discontinus caractérisent des polymères solubles qui se réticulent par chauffage.

La fraction molaire x de bi-indényle est portée en abscisse.

vention du motif terminal, on est amené à définir deux rapports de réactivité r_1 et r_2 reliés par la relation

$$(1) \qquad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 r_1 M_1 + M_2}{M_2 r_2 M_2 + M_1},$$

dans laquelle m_1, m_2, M_1, M_2, représentent respectivement les fractions des monomères M_1 et M_2 présentes à l'instant t dans le copolymère et dans le mélange des monomères.

Il existe plusieurs possibilités pour exploiter l'équation (1). Nous avons choisi celle qui consiste à déterminer m_1 et m_2 pour les fractions molaires M_1 et M_2 données et à reporter dans (1). On obtient alors une fonction linéaire en r_1 et r_2; en traçant les droites d'équation $r_2 = f(r_1)$ (obtenues pour chaque ensemble de valeurs m_1, m_2, M_1, M_2) on limite une zone polygonale qui donne à la fois la valeur de r_1 et r_2 et la précision de la mesure.

Toutes les opérations ont été faites à 0°C avec [A] = 0,02 et [M] = 0,1. Les spectres infrarouges du polymère et des poly-(bi-indényl-1.1') éthane et butane étant superposables nous avons dû remplacer l'indène par du deutério-indène préparé par action de l'eau lourde sur l'indényl-1 lithium (n_D^{25} 1,5730). L'étude du spectre de résonance magnétique nucléaire du deutério-indène ainsi préparé a montré qu'il était totalement deutérié en 1.

Les résultats sont donnés par le tableau ci-dessous dans lequel l'indice 1 se rapporte toujours au bi-indényle.

TABLEAU.

Monomère.	r_1.	r_2.
Bi-(indényl-1.1')-1.2 éthane (I)....	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Bi-(indényl-1.1')-1.2 éthane (II)...	0,40 ± 0,05	0,60 ± 0,05
Bi-(indényl-1.1')-1.4 butane.......	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Bi-(indényl-1.1')-1.4 butène 2.....	0,75 ± 0,05	0,2 ± 0,05

4. CONCLUSION. — Comme nous l'avions observé lors de l'homopolymérisation ([5]) les viscosités intrinsèques sont plus élevées lorsque l'on copolymérise la forme I du bi-(indényl-1.1') éthane que la forme II. De plus, les températures de fluidification vont en diminuant quand la proportion de bi-(indényl-1.1') éthane (forme II) augmente dans le mélange de départ, alors qu'avec la forme I elle va en augmentant. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle avec la forme I nous avions affaire au composé inactif par nature, et avec la forme II au racémique.

Avec le bi-(indényl-1.1') butane le rendement total en copolymère est de 100 %, mais très rapidement la plus grande partie en devient insoluble. Il est à noter que c'est pour un mélange de départ équimoléculaire que la fraction de polymère soluble est la plus faible.

Enfin, avec le bi-(indényl-1.1')-1.4 butène-2 les copolymères sont totalement solubles aussitôt leur précipitation. Cependant, lorsque le taux

de bi-(indényl-1.1)-1.4 butène-2 est compris entre 45 et 75 %, les copolymères ne fondent pas : après un léger ramollissement ils se solidifient et se décomposent. De plus, ces copolymères ont tendance une fois séchés, à devenir insolubles, par une sorte de post-réticulation.

Dans tous les cas, les résultats obtenus confirment la nette diminution de réactivité de l'indène lorsqu'il est substitué en 1. On peut s'étonner de ce que r_1 et r_2 sont inférieurs à 1 ; mais nous avons trouvé dans la littérature plusieurs exemples où, lorsqu'un des deux comonomères est un diène à doubles liaisons indépendantes r_1 et r_2 sont inférieurs à l'unité. Cela vient sans doute de ce que si la réactivité de chaque double liaison est inférieure à celle de l'indène, le fait qu'il y en ait deux multiplie par deux la probabilité pour chaque molécule d'être attaquée par un carbocation.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) Voir *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1071, 1075, 3467 et 1967, p. 2954; *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 447.

(2) E. Maréchal, J. J. Basselier et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1740.

(3) E. Maréchal et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1071.

(4) E. Maréchal, C. Bit et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3487.

(5) E. Maréchal et A. Lepert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2994.

(*Institut National Supérieur de Chimie industrielle, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réduction de l'ion métatungstique jusqu'au stade à six électrons.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Jean-Paul Launay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Afin de préciser des travaux antérieurs, la réduction de l'ion métatungstique est abordée par polarographie. Polarographie à variation linéaire de potentiel et électrolyse à potentiel contrôlé. Les premières étapes sont réversibles. Les dérivés correspondant aux stades à 1 et 3 électrons par mole (notés respectivement I et III) sont décrits pour la première fois.

1. Réduction polarographique. — Les polarogrammes sont réalisés en milieu tamponné (concentration : 0,1 M), de pH 0 à 9, la force ionique étant assurée par NaCl 1 M. Les concentrations en métatungstate sont données en moles par litre.

De pH 0 à 4 on observe quatre vagues de réduction, notées A, B, C et D (*fig.* 1). L'ensemble A + B + C avait été attribué à la réduction $W_{VI} \rightarrow W_{V}$, soit 12 e^- par mole, par comparaison entre les vagues du métatungstate et de W_{VI} dans HCl 8 N [1]. Nous avons préféré calculer les nombres d'électrons échangés au niveau de chaque vague en nous basant sur la hauteur de la vague A qui correspond à la formation du dérivé II [2], après avoir vérifié que le courant au palier de A est bien un courant de diffusion. Dans ces conditions :

a. De pH 2 à 4, la somme A + B représente l'échange de $2 + 2 = 4\,e^-$ et A + B + C l'échange de $2 + 2 + 10 = 14\,e^-$.

b. En milieu plus acide (HCl 1 N), A est inchangée mais B augmente légèrement de hauteur tout en conservant les caractéristiques d'une vague de diffusion, à la précision des mesures près, ce qui est probablement dû à un faible caractère cinétique, résultant d'une dismutation rapide du dérivé IV qui, en effet, n'a jamais pu être obtenu jusqu'ici.

Dans HCl N également, la vague C présente une déformation (*fig.* 1, courbe en pointillé) au niveau de laquelle les courbes I — *t* sont anormales; cette anomalie, qui disparaît aux faibles concentrations (4.10^{-5}) peut donc être reliée à un phénomène d'adsorption.

c. Aux pH > 4, A se dédouble en deux vagues de 1 e^- chacune, A_1 et A_2, comme l'indique le diagramme $E_{1/2} = f$(pH) (*fig.* 2), ce qui laisse prévoir la possibilité d'obtenir un dérivé à 1 e^- [3].

2. Polarographie a variation linéaire de potentiel. — L'utilisation d'un balayage triangulaire permet de constater que A et B sont réversibles alors que C ne l'est pas.

A pH 3,5, on observe une anomalie affectant le pic A : celui-ci est pointu et plus grand que le pic B. Sa hauteur croît plus vite que $v^{1/2}$ (v étant la vitesse de variation du potentiel) et n'est pas proportionnelle

à la concentration (*fig.* 3). Il s'agit vraisemblablement d'un phénomène d'adsorption de la forme oxydée du dépolarisant : le courant supplémentaire au niveau de A est dû à la réduction de l'excès de dépolarisant présent sur l'électrode avant le balayage ([4]).

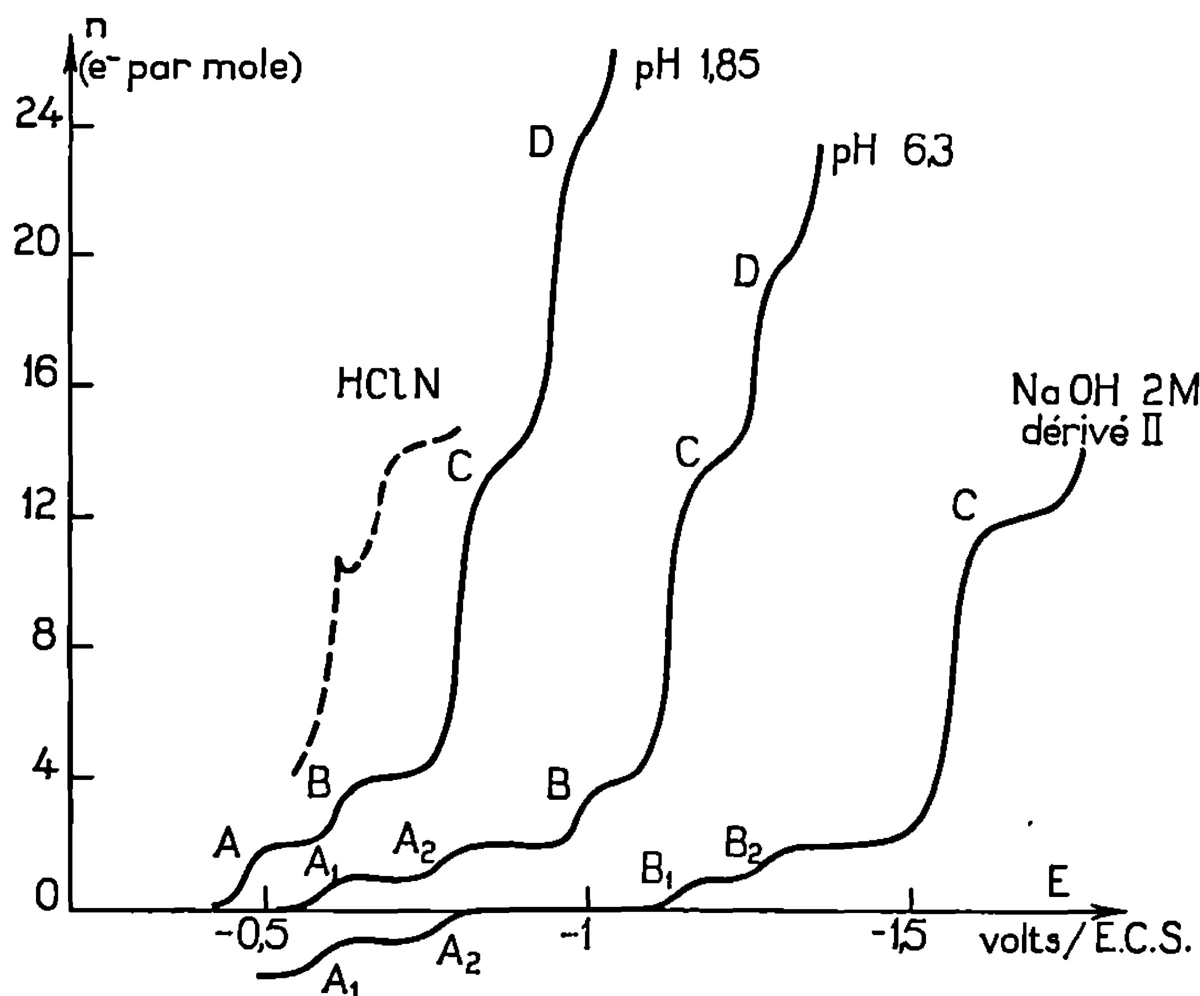


Fig. 1.

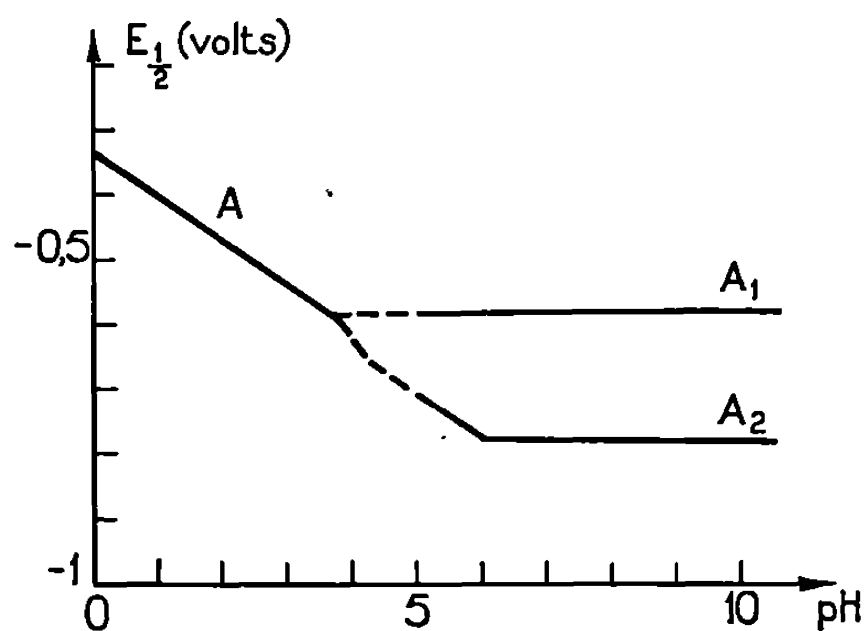


Fig. 2.

Lorsque A est dédoublée, comme c'est le cas à pH 7,3, c'est la première composante A_1 qui se trouve affectée par ce phénomène.

3. Dérivé a 1 e^-. — On peut l'obtenir à pH 8 par réduction électrolytique à — 0,7 V/E. C. S. et à la concentration 10^{-3} ou 10^{-4} mole/l. Les courbes donnant la densité optique et le potentiel Redox de la solution en fonction du degré de réduction *n* présentent un point d'équivalence net pour $n = 1$. La solution est alors bleue, le maximum d'absorption se situant à 690 mµ (*fig.* 4).

Le polarogramme du dérivé I est analogue à celui du métatungstate non réduit mais dans lequel la vague A_1 est passée anodique.

Aux pH > 10, il se dismute en dérivé II et en métatungstate, décomposé dans ces conditions en WO_4^{--}.

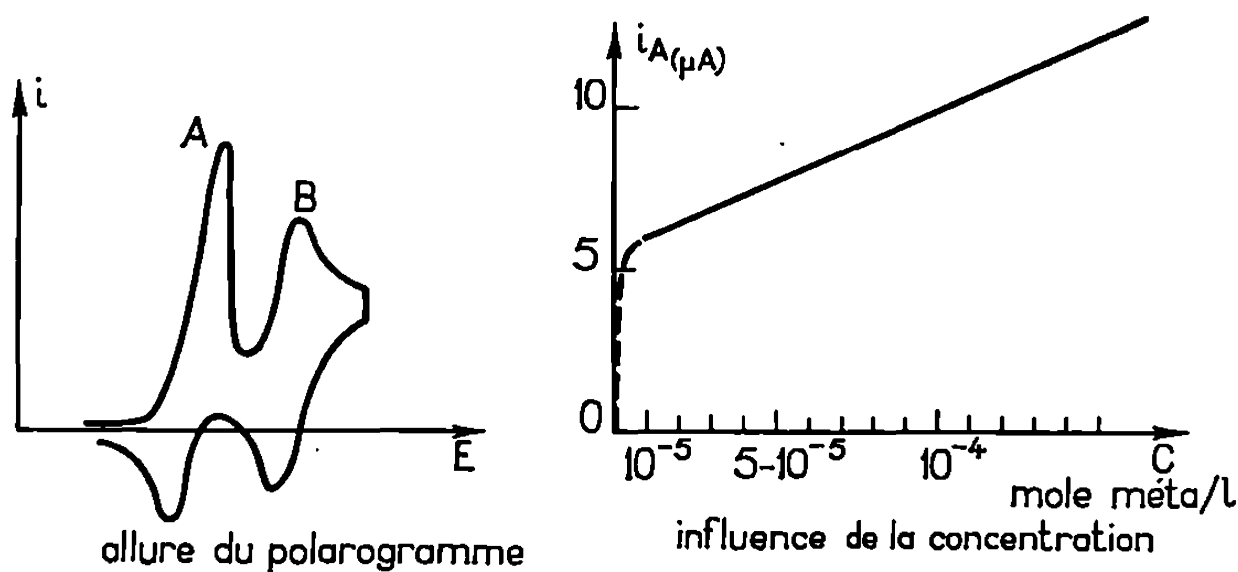


Fig. 3.

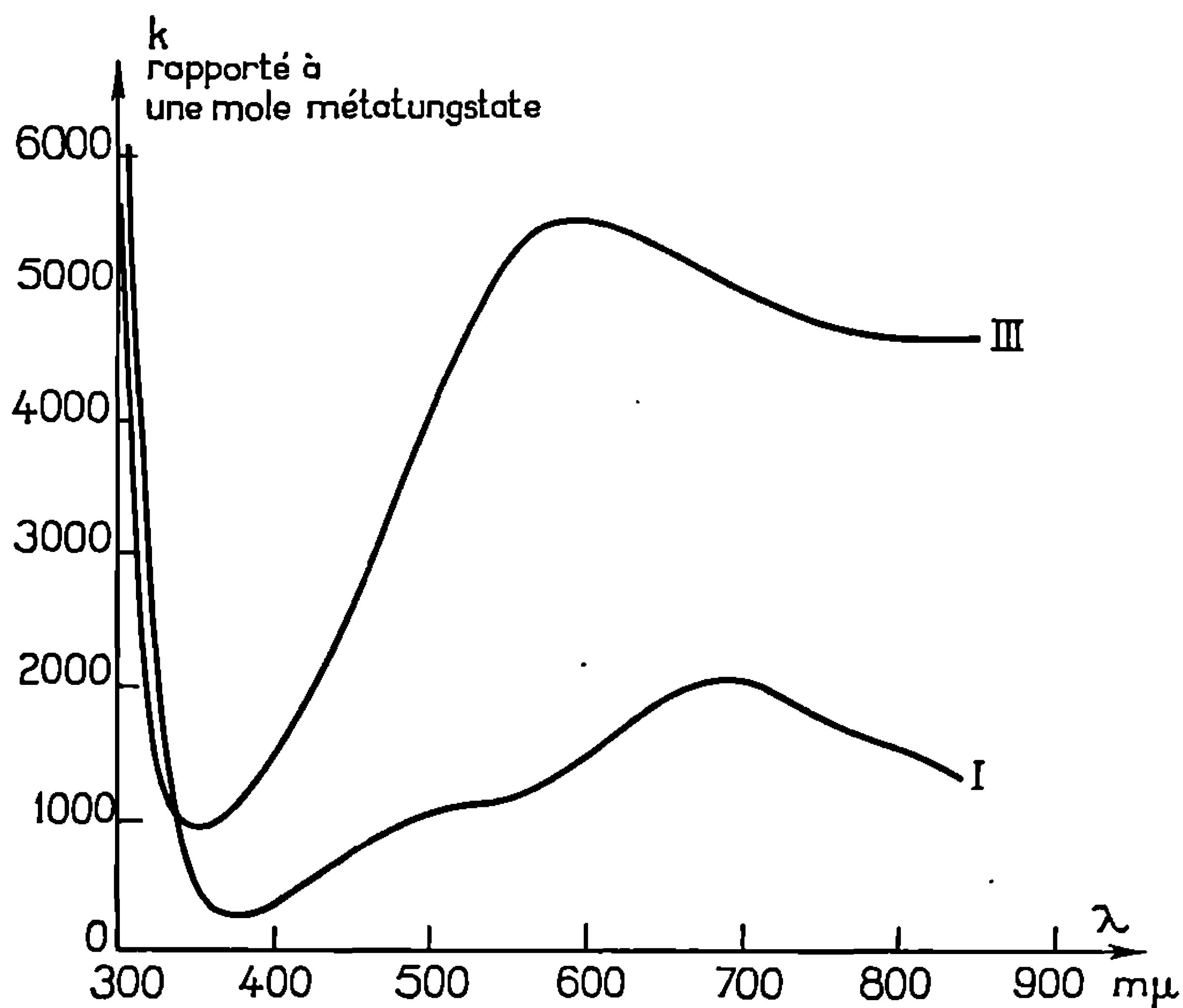


Fig. 4.

Aux pH < 4,5, il se dismute en métatungstate et dérivé II.

4. Réduction en milieu alcalin. Dérivé a $3e^-$. — Le métatungstate non réduit est détruit à pH > 10, mais son dérivé II est stable jusque dans la soude 2 M. La vague B se dédouble alors en deux vagues de 1 e^- chacune (*fig.* 1).

En opérant à $2,5.10^{-4}$, concentration suffisamment faible pour éviter la précipitation d'un sel de sodium, on aboutit au dérivé à 3 e^- qui se manifeste par une cassure sur la courbe densité optique $= f(n)$. Le dérivé IV n'est pas obtenu.

Le spectre de III présente une bande à 580 mμ (*fig.* 4). Son polarogramme est analogue à celui de II mais la vague B_1 est passée anodique.

5. Dérivé a six électrons. — D'après C. Tourné ([2]), ce dérivé n'apparaît pas en solution diluée. Ce résultat anormal (la réduction ne modifiant pas le degré de condensation) pourrait être dû à l'emploi d'une méthode à intensité contrôlée. En effet, nos expériences montrent qu'on peut l'obtenir dans HCl N à la concentration 5.10^{-4}, en imposant le potentiel du palier de la vague B, soit méta $+ 4e^- \rightarrow$ IV. Le dérivé à $4e^-$ n'étant pas stable se dismute en faisant apparaître VI; effectivement la courbe densité optique $= f(n)$ présente une cassure nette pour $n = 6$.

L'étude particulière des composés plus réduits est en cours.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) C. Tourne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 9, 1967, p. 3196.
(2) C. Tourne, *Ibid.*; p. 3199.
(3) M. T. Pope et G. M. Varga, *Inorganic Chemistry*, n° 5, 1966, p. 1249.
(4) R. H. Wopschall et I. Shain, *Analytical Chemistry*, 39, 1967, p. 1514.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire de la phényl-3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de MM. **Christian Courseille, Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

Les agents thérapeutiques classiques ayant une activité antagoniste de celles des vitamines K naturelles répondent à deux types de structures moléculaires :

— Structures symétriques obtenues par un véritable doublement de la molécule de la vitamine. L'exemple le plus notable est le dicoumarol dont l'analyse radiocristallographique a été publiée récemment ([1]).

— Structures obtenues par « dégradation » des molécules précédentes. Cette dégradation peut porter à la fois sur les fonctions chimiques (hydroxyle, quinone) et la géométrie de l'une des deux parties de la molécule; elle devra néanmoins conserver un cycle résonnant.

Si l'on se réfère au mécanisme d'action des vitamines et antivitamines K proposé récemment ([2]), la qualité d'antagoniste est liée conjointement à une structure moléculaire minimale et à la présence d'axes de fixation spécifiques. L'analyse de la structure cristalline de la phénylnaphtoquinone, composé à action antivitamine K, s'inscrit dans le cadre très général de cette étude des relations molécule active-récepteur biologique.

Le composé a été préparé en oxydant le phényl-3 naphtalène par l'acide chromique en solution acétique; il cristallise par lente évaporation d'une solution d'éther sulfurique en aiguilles rougeâtres de symétrie orthorhombique.

Les paramètres cristallins sont les suivants :

$a = 23{,}89 \pm 0{,}01$ Å; $b = 13{,}02 \pm 0{,}01$ Å; $c = 7{,}44 \pm 0{,}01$ Å; $V = 2\,316$ Å^3.

Densité calculée : 1,34.

Nombre de molécules par maille : 8.

Groupe de symétrie : P *bca*.

Les paramètres atomiques correspondant à un facteur de reliabilité de 0,15 sont les suivants (*voir tableau*).

Une analyse plus complète de la structure sera publiée ultérieurement et nous ne rapportons ci-dessous que les principales caractéristiques.

Les deux types d'arrangement de molécules cycliques dans le cristal sont présents simultanément :

— Empilement des cycles phényles substitués qui se répartisssent dans des plans perpendiculaires; cet arrangement rappelle celui des molécules de benzène cristallisé.

— Recouvrement des noyaux naphtoquinoniques qui se répartissent dans des plans presque parallèles distants de 3,5 Å environ. Il faut remarquer que le mode de superposition diffère de celui observé habituellement dans les composés du type naphtoquinone : le recouvrement cycle phényle-

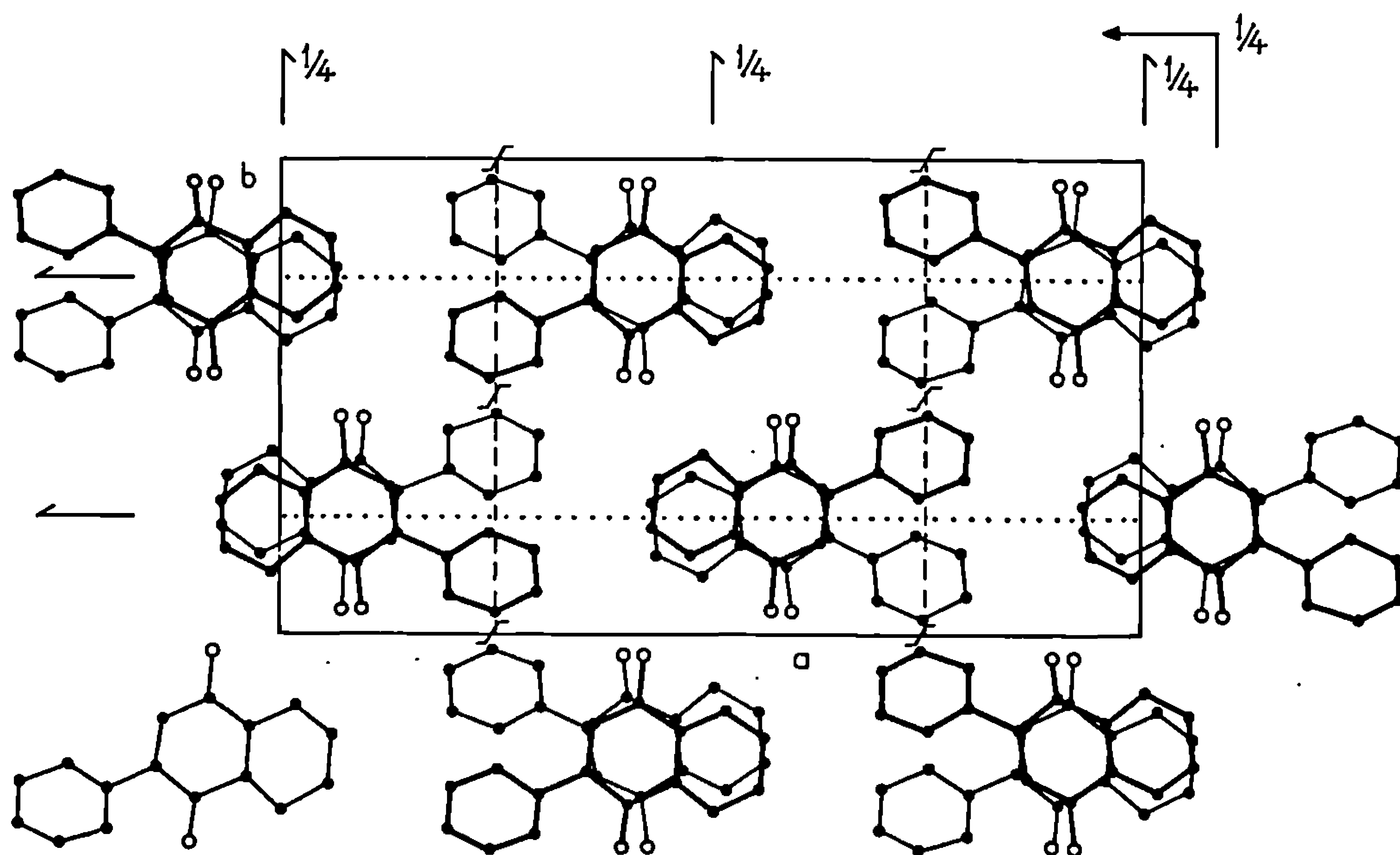


Fig. 1. — Projection (001) de la structure.

cycle oxygéné est peu important, les noyaux superposés se déduisent l'un de l'autre par un plan de glissement et non plus une translation ou une inversion. Il s'ensuit que les plans moléculaires et liaisons atomiques ne sont pas rigoureusement parallèles (6° d'écart angulaire).

TABLEAU.

	x.	y.	z.	Bi (Å²).
C (1)........	0,077	0,354	0,057	2,6
C (2)........	0,131	0,307	0,004	2,5
C (3)........	0,139	0,204	0,010	2,6
C (4)........	0,092	0,139	0,068	2,5
C (5)........	—0,007	0,129	0,161	2,8
C (6)........	—0,059	0,168	0,214	3,2
C (7)........	—0,063	0,276	0,213	3,3
C (8)........	—0,019	0,336	0,161	3,2
C (9)........	0,031	0,290	0,112	2,1
C (10).......	0,037	0,186	0,115	2,1
C (11).......	0,194	0,158	—0,035	1,9
C (12).......	0,242	0,209	0,026	3,2
C (13).......	0,296	0,171	—0,022	3,6
C (14).......	0,299	0,081	—0,120	3,3
C (15).......	0,253	0,034	—0,168	3,9
C (16).......	0,199	0,072	—0,134	2,8
O (1)........	0,075	0,453	0,064	3,9
O (4)........	0,099	0,045	0,088	3,7

La conformation moléculaire n'est pas plane :

— Le cycle phényle et le noyau naphtoquinonique font un angle de 41°, valeur attendue correspondant à la distance minimale entre atomes d'hydrogène et d'oxygène non liés [H (16) et O (4)].

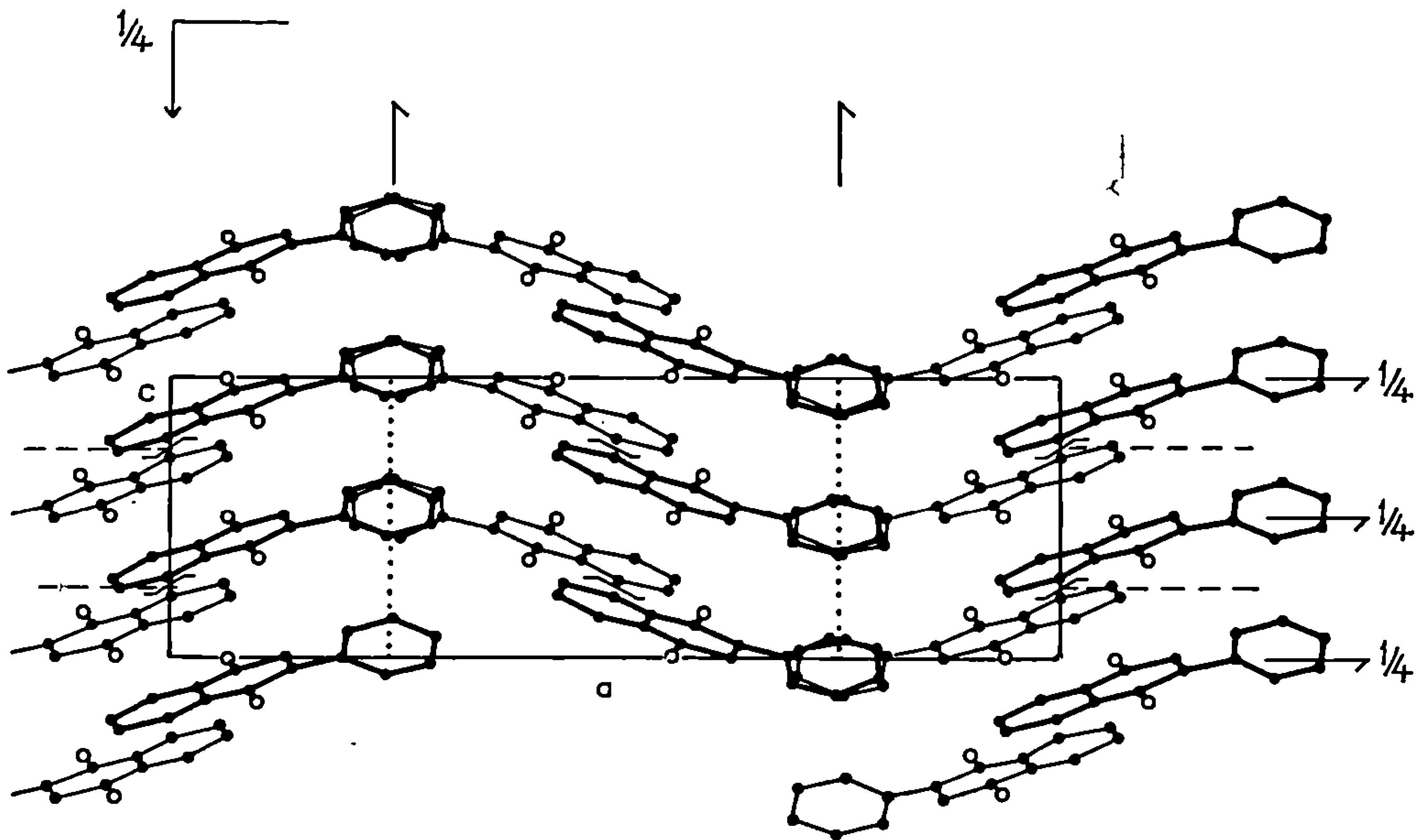


Fig. 2. — Projection (010) de la structure.

— Les atomes d'oxygène s'écartent considérablement du plan carboné conférant ainsi à l'enchaînement quinonique une forme « bateau »; cette déformation, que l'on retrouve dans le composé très voisin qu'est la dinaphtoquinone-2.2′ ([3]), pourrait être rattachée à une configuration électronique intermédiaire entre les hybridations sp^2 et sp^3 des atomes de carbone.

(*) Séance du 17 mars 1969.

([1]) G. Bravic, J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1790.
([2]) J. Gaultier, R. Gay et C. Hauw, *Revue de Chimie thérapeutique* (sous presse).
([3]) H. L. Ammon, M. Sundaralingam et J. M. Stewart, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 336.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie,*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la germination du nitrite de sodium sur la surface des monocristaux de nitrate de sodium.* Note (*) de MM. **Jaime Retuert Sergio Miranda**, et **Jaime Cases-Casanova** (¹), présentée par M. Georges Champetier.

Nous avions prévu l'existence (²), l'apparition et la croissance, des germes de nitrite de sodium lors de la thermolyse du nitrate de sodium. Cette prévision s'est avérée. Voici des microphotographies de ces germes et leur évolution dans le temps et dans diverses conditions.

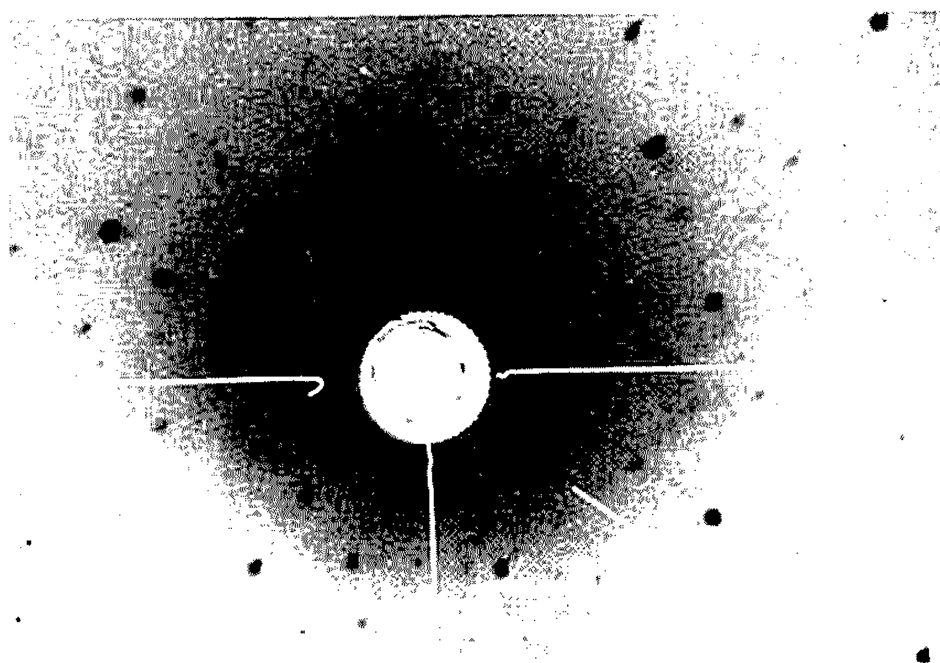


Fig. 1. — Diagramme de diffraction de Laue, d'un monocristal de $NaNO_3$.

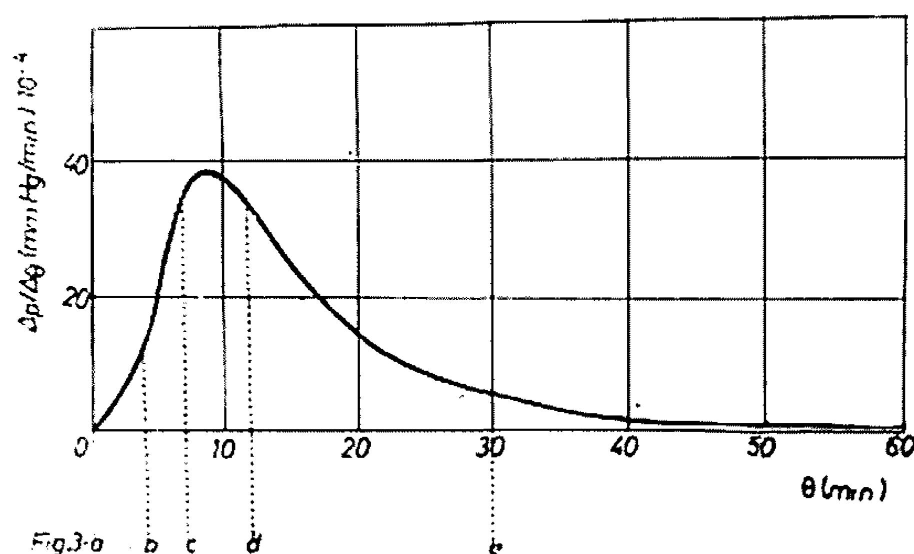


Fig. 2. — Isotherme 260°C.

Nous avons trouvé (²), il y a quelque temps, que la cinétique de la thermolyse du nitrate de sodium en phase solide suivait une loi exponentielle. Cette loi étant déduite d'accord à un processus hypothétique d'apparition des germes et croissance avec interférence de croissance entre les germes, il nous a semblé intéressant de vérifier optiquement l'existence ou non de ces germes et leur comportement.

Nous nous sommes donc attachés à obtenir des monocristaux de nitrate de sodium. Nous avons ainsi éprouvé plusieurs échecs au cours de notre effort car toutes les méthodes faisant usage d'une solution saturée se

sont montré non convenables. Nous avons alors recouru à la méthode de la zone fondue en atmosphère d'oxygène : nous avons réussi à obtenir des monocristaux de 3 à 10 cm de longueur et 1 cm de diamètre. Nous les avons polis sur de la peau de chamois mouillée avec de la glycérine anhydre avec 5 % d'eau.

La figure 1 montre le diagramme de Laue obtenu d'un de ces monocristaux; on y voit la symétrie qui assure la présence d'une phase cristalline unique.

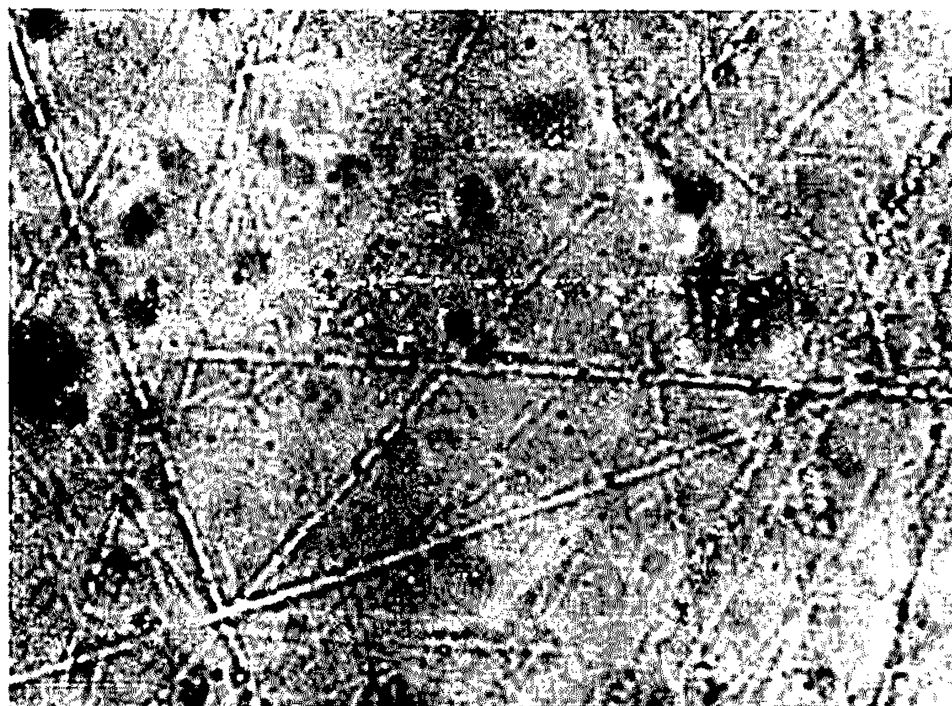


Fig. 3 *a*. — Monocristal poli.
(Les rayures sont dues à notre technique de polissage pas encore au point.)

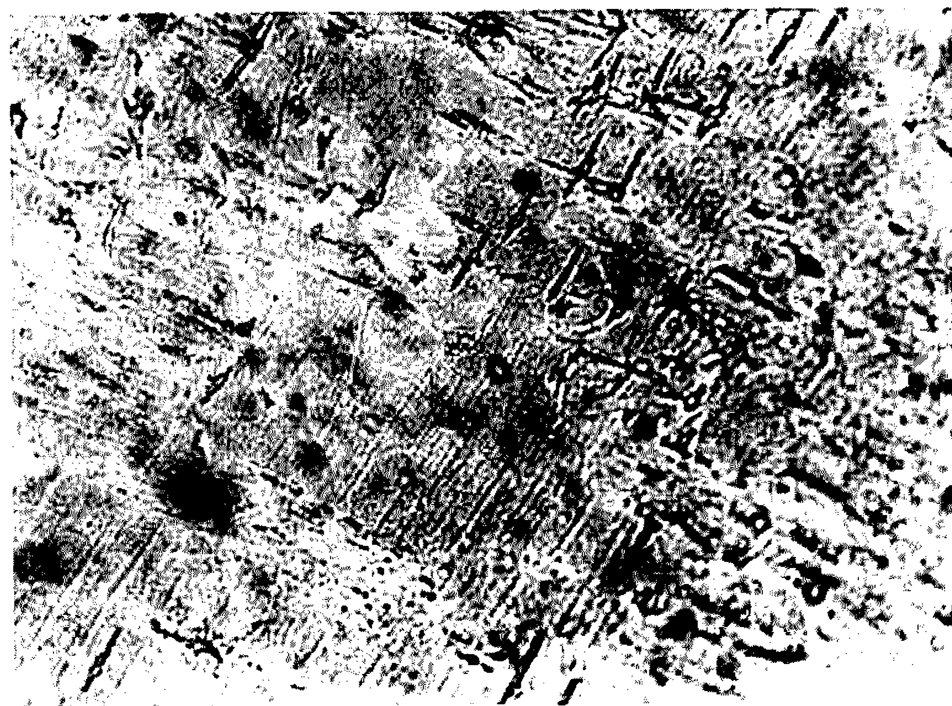


Fig. 3 *b*. — Monocristal avec 3 mn à 260°C.

Ces monocristaux ont été soumis aux mêmes conditions de chauffage déjà décrites [2]. Nous présentons ici le diagramme de la figure 2 tiré de notre travail [3], qui montre la variation de vitesse de réaction en fonction du temps à 260°C et, sur laquelle nous signalons les temps auxquels nous avons fait les expériences dont les microphotographies ci-jointes ont été tirées, une fois hors du four. Cette série de microphotographies recoupe les résultats (*fig.* 2) que nous avons obtenus en mesurant l'évolution de la pression. Par ordre, elles sont :

Figure 3*a* : monocristal poli, avant chauffage;

Figure 3 *b* : germes sur monocristal porté 3 mn à 260°C ;
Figure 4 *a* : 6 mn à 260°C ;
Figure 4 *b* : 12 mn à 260°C ;
Figure 5 : *a* : 30 mn à 260°C.



Fig. 4 *a*. — Monocristal avec 6 mn à 260°C.



Fig. 4 *b*. — Monocristal avec 12 mn à 260°C.

Le dégagement d'oxygène, en accord avec la réaction



$$NaNO_3 \rightleftharpoons NaNO_2 + 1/2\,O_2$$

est assez important en 5 mn ; c'est bien démontré par l'apparition des germes, ces germes croissent au fur et à mesure que le temps passe ; quand ils ont recouvert la surface du monocristal, le dégagement d'oxygène devient presque nul. Nous pensons étudier de nouveau la cinétique de cette thermolyse sur des monocristaux.

Ce travail révèle encore un autre fait, remarquable à notre avis. Si le dernier monocristal, pratiquement recouvert d'une couche de germes, est laissé pendant 24 h à l'atmosphère de la chambre du microscope, on voit apparaître des sortes de pyramides qui semblent des octaèdres vus d'un sommet, tels qu'on le voit sur la figure 5 *b*. On peut suivre au microscope

les mouvements des germes tels que ceux de la figure 5 *a*. On y voit apparaître en surface des lacunes où les germes disparaissent; nous pensons à une dissolution, car ces lacunes de même que les germes prennent mouvement : les germes pour disparaître et les lacunes pour s'unir les unes

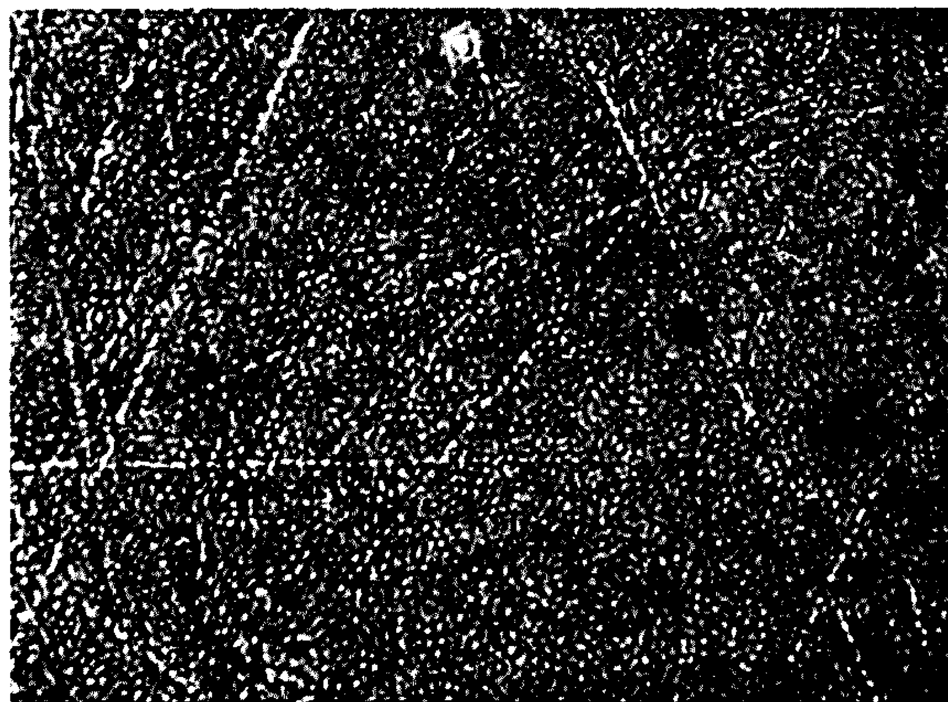


Fig. 5 *a*. — Monocristal avec 30 mn à 260°C.
(Correspond au même monocristal signalé dans la figure 3 *a*.)

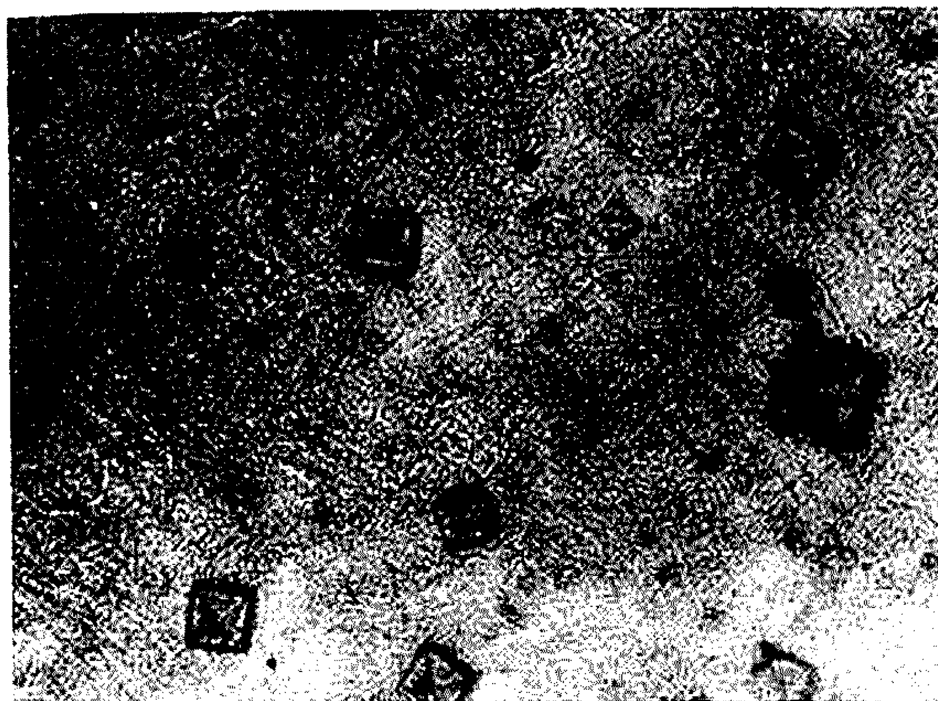


Fig. 5 *b*. — Évolution des germes avec de l'eau atmosphérique.

avec les autres. Finalement ces sortes de pyramides apparaissent. Autour de ces pyramides on peut déceler un creux, d'où nous pensons que la dissolution des germes arrive à former une solution saturée du nitrate et du nitrite, qui finit par se stabiliser en les pyramides pouvant très bien être un hydrate mixte nitrate-nitrite. L'analyse spectrophotométrique ne donne que du nitrate et du nitrite, ce qui s'accorde avec nos résultats déjà signalés ([2]).

(*) Séance du 24 mars 1969.

([1]) Laboratorio de Química Inorgánica y del Salitre. Departamento de Química. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile.

([2]) S. Miranda et J. Cases, *Rev. Chim. Min.*, 1, 1964, p. 69-90.

(*Faculté des Sciences physiques et mathématiques, Département de Chimie*, Tupper 2069, Casilla 2777, *Santiago, Chili*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation, caractérisation structurale et dégradation thermique de l'amidozincate de rubidium* $Rb_2Zn(NH_2)_4$. Note (*) de Mlle LOUISETTE BRISSEAU et M. JEAN ROUXEL, présentée par M. Georges Champetier.

L'amidozincate de rubidium $Rb_2Zn(NH_2)_4$ est obtenu par réaction à la température ordinaire, en tube scellé, entre le zinc et une solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide. L'obtention de monocristaux a permis de caractériser un réseau orthorhombique; les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 6{,}98 \pm 0{,}01$ Å, $b = 7{,}79 \pm 0{,}01$ Å, $c = 26{,}44 \pm 0{,}02$ Å. Il y a huit motifs $Rb_2Zn(NH_2)_4$ par maille élémentaire et le groupe d'espace est D_{2h}^{9}. La dégradation thermique mène tour à tour à un imido-amidozincate et au nitrure de zinc.

Les solutions de rubidium dans l'ammoniac liquide attaquent le zinc métallique. A — 40°C, en cryostat, l'interaction est très lente. Par contre, en tubes scellés, à la température ordinaire, on peut observer, en quelques jours, la formation de petits cristaux translucides sur les grenailles métalliques. Au bout de 6 jours les cristaux, en forme de bâtonnets, atteignent plusieurs millimètres de longueur : après ouverture des tubes, élimination par filtration de la solution limpide contenant un excès d'amidure de rubidium, ils sont détachés à la pince et soumis à l'analyse chimique.

Les résultats des dosages indiqués ci-dessous sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées pour une formule $Rb_2Zn(NH_2)_4$:

	Rb.	Zn.	N.
% trouvé................	55,91	20,95	18,13
% théorique..............	56,92	21,76	18,65

Les deux formules équivalentes $Rb_2Zn(NH_2)_4$ et $Zn(NHRb)_2$, $2\,NH_3$ sont cependant également possibles. Afin de préciser la nature des groupements azotés, nous avons effectué les spectres d'absorption infrarouge sur des suspensions dans le fluorolube entre 4 000 et 1 300 cm^{-1} et dans le nujol entre 1 800 et 200 cm^{-1} ([1]).

Aucune bande attribuable, soit à l'ammoniac, soit au groupement imine ne se manifeste. On reconnaît par contre les vibrations de valence et de déformation du groupement $-NH_2$, dont l'identification est désormais aisée dans ce type de dérivés, par analogie avec les travaux antérieurs portant sur les amidoaluminates ([2]). Il est d'ailleurs nécessaire, comme dans le cas des amidoaluminates, de distinguer entre deux types de groupements $-NH_2$, ce qui suggère que dans la structure, ils ne sont pas tous soumis à des sollicitations équivalentes.

Nous observons ainsi deux bandes situées à 3 267 et 3 213 cm^{-1} que nous attribuons respectivement aux vibrations de valence antisymétrique, ν_a, et symétrique, ν_s, d'un premier type de groupement $-NH_2$. Une troisième bande à 3 327 cm^{-1} doit être considérée comme due à une vibration ν_a d'un second type de groupement $-NH_2$, la vibration ν_s

TABLEAU I.

d_{mes} (Å).	d_{calc} (Å).	h	k	l.	I.
7,48...	7,47	0	1	1	f
6,17...	6,17	1	0	2	F
5,83...	5,83	0	1	3	F
5,09...	5,10	1	1	1	F
4,79...	4,79	1	0	4	F
4,47...	4,47	1	1	3	m
4,37...	4,37	0	1	5	F
3,73...	3,73	0	2	2	f
3,49...	3,49	2	0	0	F
3,37...	3,39	0	1	7	F
	3,37	2	0	2	
3,30...	3,30	0	0	8	TF
	3,29	1	2	2	
3,025...	3,024	1	2	4	F
2,990...	2,987	1	0	8	m
	2,995	2	1	3	
2,917...	2,918	0	2	6	TF
2,735...	2,736	2	0	6	F
	2,728	2	1	5	
2,690...	2,692	1	2	6	F
2,599...	2,599	2	2	0	F
2,555...	2,557	1	1	9	tf
2,469...	2,472	1	0	10	m
2,424...	2,419	2	2	4	f
2,395...	2,399	2	0	8	m
2,343...	2,345	1	3	3	tf
2,286...	2,291	3	0	2	m
2,238...	2,238	2	2	6	f
2,192...	2,194	3	0	4	m
2,145...	2,141	2	2	7	f
2,092...	2,101	1	0	12	F
	2,087	1	2	10	
2,044...	2,045	1	3	7	m
	2,043	2	2	8	
1,950...	1,948	0	4	0	m
	1,948	3	2	3	
1,910...	1,919	3	1	7	F
	1,912	3	2	4	
1,853...	1,853	2	2	10	m
1,811...	1,812	2	1	12	ttf
1,775...	1,775	3	1	9	ttf
1,746...	1,746	3	0	10	f
	1,745	4	0	0	
1,727...	1,729	4	0	2	f
	1,726	1	4	6	
1,700...	1,700	2	4	0	m
	1,699	4	1	1	
1,679...	1,680	2	2	12	m
	1,677	0	4	8	
1,635...	1,634	3	1	11	f
1,620...	1,620	4	1	5	tf
	1,622	4	0	6	
1,607...	1,600	3	0	12	tf
1,588...	1,588	4	1	6	f
1,532...	1,534	0	5	3	tf
	1,528	2	2	14	
1,516...	1,513	4	1	8	tf
1,500...	1,498	1	5	3	tf
1,486...	1,486	1	2	16	f
1,464...	1,461	1	5	5	f
1,437...	1,437	1	5	6	f
	1,437	3	4	5	
1,412...	1,414	1	2	17	tf
	1,414	4	3	4	
1,401...	1,404	2	5	3	tf
1,386...	1,388	2	4	11	tf
1,370...	1,372	3	2	14	tf
	1,372	5	1	1	
1,365...	1,365	5	0	4	tf
1,352...	1,353	2	0	18	tf
	1,352	4	3	7	
1,305...	1,304	2	4	13	f
1,294...	1,291	5	1	7	tf
1,278...	1,280	2	5	9	tf
	1,281	4	0	14	

correspondante donnant cette fois une bande d'absorption confondue, à 3 267 cm^{-1}, avec celle correspondant à la vibration ν_a des groupements du premier type. Dans les deux cas, la différence $\nu_a - \nu_s$ (respectivement 54 et 60 cm^{-1}) est tout à fait comparable à celle observée dans le cas des amidoaluminates. Dans la région de 2 000 à 200 cm^{-1} se manifeste à 1 558 cm^{-1} une bande dont l'attribution est immédiate à la vibration de cisaillement $\delta(NH_2)$; une autre bande à 385 cm^{-1} peut être attribuée à une déformation par balancement notée $\rho(NH_2)$. Enfin une bande à 544 cm^{-1} doit logiquement être attribuée à une vibration $\nu(Zn-N)$.

Cette étude du spectre infrarouge établit sans ambiguïté la seule présence de groupements $—NH_2$: le dérivé obtenu est un tétraamidozincate et doit être formulé $Rb_2Zn(NH_2)_4$.

L'étude radiocristallographique réalisée à partir de diagrammes de Laüe, Bragg et Weissenberg permet de caractériser un réseau orthorhombique dont les paramètres, après affinage par indexation des spectres de poudre (tableau I), valent : $a = 6{,}98 \pm 0{,}01$ Å, $b = 7{,}79 \pm 0{,}01$ Å, $c = 26{,}44 \pm 0{,}02$ Å.

Les conditions d'existence observées sur les différentes taches sont celles du groupe d'espace D_{2h}^6 (les taches $h\,0\,l$ n'apparaissent que pour $l = 2n$, $hk\,0$ pour $h + k = 2n$, $0\,k\,l$ pour $k + l = 2n$, $0\,0\,l$ pour $l = 2n$, $0\,k\,0$ pour $k = 2n$ et $h\,0\,0$ pour $h = 2n$). La densité, mesurée selon une méthode basée sur la poussée hydrostatique ([3]), $d = 2{,}75$, implique la présence de huit motifs $Rb_2Zn(NH_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 2{,}78$).

TABLEAU II.

d_{mes} (Å).	I.	d_{mes} (Å).	I.
8,05	F	2,612	m
7,51	f	2,460	m
6,08	tf	2,350	m
4,32	tf	2,220	f
4,00	m	2,117	f
3,78	f	2,046	f
3,67	f	1,941	f
3,55	m	1,904	f
3,39	tf	1,864	tf
3,28	m	1,789	tf
3,19	f	1,724	tf
3,060	m	1,705	f
2,980	m	1,673	tf
2,909	m	1,645	f
2,798	F	1,627	tf
2,726	f	1,570	f
2,672	m	1,545	f

Chauffé sous vide $Rb_2Zn(NH_2)_4$ mène, à 130°C, par perte d'une mole d'ammoniac à un imido amidozincate $Rb_2Zn(NH_2)_2(NH)$ obtenu cristallisé (tableau II). Ce dérivé se décompose à son tour au-delà de 300°C : le résidu de dégradation est constitué uniquement par du nitrure de zinc, le rubidium se dépose en miroir sur le tube réactionnel, il n'y a pas formation d'un nitrure double de zinc et de rubidium.

(*) Séance du 31 mars 1969.

([1]) Travaux effectués sous la direction de A. Novak (Laboratoire de Chimie physique du C. N. R. S., 94-Thiais).

([2]) R. Brec, A. Novak et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1967, p. 2432.

([3]) P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel, Brevet C. N. R. S., 1965.

([4]) P. Palvadeau et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1605.

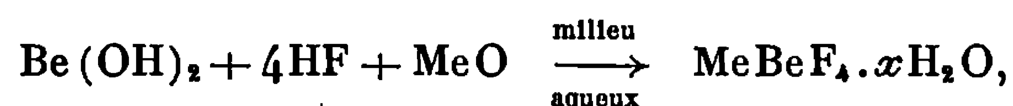
(Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, B. P. n° 1044, 44-Nantes, Loire-Atlantique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés cristallographiques et thermolyse des fluorobéryllates simples hydratés :* $CuBeF_4.5H_2O$, $NiBeF_4.6H_2O$ *et* $ZnBeF_4.6H_2O$. *Comparaison avec les sulfates correspondants.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Tedenac**, **William Granier**, **Alain Norbert** et **Louis Cot**, transmise par M. Georges Champetier.

Les valeurs précises des paramètres des trois sels hydratés sont données. La thermolyse de $CuBeF_4.5H_2O$ donne l'hydroxyfluorobéryllate de cuivre $CuBeF_3OH$; tandis que celles de $MeBeF_4.6H_2O$ (avec Me = Ni ou Zn) conduisent au mélange des deux fluorures ($BeF_2 + MeF_2$) sans formation de composé intermédiaire. Les résultats structuraux sont en bon accord avec ceux de la thermogravimétrie.

En 1932, Ray [1] signale la formation d'une série de fluorobéryllates hydratés de métaux de transition. Ces sels sont restés ignorés depuis. Seul un travail parallèle au nôtre [2] a précisé les paramètres de maille de $MeBeF_4.6H_2O$ pour Me = Ni, Co et Zn.

La méthode retenue au laboratoire pour la préparation de ces composés est plus simple que celle indiquée par Ray et se résume par



$$Be(OH)_2 + 4HF + MeO \xrightarrow[\text{aqueux}]{\text{milieu}} MeBeF_4.xH_2O,$$

avec

$$x = 5 \quad \text{si} \quad Me = Cu^{2+},$$
$$x = 6 \quad \text{si} \quad Me = Ni^{2+} \text{ ou } Zn^{2+}.$$

Par concentration à la température du laboratoire, la solution laisse déposer des cristaux assez petits mais présentant des faces bien développées. L'addition d'alcool absolu augmente le rendement de la préparation.

La parfaite ressemblance des diagrammes de diffraction X sur poudre des sulfates et fluorobéryllates homologues, confirme un isomorphisme étroit entre ces deux familles de composés. Nous avons donc pu déterminer les paramètres cristallins de chacun des fluorobéryllates hydratés; leurs valeurs ont été précisées par une méthode d'affinement mise au point au laboratoire [4]. Nos résultats sont les suivants :

1° $CuBeF_4.5H_2O$:

$$a = 7,14_0 \pm 3 \text{ Å} \quad b = 10,68_5 \pm 3 \text{ Å} \quad c = 5,94_2 \pm 3 \text{ Å}$$
$$\alpha = 97°,4_7 \pm 3, \quad \beta = 125°,5_7 \pm 3, \quad \gamma = 94°,0_0 \pm 3;$$
$$V_x = 360,7 \pm 0,5 \text{ Å}^3, \quad \Delta_x = 2,19_7 \pm 8 \text{ g/cm}^3.$$

2° $NiBeF_4.6HO_2$:

$$a = 9,88_6 \pm 5 \text{ Å} \quad b = 7,18_4 \pm 5 \text{ Å} \quad c = 24,0_7 \pm 2 \text{ Å}$$
$$\beta = 98°,8_8 \pm 2, \quad V_x = 1689 \pm 4 \text{ Å}^3, \quad \Delta_x = 1,97_4 \pm 6 \text{ g/cm}^3$$

3° $ZnBeF_4.6H_2O$:

$a = 9{,}94_7 \pm 5$ Å $b = 7{,}18_2 \pm 5$ Å $c = 24{,}1_0 \pm 2$ Å
$\beta = 99^\circ{,}1_6 \pm 2$, $V_x = 1700 \pm 4$ Å^3, $\Delta_x = 2{,}02_1 \pm 6$ g/cm^3

Pour $CuSO_4.5H_2O$, la littérature ([3]) donne :

$a = 7{,}155$ Å $b = 10{,}71$ Å $c = 5{,}955$ Å
$\alpha = 97^\circ{,}63$, $\beta = 125^\circ{,}32$, $\gamma = 94^\circ{,}32$;
$V_x = 361{,}8$ Å^3, $\Delta_x = 2{,}288$ g/cm^3.

Nous n'avons trouvé aucune valeur sûre pour $NiSO_4.6H_2O$ et $ZnSO_4.6H_2O$.

$CuBeF_4.5H_2O$ appartient au système triclinique avec un nombre de motifs par maille Z = 2. La connaissance des paramètres a permis l'indexation de 48 plans de diffraction jusqu'à 30° θ de Bragg.

Les déterminations cristallographiques relatives à $NiBeF_4.6H_2O$ et $ZnBeF_4.6H_2O$ sont en excellent accord avec celles obtenues récemment par Mmes Aléonard et Crouzet ([2]).

Les résultats de thermolyses conduites en atmosphère inerte et sèche à une vitesse de chauffe de 5°C/h, sont résumés dans le tableau suivant :

	Cu.		Ni.		Zn.	
	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.
Hydrate de départ......	$5H_2O$	$5H_2O$	$6H_2O$	$6H_2O$	$6H_2O$	$6H_2O$
Température de début de déshydratation (°C)....	40	68	62	72	45	48
Phases intermédiaires....	3-1	$CuBeF_3OH$	4-1	néant	4-1	néant
Résidu final............	$CuSO_4$	CuO + BeF_2	$NiSO_4$	NiF_2 + BeF_2	$ZnSO_4$	ZnF_2 + BeF_2

Le fluorobéryllate de cuivre pentahydraté perd son eau à une température plus élevée que le sulfate correspondant (68°C au lieu de 40°C) pour conduire, non au fluorobéryllate anhydre, mais à un hydroxyfluorobéryllate de formule $CuBeF_3OH$, stable entre 180 et 210°C :



$$CuBeF_4.5H_2O \rightarrow CuBeF_3OH + HF\nearrow + 4H_2O\nearrow.$$

Le résidu final (dès 280°C) est un mélange d'oxyde de cuivre CuO et de fluorure de béryllium BeF_2.

La mise en evidence et la caractérisation de $CuBeF_3OH$ n'a pu être réalisée que par la confrontation des résultats obtenus par analyse thermogravimétrique, diffraction X et spectroscopie d'absorption infrarouge. D'une part, les pertes théoriques devant conduire du pentahydrate au sel anhydre $CuBeF_4$ ou à $CuBeF_3OH$ sont respectivement de 37,8 et 38,65 %, tandis que celles enregistrées oscillent entre 38,6 et 39 % ; d'autre part, le spectre d'absorption infrarouge de l'hydroxyfluorobéryllate présente une bande vers 3 470 cm^{-1} mettant en évidence l'existence d'un groupement OH; de plus, la bande ν_3 caractéristique du groupement BeF_4, vers 800 cm^{-1}, y est très large et indique un abaissement de symétrie de l'anion. Enfin le diagramme Debye-Scherrer donné ci-après est nouveau

et ne correspond à aucun des composés connus pouvant contenir le cuivre ou le fluor : 3,50 (F); 3,27 (m); 2,71 (m); 2,65 (f); 2,492 (m); 2,307 (t. f.); 2,209 (f); 1,931 (t. f.); 1,741 (m); 1,707 (m); 1,546 (f).

Les thermolyses de $NiBeF_4.6H_2O$ et $ZnBeF_4.6H_2O$ sont comparables. Tout comme pour le sel de cuivre, les températures de début de déshydratation sont toujours plus élevées que pour les sulfates correspondants. Dans nos conditions expérimentales (300 mg de produit, mis dans un creuset de 10 mm de diamètre), aucune phase intermédiaire n'apparaît, ni hydrate inférieur, ni hydroxyfluorobéryllate. Le résidu final (dès 220°C) est un mélange de fluorures simples ($MeF_2 + BeF_2$).

Dans le cas de $ZnBeF_4.6H_2O$, pour des thermolyses réalisées dans des conditions isothermes entre 38 et 120°C, la réaction de déshydratation n'est pas totale; le système tend lentement vers une limite laissant supposer l'existence d'hydrates nouveaux. Mais une étude comparée par spectrographie d'absorption infrarouge et diffraction X montre que l'arrêt de la réaction n'est dû qu'à une particularité de la cinétique hétérogène. En effet, alors que les raies caractéristiques de ZnF_2 apparaissent dès le début de la déshydratation, la bande de vibration infrarouge caractéristique de l'anion BeF_4^{2-} persiste jusqu'à un taux résiduel très faible : 0,5 à 1 mole H_2O par mole $ZnBeF_4$.

Cette étude met en évidence les faits suivants :

1° L'analogie entre sulfates et fluorobéryllates simples des métaux de transition ne concerne, dans chaque cas, que la phase hydratée initiale.

2° Dans ces phases hydratées, bien que le tétraèdre BeF_4 soit plus volumineux que le tétraèdre SO_4, le volume de la maille fluorobéryllate est légèrement plus petit que celui de la maille sulfate, comme le montre la détermination des paramètres des sels de cuivre. La température de début de déshydratation est systématiquement plus élevée que celle des sulfates correspondants.

Ces deux phénomènes sont attribuables à des liaisons hydrogènes F...H—O plus fortes que celles des sulfates O...H—O.

3° Aux mêmes températures, les résidus de thermolyse sont, d'une part les sulfates anhydres, d'autre part le mélange de fluorure de béryllium et du fluorure métallique (Me = Ni ou Zn) ou de l'oxyde métallique (Me = Cu). La différence de stabilité des deux tétraèdres SO_4 et BeF_4 est nettement marquée.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) Ray, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 205, 1932, p. 257.
(2) Crouzet et Aléonard, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (à paraître).
(3) De Wolff, fiche *A. S. T. M.*, 11, 646.
(4) A. Norbert, *Comptes Rendus*, 266, série C, 1968, p. 705.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique de trithiocarbonates alcalins.* Note (*) de MM. **Étienne Philippot** et **Michel Ribes**, transmise par M. Georges Champetier.

Le trithiocarbonate de sodium anhydre, forme haute température, cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial C 2/*c* ou C *c* avec quatre motifs par maille. Le trithiocarbonate de potassium, forme violette, cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial A *ma* 2, Aman ou A 2_1 *am* avec douze motifs par maille. Le dihydrate du sel de sodium cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial B 2 *cb* ou C *cmb* avec huit motifs par maille. Les paramètres des mailles sont déterminés.

Les monocristaux de trithiocarbonate de sodium anhydre, forme haute température, sont préparés suivant la méthode déjà mise au point au laboratoire ([1]) en prenant soin d'utiliser de l'alcool éthylique rigoureusement anhydre et de chauffer la préparation à reflux pendant au moins 12 h à 60-70°C. Les monocristaux du sel de potassium, forme violette, s'obtiennent par fusion du sel fraîchement préparé (moins de 48 h). Ceux du sel de sodium dihydraté sont obtenus en ajoutant à une solution aqueuse saturée de ce sel de l'éther éthylique anhydre, et en laissant reposer l'ensemble pendant deux à trois semaines. Tous ces monocristaux, très déliquescents à l'air, sont protégés dans des tubes de Lindeman.

L'étude radiocristallographique des monocristaux a été conduite à l'aide d'une chambre de cristal tournant et d'un rétigraphe de Rimsky. Nous avons pu ainsi déterminer une valeur approchée des paramètres *a*, *b* et *c* (et de β pour le sel de sodium anhydre).

Nous nous sommes heurtés à de grosses difficultés d'interprétation dans le cas du trithiocarbonate de sodium anhydre, les cristaux étant systématiquement maclés. Cet inconvénient se traduit par une multiplicité des tâches dans les rétigrammes correspondant aux strates d'ordre $n \neq 0$.

Deux programmes de calcul sur ordinateur « I. B. M. 360 » mis au point au laboratoire permettent successivement de déterminer la liste des valeurs interréticulaires correspondant aux ensembles des valeurs des paramètres caractéristiques de chaque composé, puis de procéder à un raffinement de la valeur de ces paramètres.

Les paramètres une fois déterminés avec précision permettent par un nouveau calcul des distances interréticulaires, de procéder à une indexation complète de l'ensemble des raies de diffraction de nos diagrammes de poudre.

Les tableaux I à III groupent pour chaque sel les intensités relatives, les distances interréticulaires expérimentales et calculées et les indexations des raies les plus significatives.

TABLEAU I. — Na_2CS_3.

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h	k	l.
30...	5,2914	5,2801	1	1	0
10...	4,8228	4,8214	$\bar{1}$	1	1
25...	4,7714	4,7694	2	0	0
90...	3,7138	3,7122	$\bar{2}$	0	2
45...	3,5282	3,5258	$\bar{1}$	1	2
85...	2,9838	2,9830	1	1	2
100...	2,9500	2,9492	$\bar{3}$	1	1
35...	2,8411	2,8422	3	1	0
35...	2,7080	2,7074	$\bar{3}$	1	2
80...	2,6481	2,6478	$\bar{2}$	2	1
70...	2,5989	2,5982	$\bar{1}$	1	3
40...	2,4760	2,4778	3	1	1
95...	2,4099	2,4107	$\bar{2}$	2	2
		2,4076	$\bar{4}$	0	2
10...	2,3864	2,3847	4	0	0

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h	k	l.
25...	2,2590	2,2585	1	1	3
35...	2,0759	2,0751	3	1	2
65...	2,0593	2,0587	2	2	2
15...	2,0316	2,0321	0	0	4
15...	2,0161	2,0158	$\bar{1}$	1	4
20...	1,9680	1,9687	1	3	1
		1,9666	$\bar{4}$	2	1
20...	1,8885	1,8887	$\bar{5}$	1	2
60...	1,8559	1,8561	$\bar{4}$	0	4
10...	1,6614	1,6623	3	3	1
10...	1,5900	1,5898	6	0	0
10...	1,5033	1,5041	2	4	0
		1,5041	$\bar{2}$	2	5
15...	1,4741	1,4746	$\bar{6}$	2	2
10...	1,4521	1,4527	$\bar{5}$	3	1
10...	1,3671	1,3678	2	4	2

TABLEAU II. — K_2CS_3.

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h	k	l.
15...	5,0262	5,0300	0	0	2
10...	4,8228	4,8163	2	2	0
35...	4,3475	4,3461	1	3	1
20...	4,0044	4,0030	1	2	2
10...	3,9309	3,9355	0	4	0
15...	3,7540	3,7448	1	4	0
60...	3,6085	3,6080	3	2	0
10...	3,4766	3,4787	2	2	2
40...	3,2792	3,2797	0	1	3
60...	3,1661	3,1669	1	1	3
85...	3,0054	3,0050	0	5	1
		3,0038	1	4	2
10...	2,9311	2,9318	3	2	2
35...	2,9171	2,9172	1	5	1
100...	2,8402	2,8397	4	2	0

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h	k	l.
10...	2,8254	2,8257	3	4	0
		2,8256	0	3	3
70...	2,7592	2,7623	2	4	2
45...	2,6929	2,6945	2	5	1
30...	2,6033	2,6047	4	0	2
15...	2,5629	2,5631	2	3	3
30...	2,5148	2,5150	0	0	4
30...	2,4635	2,4636	3	4	2
25...	2,4092	2,4095	2	6	0
25...	2,3225	2,3245	2	0	4
45...	2,2306	2,2309	4	1	3
25...	2,1720	2,1726	2	6	2
		2,1716	4	4	2
25...	2,0637	2,0643	2	7	1
20...	2,0001	2,0010	2	4	4
20...	1,6828	1,6820	5	6	2

TABLEAU III. — Na_2CS_3, 2 H_2O.

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h	k	l.
15...	5,6972	5,7003	1	1	1
80...	4,4622	4,4602	1	3	1
10...	3,8668	3,8675	0	2	2
40...	3,7666	3,7656	2	0	1
10...	3,6865	3,6858	1	1	2
80...	3,2780	3,2773	1	3	2
15...	3,2245	3,2259	0	4	2
35...	3,0213	3,0219	2	4	1
50...	2,9702	2,9701	2	0	2

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h	k	l.
15...	2,5629	2,5621	2	4	2
85...	2,5313	2,5323	0	8	0
60...	2,2296	2,2301	2	6	2
10...	2,2159	2,2169	1	5	3
35...	2,1138	2,1142	2	4	3
15...	2,1011	2,1013	2	8	1
10...	2,0490	2,0490	0	2	4
20...	1,9465	1,9463	4	4	0
15...	1,9332	1,9337	0	4	4

I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.	I_r.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.
100...	2,8500	2,8501	2 2 2	20...	1,6731	{ 1,6736 1,6726	{ 3 10 2 3 1 4
55...	2,7509	2,7515	1 5 2	10...	1,6342	1,6342	3 7 3
40...	2,6412	2,6419	3 1 1	15...	1,4847	1,5851	4 0 4
15...	2,6277	2,6277	0 6 2	10...	1,4679	1,4677	2 12 2
30...	2,6000	2,6017	1 7 1	< 10...	1,2655	1,2661	0 16 0

Les conditions limitant les réflexions possibles déterminées par observation des divers rétigrammes sont pour :

Na_2CS_3..................	$h k l$; $h+k=2n$	$h0l$; $h=l=2n$
K_2CS_3....................	$h k l$; $k+l=2n$	$h0l$; $h=l=2n$
Na_2CS_3, $2H_2O$............	$h k l$; $h+k=2n$ et $0kl$; $k=l=2n$	$hk0$; $h=k=2n$

ce qui, pour chacun de ces composés, conduit aux seuls groupes spatiaux possibles suivants :

Na_2CS_3......................	C 2/*c* ou C *c*
K_2CS_3.......................	A *ma* 2, A *man* ou A 2_1*am*
Na_2CS_3, $2H_2O$................	B 2 *cb* ou C *cmb*

De plus, la bonne concordance entre densités expérimentales et calculées à 20°C permet de conclure à un nombre de motifs par maille : $Z = 4$ pour Na_2CS_3, $Z = 12$ pour K_2CS_3 et $Z = 8$ pour Na_2CS_3, $2H_2O$. Le tableau récapitulatif IV rassemble pour les trois sels les valeurs des paramètres, le nombre de motifs, les densités expérimentales et calculées et les groupes spatiaux possibles.

TABLEAU IV.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	d_{calc}.	d_{exp}.	Z.	Groupe spatial.
Na_2CS_3.....	10,036 ±0,005	6,342 ±0,006	8,554 ±0,006	108,05° ±0,05°	1,979	1,970	4	C 2/*c* ou C *c*
K_2CS_3......	12,179 ±0,003	15,739 ±0,003	10,057 ±0,003	–	1,921	1,920	12	A *ma* 2, A *man* ou A 2_1*am*
Na_2CS_3, $2H_2O$....	8,431 ±0,005	20,252 ±0,007	8,365 ±0,004	–	1,780	1,775	8	B 2 *cb* ou C *cmb*

Ce tableau permet de constater que le sel de sodium dihydraté est pseudo quadratique. Seules les conditions limitant les réflexions possibles nous ont permis de préciser le groupe spatial.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) M. MAURIN, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 1221.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du bromochlorodifluorure de carbone sur le mercure et l'oxyde mercurique.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mlle **Madeleine Chastagnier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les réactions effectuées à diverses températures conduisent, dans les deux cas, à la formation de Hg_2Cl_2 et Hg_2Br_2, ainsi que, pour l'ensemble, aux composés gazeux suivants : CF_3Br, CF_2Cl_2, $C_2F_4Cl_2$, $C_2F_3Cl_3$, C_2F_6, $C_3F_6Cl_2$ (ou C_3F_7Cl), C_3F_6ClBr, C_3F_6, $C_4F_8Cl_2$, C_4F_8 et C_5F_{10}.

Les recherches, déjà publiées, sur la décomposition pyrogénée du bromochlorodifluorure de carbone [1] nous ont conduits à l'étude des réactions susceptibles de prendre naissance entre ce gaz et divers composés minéraux. Ce sont les résultats obtenus à partir du mercure et de l'oxyde mercurique qui font l'objet de cette Note.

Les expériences ont presque toujours été faites en chauffant la phase solide en présence du gaz, en tube scellé, pendant 2 h en vue d'assurer l'équilibre de la réaction. Dans quelques cas, nous avons jugé nécessaire de procéder aussi dans un courant continu pour faciliter l'examen des composés qui se trouvent alors séparés par sublimation sur la partie froide du tube, à la sortie du four.

Les réactions en tubes scellés ont, seules, été retenues pour les analyses des gaz. Celles-ci ont été effectuées en faisant appel à plusieurs méthodes, sur la cuve à mercure (CO_2, O_2, etc.) et principalement par spectrométrie de masse [2]. La chromatographie en phase gazeuse a parfois été employée (phase siliconée sur chromosorb, à la température du laboratoire) pour confirmer non pas la nature mais simplement le nombre de composés polyhalogénés coexistants dans un même mélange.

Des essais préliminaires ont révélé qu'avec l'oxyde mercurique les premières réactions apparaissent dès 250°C, alors que CF_2ClBr est stable jusqu'à plus de 300° en présence de mercure comme dans le cas du gaz à l'état pur [1]. Au contraire, au-delà de 400°, la totalité de CF_2ClBr mis en œuvre est décomposée. Cela nous a permis de définir une échelle de température à laquelle sont liées les observations qui sont résumées ci-dessous.

Oxyde mercurique. — Les composés gazeux formés à partir de cet oxyde sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

	250°.	300°.	350°.	400°.
CF_3Br	+	+	+	—
$ClF_2C\text{-}CF_2Cl$	—	+	?	+
CF_2Cl_2	—	—	+	+
C_3F_7Cl ou $C_3F_6Cl_2$	—	—	+	—
$F_3C\text{-}CFCl_2$	—	—	—	+

On constate que :

1° Les corps qui prennent naissance sont relativement peu nombreux et que la phase gazeuse la plus riche est obtenue à 350°. A cette température, il n'a pas été possible d'identifier par spectrométrie de masse celui qui correspond au fragment $[C_3F_6Cl]^+$ car celui-ci peut être attribué à $C_3F_6Cl_2$ ou à C_3F_7Cl et sa concentration est trop faible pour que les rapports entre les autres fragments permettent de le définir avec précision.

2° A partir de 400°, il ne subsiste plus que des composés fluochlorés représentés par le dichlorodifluorure de carbone et le dichloro-1.2 tétrafluoréthane.

3° A 500°, le chlore et le brome de la molécule d'origine se trouvent entièrement combinés sous la forme des sels mercureux correspondants De plus, le carbone se retrouve intégralement à l'état d'anhydride carbonique. En revanche, on ne décèle à aucun stade la formation de fluorure mercureux mais seulement la présence de tétrafluorosilane, accompagné de l'hexafluorodisiloxane; ce qui laisse supposer la formation d'un composé fluoré intermédiaire suffisamment instable pour réagir sur les parois du tube à cette température.

MERCURE. — Pour établir une comparaison entre l'action de l'oxyde et celle du métal, les dérivés identifiés à partir du mercure sont groupés dans le tableau II, selon les températures de réaction. La complexité de tels mélanges est une des raisons qui ont motivé leur examen complémentaire par chromatographie en phase gazeuse. Il nous semble, malgré tout, nécessaire de donner quelques précisions sur les données principales qui ont servi à établir ces conclusions. Tout d'abord, rappelons que les masses correspondant à des ions uniquement fluorés ne sont évidemment pas accompagnées d'autres ions isotopiques, sauf de ceux correspondant à ^{13}C et sont identifiables, sans confusion. De plus, les ions uniquement chlorés forment des groupes selon des schémas d'intensités relatives parfaitement définis dans la littérature, selon le nombre d'atomes de chlore fixés sur l'ion considéré [3]. Il en est de même pour les composés bromés [3]. Cependant, il n'a pas toujours été possible de préciser la formule exacte

TABLEAU II.

	350°.	370°.	400°.	500°.
CF_2Cl_2	+	—	—	—
$C_2F_4Cl_2$	+	+	+	—
$C_2F_3Cl_3$	+	+	—	—
C_2F_6	+	+	—	—
C_3F_7Cl ou $C_3F_6Cl_2$	+	+	+	—
C_3F_6ClBr	+	+	—	—
C_3F_6	—	+	+	—
$C_4F_8Cl_2$		+	+	
C_4F_8		+	+	+
C_5F_{10}			+	+

de certaines molécules car, en spectrométrie de masse d'ions positifs halogénés, il est presque général que l'ionisation ne soit perceptible que, tout au plus, sur les fragments résultant de la perte d'un halogène (exemple : C_3F_7Cl et $C_3F_6Cl_2$ donnent le même fragment $[C_3F_6Cl]^+$).

Malgré tout, l'analyse a été possible en tenant compte de nombreuses références qui existent déjà dans ce domaine [(3), (6)]. On constate que la phase gazeuse, à 500°, ne renferme plus de composés chlorés ni bromés, car ces deux halogènes se trouvent entièrement combinés sous forme d'halogénures mercureux comme dans le cas précédent. Ces réactions préférentielles favorisent, par élévation de température, la naissance de radicaux libres de plus en plus riches en fluor, et les combinaisons réciproques de ces derniers entraînent la formation de molécules à nombre de carbone croissant. Ces phénomènes sont en accord non seulement avec les énergies de liaison entre carbone et halogènes, qui ont une valeur maximale pour le fluor par rapport aux autres, mais encore avec les énergies de dissociation des composés polyhalogénés du carbone. Dans les conditions que nous avons décrites, il est ainsi possible d'obtenir C_4F_8 qui est l'octofluorobutène-1, et non l'octofluorocyclobutane, ainsi que le prouvent les intensités relatives des masses de fragmentation par rapport au pic de base (m/e 131) [(4), (5)]. Le terme ultime C_5F_{10} qui ait été décelé, est le décafluorocyclopentane.

En conclusion, il existe donc une différence fondamentale entre les réactions du mercure et celles de l'oxyde de mercure vis-à-vis du bromochlorodifluorure de carbone bien que, dans ces deux cas, la totalité du chlore et du brome se retrouve sous forme d'halogénures mercureux au-dessus de 400°. La préparation de ces composés n'offre classiquement aucune difficulté, mais il n'en est pas de même pour les chlorures et bromures de tous les éléments, et les résultats que nous avons déjà obtenus pour certains d'entre eux, en utilisant le bromochlorodifluorure de carbone, feront l'objet de communications ultérieures.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) M. Chaigneau et G. Le Moan, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1643.

(2) M. Stacey, J. C. Tatlow et A. G. Sharpe, *Advances in fluorine chemistrg*, 2, 1965, p. 55-103.

(3) K. Biemann, *Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications*, Mc Graw-Hill, 1962, p. 66-67.

(4) Spectre A. P. I. n° 733 (N. B. S.).

(5) Spectre A. P. I. n° 362 (N. B. S.).

(6) A. Cornu et R. Massot, *Index de spectres de masse*, Pres. Univ., 1966 et Premier additif, 1967.

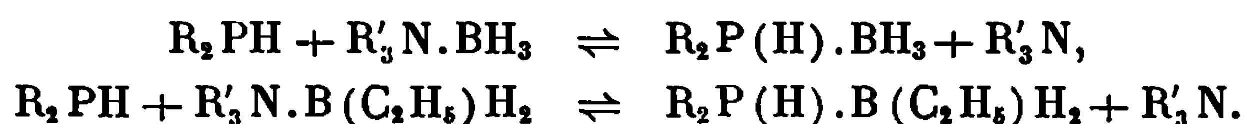
(*Équipe de Recherche* n° 42
du C. N. R. S.,
4, *avenue de l'Observatoire*,
75-*Paris*, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation de quelques composés d'addition formés par les dialcoylphosphines* (R_2PH) *avec le borane* (BH_3) *et l'éthylborane* ($B(C_2H_5)H_2$). Note (*) de MM. **Gérard Jugie, Jean-Pierre Pouyanne** et **Jean-Pierre Laurent**, transmise par M. Fernand Gallais.

On a procédé à une étude par spectrographie de résonance magnétique nucléaire (B^{11}, P^{31} et H^1) de la nature des produits résultant de l'action des dialcoylphosphines sur les composés d'addition formés par les amines avec, respectivement, le borane et l'éthylborane. Les résultats obtenus permettent d'affirmer que ces phosphines sont susceptibles de déplacer les amines pour former des composés d'addition équimoléculaires non seulement avec le borane, mais aussi avec l'éthylborane.

Au cours d'un travail antérieur ([1]) nous avons établi que les trialcoylphosphines (PR_3) sont susceptibles de former des composés d'addition équimoléculaires non seulement avec le borane (BH_3) mais aussi avec l'éthylborane ($B(C_2H_5)H_2$). Nous avons poursuivi cette étude en envisageant le cas des dialcoylphosphines (R_2PH) dont quelques composés avec BH_3 étaient déjà connus mais dont on ignorait le comportement vis-à-vis des alcoylboranes. En définitive nous avons pu obtenir et caractériser plusieurs termes des séries $R_2P(H).BH_3$ (I) et $R_2P(H).B(C_2H_5)H_2$ (II).

De préférence aux modes de préparation précédemment proposés [([2]), ([3])] — action de $NaBH_4$ soit sur un composé d'addition $R_2P(H).BCl_3$ soit sur une chlorodialcoylphosphine R_2PCl ou action directe du diborane sur une dialcoylphosphine R_2PH — nous avons utilisé la méthode de déplacement d'une amine tertiaire de son composé d'addition avec BH_3 ou $B(C_2H_5)H_2$ par la phosphine convenable :



$$R_2PH + R'_3N.BH_3 \rightleftharpoons R_2P(H).BH_3 + R'_3N,$$
$$R_2PH + R'_3N.B(C_2H_5)H_2 \rightleftharpoons R_2P(H).B(C_2H_5)H_2 + R'_3N.$$

Le mode opératoire est identique à celui que nous avons déjà décrit pour les composés $R_3P.B(R')H_2$ ([1]). L'évolution de la réaction peut être suivie soit en mesurant les quantités d'amine recueillies, soit en analysant le spectre de résonance magnétique des noyaux B^{11} du mélange réactionnel, chacun des composants présentant une figure de résonance caractéristique comme nous le verrons plus loin.

Les principales caractéristiques physiques des échantillons obtenus sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I.

Composés.	É (°C/mm).	n_D^{20}.	d_4^{20}.
$(C_2H_5)_2P(H).BH_3$	77/8	1,466	0,7858
$(C_3H_7)_2P(H).BH_3$	47/0,1	1,467	0,7962
$(C_2H_5)_2P(H).B(C_2H_5)H_2$	88/9	1,467	0,8163
$(C_3H_7)_2P(H).B(C_2H_5)H_2$	104/9	1,465	0,8115

Les spectres de résonance des noyaux B^{11}, P^{31} et H^1. — Les spectres les plus significatifs de la nature des composés envisagés sont certainement les spectres de résonance du noyau B^{11}. En effet, pour les composés de la série (I) on observe un octuplet résultant de l'interaction entre le noyau B^{11} et d'une part la particule complexe formée par les trois noyaux d'hydrogène ($I_T = 3/2$) et d'autre part le noyau P^{31} ($I = 1/2$) tandis que pour les composés de la série (II), la particule complexe n'étant plus formée que de deux noyaux d'hydrogène, on observe un sextuplet. Par ailleurs ces figures de résonance se distinguent nettement de celles des produits de départ non seulement par les valeurs du déplacement chimique mais également par leur aspect général, les spectres des composés aminés $R_3N.BH_3$ et $R_3N.B(R)H_2$ se présentant sous la forme respectivement d'un quadruplet et d'un triplet centrés à $\delta \simeq +8.10^{-6}$ et $\simeq +1.10^{-6}$.

En ce qui concerne les spectres de résonance du noyau P^{31} on observe, généralement, comme Shoolery l'avait déjà noté dans le cas de $(CH_3)_2P(H).BH_3$ (4) un doublet résultant du couplage J_{P-H}. Pour le composé $(C_2H_5)_2P(H).BH_3$ nous avons pu déceler en outre une structure fine dans chaque membre du doublet. Cette structure en forme de quadruplet (1; 1; 1; 1;) est, sans ambiguïté, attribuable au couplage J_{P-B} et constitue donc une preuve supplémentaire de la présence d'une liaison phosphore-bore.

Les spectres de résonance du noyau H^1 sont complexes par suite, en particulier, de la présence de nombreux couplages et, pour ce qui est des groupements alcoylés liés à P et à B, non analysables au premier ordre. Pour ces derniers ($B-C_2\underline{\underline{H}}_5$) on obtient un bon accord entre le spectre expérimental et un spectre théorique A_3B_2 calculé à partir des paramètres :

$$\Delta = -0,4.10^{-6} \quad \text{et} \quad J_{H-H} = 7 \text{ Hz}.$$

L'existence d'un déplacement interne négatif peut d'ailleurs être considéré comme une présomption en faveur de l'établissement d'une liaison de coordination (5).

Les aspects les plus significatifs des spectres de résonance protonique, eu égard à la structure des composés examinés, n'en restent pas moins ceux qui correspondent à la résonance des noyaux H^1 liés directement au phosphore et au bore.

C'est ainsi que pour les deux termes les plus légers $(C_2H_5)_2P(H).BH_3$ et $(C_2H_5)_2P(H).B(C_2H_5)H_2$ la résonance des protons $P-\underline{\underline{H}}$ se présente sous la forme d'un doublet dont chaque membre offre, à son tour, une structure complexe résultant de l'intervention des couplages $J_{H-P-B-H}$ et $J_{H-P-C-H}$ qui sont d'ailleurs sensiblement égaux ($J \simeq 6$ Hz). La structure fine revêt la forme d'un octuplet pour le premier composé et d'un septuplet pour le second. Ceci est du à l'abaissement de la valeur du spin de la particule complexe impliquée dans les couplages dont la valeur passe

de $I_T = 7/2$ à $I_T = 6/2$. Les noyaux B—H donnent une figure de résonance formée par un quadruplet (intervention du couplage J_{B-H}) dont chaque membre présente une structure complexe. Dans le cas de $(C_2H_5)_2P(H).BH_3$ cette structure présente nettement l'aspect d'un quadruplet résultant de la superposition des couplages $J_{P-B-H} = 14$ Hz et $J_{H-P-B-H} = 6$ Hz.

Les valeurs des principaux paramètres issus de l'analyse des spectres de résonance (B^{11}, P^{31} et H^1) sont réunies dans le tableau II où nous avons également rappelé celles obtenues par Shoolery (4), Phillips, Miller et Muetterties (6) pour le composé $(CH_3)_2P(H).BH_3$.

TABLEAU II.

Composé.	$\delta(P^{31})$.	$\delta(B^{11})$.	$\delta(P-H^1)$.	$\delta(B-H^1)$.	J_{B-H}.	J_{P-H}.	J_{P-B}.
$(CH_3)_2P(H).BH_3$	–	+37,5 (6)	–	–	93 (4) / 96 (6)	350 (4)	50 (4)
$(C_2H_5)_2P(H).BH_3$	+113	+43	—4,5	—0,3	99	365	52
$(C_3H_7)_2P(H).BH_3$	+126	+43	—4,5	—0,3	99	365	52
$(C_2H_5)_2P(H).B(C_2H_5)H_2$.	+114	+29	—4,3	–	94	365	39
$(C_3H_7)_2P(H).B(C_2H_5)H_2$.	+128	+29	—4,3	–	96	365	39

Les déplacements (δ) sont exprimés en parties par million (10^{-6}) par rapport à respectivement P_4O_6 externe (P^{31}), $(C_2H_5)_2O.BF_3$ externe (B^{11}) et $(CH_3)_4Si$ interne (H^1). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en hertz (Hz).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres de R. M. N. ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre opérant à 19,25 MHz pour B^{11}, 24,29 MHz pour P^{31} et 60,00 MHz pour H^1.

Recherches effectuées dans le cadre de la R. C. P. 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 31 mars 1969.

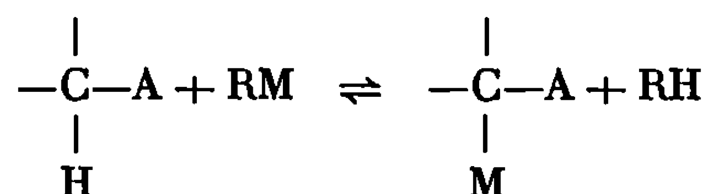
(1) G. JUGIE et J.-P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2010; J.-P. LAURENT, F. GALLAIS et G. JUGIE, *XIe I. C. C. C., Progress in coordination chemistry*, Elsevier, 1968, p. 585.
(2) *Cf.* par exemple : E. HOFFMANN, Pat. Engl. n° 941.558; A. B. BURG et J.-P. SLOTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2145.
(3) *Cf.* par exemple : A. B. BURG et R. I. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3872.
(4) J. N. SHOOLERY, *Disc. Faraday Soc.*, 1955, p. 215.
(5) O. OHASKI, Y. KURITA, T. TOTANI, H. WATANABE, T. NAKAGAWA et M. KUBO, *Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1317.
(6) W. D. PHILIPS, H. C. MILLER et E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4496.

(Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les alcoylamidures; leur emploi en métallation* ([1]). Note ([*]) de Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Les alcoylamidures de lithium sont des bases puissantes en milieu HMPT. Ils peuvent remplacer les organométalliques dans diverses réactions de métallation. On décrit la préparation des anions dérivés des imines, nitriles, amides et esters et leur alcoylation.

La métallation des composés faiblement acides ne peut être réalisée qu'au moyen de bases fortes; on utilise en général les organolithiens et les organomagnésiens. Ceci est le cas notamment des composés présentant un hydrogène en α d'un groupe attracteur d'électrons :



M = métal alcalin, Mg X,....

Notre étude a porté sur les imines et les dérivés des acides carboxyliques (nitriles, amides substitués à l'azote et esters). Leur métallation a été effectivement possible au moyen des alcoylamidures de lithium dont la préparation directe est aisée ([1a]).

1. Imines. — La métallation des imines aliphatiques substituées a été réalisée par les organomagnésiens ([2]) en milieu THF et par les dialcoylamidures de lithium dans l'éther ([3]); il est à noter que ces derniers dérivent, en fait, de l'action de CH_3Li sur les amines R_2NH.

La préparation des dérivés alcalins (Na et K) est possible au moyen de bases moins puissantes (NaH, $NaNH_2$, Me_3COK) mais exige alors l'emploi de solvants dipolaires aprotoniques (DMSO ou HMPT). Dans les réactions d'alcoylation le comportement de ces dérivés métalliques est fort différent.

Les dérivés du lithium et du magnésium, plus covalents, réagissent de manière identique : l'alcoylation au carbone est prédominante. La même analogie se retrouve dans les énolates de lithium ([4]) et de magnésium ([5]) également alcoylés au carbone. Dans les deux séries (imines et cétones) les dérivés alcalins (Na et K), notamment dans les solvants dipolaires aprotoniques, où ils sont fortement ionisés, subissent une alcoylation importante à l'hétéroatome N ([6]) ou O[([7]), ([8])].

Nos résultats (tableau I essais 2 à 9)montrent que l'action des alcoylamidures de lithium sur les imines, en milieu HMPT, constitue une méthode indirecte de C-alcoylation des aldéhydes et des cétones. Elle est comparable, quant aux rendements obtenus, à celle de Stork ([2]) basée sur l'emploi des Grignards.

TABLEAU I.

N° essai.	Imine.	Base.	Réactif.	t (°C).	Produit obtenu.	Rdt %.
1.........	CH_3—CH=N—⬡	Et_2NLi	$(C_6H_5)_2CO$	—40	$Ph_2C(OH)CH_2$—CH=N—⬡ ↓ Ph_2C=CH—CHO	83
2.........	Me_2CH—CH=N—⬡	»	$C_6H_5CH_2Cl$	—40	Me_2C—CHO (with CH_2—Ph on C)	78
3.........	⬡C=NCHMe_2	»	n-Bu I	—15	⬡=O (Bu on ring)	65
4.........	⬡C=N—⬡	»	n-Bu I	—30	»	73
5.........	»	»	CH_2=CH CH_2Br	—40	⬡=O (CH_2—CH=CH_2 on ring)	72
6.........	»	»	Ph.CH_2Cl	—30	⬡=O (CH_2—Ph. on ring)	77
7.........	»	»	Ph.CH_2CH_2Br	—30	⬡=O (CH_2CH_2Ph on ring)	74
8.........	»	»	Me_2CH I	—30	⬡=O (CH Me_2 on ring)	50
9.........	⬡C=N—⬡ (Me on ring)	»	CH_3 I	—30	⬡=O (Me on ring) + ⬡=O (Me, Me on ring) (*)	

(*) Le mélange des cétones, non séparées, a été identifié par R. M. N.

TABLEAU II.

N° essai	Dérivé d'acide.	Base.	Halogénure.	t° (C).	Produits obtenus.	Rdt %.
1	$Me_2CH\,C{\equiv}N$	Et_2NLi	*n*-Bu I	—70	$Me_2C\,(Bu)\,CN$	70
2	*n*-$C_3H_7C{\equiv}N$	»	»	—40	$Et\,CH\,(Bu)\,CN$ (48 %) $Et\,C\,(Bu)_2\,CN$ (33 %)	81
3	$Et.C{\equiv}N$	»		+20	$Et—C{=}NH$ | $CH_3—CH—C{\equiv}N$	76
4	$Me_2CH—CO\,NEt_2$	»	$PhCH_2Cl$	—60	$Me_2C\,(CH_2\,Ph)\,CO\,NEt_2$	70
5	$Me\,CO\,N\,Me_2$	Me_2NLi	»	—60	$Ph\,CH_2\,CH_2\,CO\,N\,Me_2$	60
6	»	»	EtBr	—20	$Et\,CH_2\,CO\,N\,Me_2$	50
7	CH_3COO tert.Bu	Et_2NLi	*n*-Bu Br	—70	$Bu\,CH_2\,COO$ tert.Bu	41
8	$Me_2CH\,COOEt$	»	*n*-Bu I	—70	$Me_2C\,(Bu)\,COO\,Et$	70
9	$Me_2CH\,COO$ tert.Bu	»	»	—70	$Me_2C\,(Bu)\,COO$ tert.Bu	43
10	»	»	*n*-Bu Br	—70	»	58
11	»	(cyclohexyl)NLi	»	—70	»	33

Récemment G. Wittig [3] a montré ques les dérivés lithiens des aldimines se condensent sur les carbonylés. Il en résulte un élégant procédé d'obtention des aldols β et une nouvelle méthode de préparation des aldéhydes α,β-éthyléniques. La préparation directe des dialcoylamidures de lithium renforce encore l'intérêt de cette méthode applicable à nos réactifs (essai 1).

2. Dérivés des acides carboxyliques. — Les carbanions formés au moyen des R_2NLi se prêtent à diverses applications; seuls quelques résultats concernant leur alcoylation sont donnés dans le tableau II.

a. Nitriles. — Les amidures non substitués ($NaNH_2$) réagissent surtout par addition sur le groupe $-C\equiv N$ et conduisent aux sels alcalins des amidines [9a].

Si la métallation en α est possible, en modifiant les conditions opératoires [9b], il est toutefois plus pratique de s'adresser aux dialcoylamidures plus encombrés. La réaction dominante est alors la métallation en α de CN [10]. En milieu HMPT, et à basse température nous avons obtenu des taux élevés d'alcoylation en α (essais 1 et 2). Mais à la température ambiante il y a autocondensation des nitriles conduisant à l'iminonitrile (essai 3).

b. Amides N, N-*disubstitués.* — Les amides $RCONR'_2$ peuvent être métallés par $NaNH_2$ dans les solvants apolaires [11] ou dans NH_3 liquide [12]. Dans le premier cas $LiNH_2$ ne réagit pas [11].

En milieu HMPT, la réaction est rapide avec les alcoylamidures de lithium (essais 4, 5 et 6) et les rendements sont satisfaisants.

c. Esters. — La métallation en α des esters est particulièrement délicate. La base utilisée peut en effet provoquer une autocondensation en ester β-cétonique (réaction de Claisen). Si cette base est un amidure alcalin (substitué ou non) la formation d'amide peut être importante [[13], [14]]; ceci se produit aussi avec $NaNH_2$ en milieu HMPT [15].

Pour ces raisons Hauser [14] a été amené à utiliser comme base Ph_3CK [16]; encore faut-il remplacer l'ammoniac liquide où il a été préparé par l'éther.

L'emploi des alcoylamidures de lithium, à basse température, nous a conduits aux mêmes résultats d'une manière simple et avec des rendements très comparables (essais 7, 8, 9 et 10).

(*) Séance du 31 mars 1969.

[1] Pour les publications antérieures voir : (*a*) H. Normant, T. Cuvigny et D. Reisdorf, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521; (*b*) T. Cuvigny et H. Normant, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 834; (*c*) D. Reisdorf et H. Normant, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 959.

[2] G. Stork et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2178.

[3] G. Wittig et H. Reiff, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 7, 1968, p. 7.

[4] P. Angibeaud, M. Larchevêque, H. Normant et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 595.

[5] J. et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 160.

[6] G. J. Heiszwolf et H. Kloosterziel, *Chem. Comm.*, 1966, p. 767.

[7] G. J. Heiszwolf et H. Kloosterziel, *Chem. Comm.*, 1966, p. 51.

[8] J. et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim, Fr.*, 1969, p. 163.

(9) (a) K. ZIEGLER et H. OHLINGER, *Ann. Chem.*, 495, 1932, p. 84; (b) K. ZIEGLER et H. OHLINGER, *Ibid.*, 495, 1932, p. 107.
(10) K. ZIEGLER et H. OHLINGER, *Ann. Chem.*, 495, 1932, p. 101.
(11) H. L. NEEDLES et R. E. WHITFIELD, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 989.
(12) P. G. GASSMAN et B. L. FOX, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 982.
(13) M. HAMMEL et R. LÉVINE, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 163.
(14) C. R. HAUSER et W. J. CHAMBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3837.
(15) H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1884.
(16) R. LÉVINE, E. BAUMGARTEN et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1230.

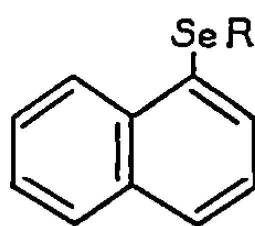
(*Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hétérocycles séléniés : 2H-naphto-*[1.2-*b*] *sélénopyranne, 1H-naphto-*[2,1-*b*] *sélénopyranne et leurs dérivés dihydrogénés.* Note (*) de MM. **Norbert Bellinger** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

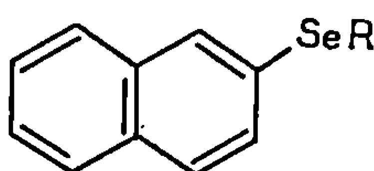
Partant des sélénonaphtol-1 et -2, les auteur sont étudié la cyclisation des acides β-(naphtyl-1 et -2 séléno) propioniques en oxo-4 dihydro-3.4 2 *H*-naphto-[1.2-*b*] sélénopyranne et oxo-1 dihydro-2.3 1 *H*-naphto-[2.1-*b*] sélénopyranne. La réduction de ces cétones, d'une part, au moyen de $NaBH_4$ suivie d'une déshydratation, d'autre part selon la méthode de Wolff-Kishner, conduit respectivement aux hétérocycles séléniés attendus.

La condensation des α et β-sélénonaphtols (I) et (V) sodés, avec le bromacétate d'éthyle dans l'alcool absolu, conduit avec de bons rendements respectivement aux esters naphtyl séléno-1 et -2 acétiques (II) et (VI).

Par saponification on accède ainsi aux acides naphtyl séléno-1 et -2 acé-



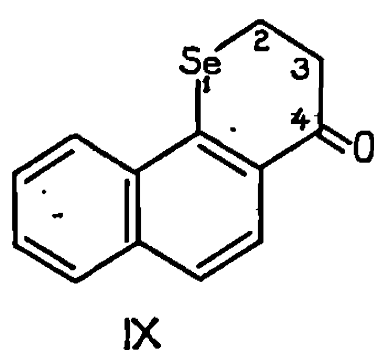
(I) R = H.
(II) R = $CH_2COOC_2H_5$.
(III) R = CH_2COOH.
(IV) R = $(CH_2)_2COOH$.

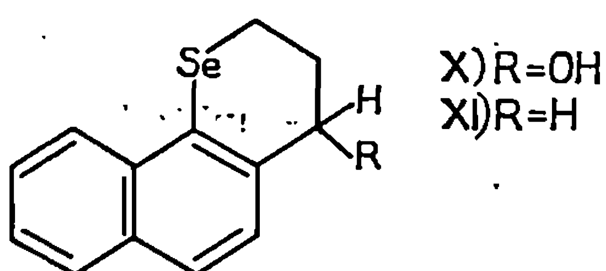


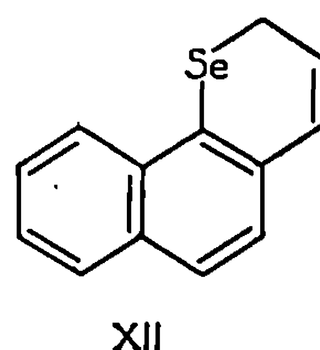
(V) R = H.
(VI) R = $CH_2COOC_2H_5$.
(VII) R = CH_2COOH.
(VIII) R = $(CH_2)_2COOH$.

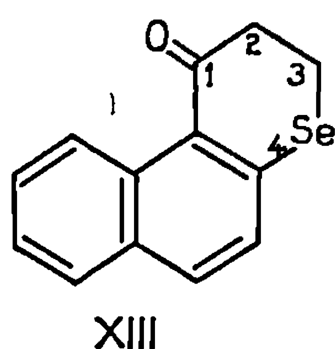
tiques (III) et (VII), dont la cyclisation sera étudiée ultérieurement. La condensation des mêmes sélénonaphtols avec le β-bromopropionate de sodium en solution aqueuse, selon la technique de Krollpfeiffer et coll. ([1]), conduit aux acides β-(naphtyl-séléno-1 et -2) propioniques (IV) et (VIII). La cyclisation de ces derniers au moyen du PPA se fait avec de très mauvais rendements. Par contre, la cyclisation de leurs chlorures au moyen de $SnCl_4$ en solution sulfocarbonique, se fait avec 60 % environ de rendement, en les cétones attendues oxo-4 dihydro-3.4 2*H*-naphto-[1.2-*b*] sélénopyranne

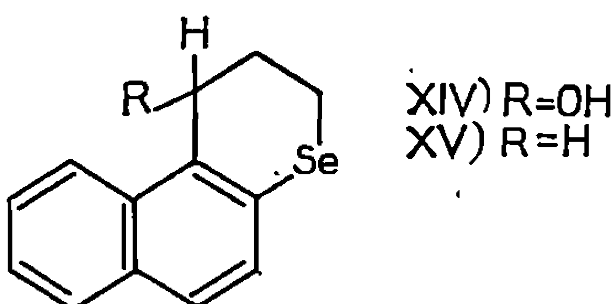
(IX) et oxo-1 dihydro-2.3 1*H*-naphto-[2.1-*b*] sélénopyranne (XIII). La réaction s'accompagne d'un clivage partiel avec production de naphtalène dépôt de sélénium rouge et formation d'une résine. La réduction de ces cétones au moyen de $NaBH_4$ (2) conduit quantitativement aux alcools (X) et (XIV) : hydroxy-4 dihydro-3.4 2*H*-naphto-[1.2-*b*] sélénopyranne et hydroxy-1 dihydro-2.3 1*H*-naphto-[2.1-*b*] sélénopyranne; la déshydrata-

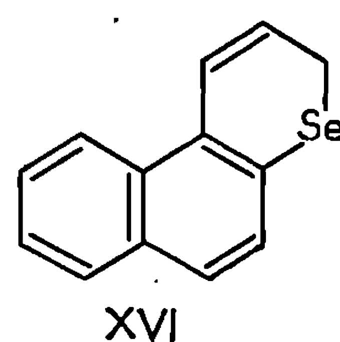












tion de ces alcools au moyen d'une goutte de PPA (2) conduit aux naphtosélénopyrannes (XII) et (XVI). Ces composés présentent une différence de stabilité remarquable : alors que le premier (XII) se résinifie rapidement, le second (XVI) est très stable.

La réduction des cétones (IX) et (XIII) au moyen de la méthode de Wolff-Kishner-Minlon donne, avec des rendement d'environ 60 %, les composés (XI) et (XV) stables.

Description des corps obtenus :

(I) $C_{10}H_8Se$, $É_2$ 140°, déjà préparé par Taboury (3).

(II) $C_{14}H_{14}O_2Se$, $É_3$ 189-190°, n_D^{20} 1,6270, huile jaune.

(III) $C_{12}H_{10}O_2Se$, $É_3$ 222-223°, huile visqueuse jaune foncé, n_D^{20} 1,6805; amide de cet acide $C_{12}H_{11}ONSe$, aiguilles soyeuses incolores (benzène-éther de pétrole, F 114°.

(IV) $C_{13}H_{12}O_2Se$, $É_{2,5}$ 226°, cristallise en paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 105°,5; amide de cet acide $C_{13}H_{13}ONSe$, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 119°.

(V) $C_{10}H_8Se$, $É_{3,5}$ 165°, paillettes nacrées incolores (éther de pétrole), F 74° [F 72-74° (4)].

(VI) $C_{14}H_{14}O_2Se$, $É_3$ 193°,5, huile jaune clair réfringente, n_D^{20} 1,6299.

(VII) $C_{12}H_{10}O_2Se$, $É_3$ 227-228°; paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 90°; amide correspondant $C_{12}H_{11}ONSe$, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 125°.

(VIII) $C_{13}H_{12}O_2Se$, $É_3$ 228° se sublimant facilement, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 108°,5; amide de cet acide $C_{13}H_{13}ONSe$, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 142°,5.

(IX) $C_{13}H_{10}OSe$, $É_{2,5}$ 207°, paillettes jaune pâle (alcool), F 99°,5; dérivés de cette cétone : oxime $C_{13}H_{11}ONSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 165°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{19}H_{14}O_4N_4Se$, cristaux rouge brique (benzène-alcool), F_{inst} 304°.

(X) $C_{13}H_{12}OSe$, aiguilles soyeuses incolores (benzène-éther de pétrole), F 105°; phényluréthanne de cet alcool $C_{20}H_{17}O_2NSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 147°,5.

(XI) $C_{13}H_{12}Se$, $É_{2,5}$ 183°, huile jaune réfringente, n_D^{20} 1,6934; dérivés de ce séléniure : picrate $C_{19}H_{15}O_7N_3Se$, fines aiguilles feutrées rouge grenat (alcool absolu), assez stables, F 128°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{26}H_{17}O_7N_3Se$, fines aiguilles rouges violacées assez stables (alcool absolu), F 144°.

(XII) $C_{13}H_{10}Se$, $É_4$ 190°, huile jaune réfringente d'odeur faiblement alliacée, cristallisant en paillettes jaune pâle très instables (éther de pétrole) F 28°, ce composé brunit rapidement et est complètement résinifié en l'espace de 24 h, il est plus stable en solution dans l'éther de pétrole sec; dérivés de ce séléniure : picrate $C_{19}H_{13}O_7N_3Se$, paillettes brun rouge (alcool absolu), assez stables, F 129°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{26}H_{15}O_7N_3Se$, paillettes brun violacé, assez stables (alcool absolu), F 168°.

(XIII) $C_{13}H_{10}OSe$, $É_{2,5}$ 200°, huile jaune cristallisant peu à peu, cristaux incolores (alcool), F 24°; dérivés de cette cétone : oxime $C_{13}H_{11}ONSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 180°, dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{19}H_{14}O_4N_4Se$, cristaux rouge sang (benzène), F_{inst} 298°.

(XIV) $C_{13}H_{12}OSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 128°; phényluréthanne de cet alcool $C_{20}H_{17}O_2NSe$ paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 179°.

(XV) $C_{13}H_{12}Se$, $É_3$ 192°, huile jaune peu stable cristallisant peu à peu, cristaux jaunes (éther de pétrole), F 53°; dérivés de ce séléniure : complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{26}H_{17}O_7N_3Se$ fines aiguilles brunes (alcool absolu), F_{inst} 116°.

(XVI) $C_{13}H_{10}Se$, $É_3$ 190° (obtenu avec 90 % de rendement), paillettes rosâtres (alcool), stables à l'air et à la lumière, F 107°; dérivés de ce séléniure : picrate $C_{19}H_{13}O_7N_3Se$, paillettes brun rouge (alcool absolu), stables,

F 96°,5; styphnate $C_{10}H_{13}O_8N_3Se$, paillettes rouge brique (alcool absolu), F 123°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{26}H_{15}O_7N_3Se$, paillettes violacées (alcool absolu), stables, F 152°,5.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) K. KROLLPFEIFFER, H. SCHULTZE, E. SCHLUMBOHN et E. SOMMERMEYER, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1819; 58, 1925, p. 1654.

(2) P. CAGNIANT et J. TRIERWEILER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 596.

(3) F. TABOURY, *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 982; *Ann. Chim.*, [8], 15, 1908, p. 36.

(4) J. LOEVENICH, H. FREMDLING et M. FOHR, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2862.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
C. S. U. de Metz,
Ile de Saulcy,
57-*Metz, Moselle.*)

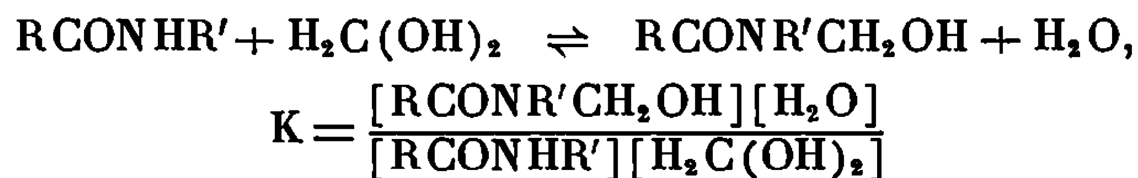
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation du formol avec les amides.* Note (*) de MM. **Raymond Slota** et **Philippe Le Hénaff**, transmise par M. Georges Champetier.

Les constantes d'équilibre d'hydroxyméthylation de onze amides ont été déterminées à 23 et 40° et les chaleurs de réaction correspondantes calculées. Si la ramification dans le radical de l'amide a peu d'influence sur les constantes, par contre la monoalkylation de l'azote amidique diminue considérablement la tendance à l'hydroxyméthylation.

On connaît depuis longtemps la tendance des amides à se combiner avec le formol pour donner des composés hydroxyméthylés. Les produits de condensation urée-formol ont déjà fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs emplois industriels; par contre, la cinétique et les équilibres de condensation des autres amides avec le formol sont moins bien connus, malgré plusieurs travaux [(1) à (6)]. Nous avons tenté de préciser l'influence de la structure de l'amide sur ces équilibres et de déterminer les chaleurs de réactions correspondantes.

Trois produits de condensation peuvent prendre naissance dans les solutions aqueuses formol-amides : en milieu alcalin, pH 10, on observe la formation de monohydroxyméthylamide et de dihydroxyméthylamide, beaucoup moins stable; en milieu acide, pH 4, on obtient de plus le méthylène bis amide $CH_2(NHCOR)_2$.

Les constantes d'équilibre de formation des dérivés mono et dihydroxyméthylés d'après la réaction



$$\mathrm{RCONHR'} + \mathrm{H_2C(OH)_2} \rightleftharpoons \mathrm{RCONR'CH_2OH} + \mathrm{H_2O},$$

$$K = \frac{[\mathrm{RCONR'CH_2OH}][\mathrm{H_2O}]}{[\mathrm{RCONHR'}][\mathrm{H_2C(OH)_2}]}$$

sont regroupées dans le tableau suivant, ainsi que les chaleurs de réaction correspondantes, déduites de la variation de la constante d'équilibre avec la température.

L'examen de ces résultats amène aux constatations suivantes :

1° Le formamide se combine beaucoup plus facilement au formol que les autres amides étudiés.

2° A l'exception du formamide et du chloracétamide, les composés étudiés donnent des constantes d'équilibre très voisines, ce qui montre que la substitution dans le radical acide a peu d'influence sur la réactivité du groupe amide. Ces deux exceptions ne paraissent pas dues à la plus grande acidité des radicaux liés à l'azote puisque les déviations sont en sens opposé. Les effets stériques expliquent peut-être les différences observées.

TABLEAU.

Amide.	$K_{23°}$.	$K_{40°}$.	— ΔH (kcal/mole).
Formamide	2 760 ± 50	1225 ± 25	8,85
Acétamide	1 325 ± 25	795 ± 15	5,5
Propionamide	1 330 ± 25	775 ± 15	5,8
Butyramide	1 390 ± 25	890 ± 15	4,8
Isobutyramide	1 500 ± 50	860 ± 50	5,9
Triméthylacétamide	1 475 ± 25	805 ± 25	6,5
Benzamide	1 390 ± 50	835 ± 15	5,5
Chloracétamide	945 ± 50	620 ± 25	4,7
N-méthylacétamide	33 ± 2	22 ± 2	–
N-éthylacétamide	22 ± 2	17 ± 2	–
N-isopropylacétamide	5	5	–
N-acétylglycocolle	17 ± 1	8 ± 1	–
N-méthylolformamide	38 ± 3	–	–
N-méthylolacétamide	8 ± 1	–	–
N-méthylolpropionamide	7 ± 1	–	–

3° La substitution d'un des hydrogènes liés à l'azote par un groupe alkyle abaisse considérablement la constante d'hydroxyméthylation. A cet égard, la constante de dihydroxyméthylation de l'acétamide montre qu'un groupe hydroxyméthyle déjà lié à l'azote a un effet un peu plus déprimant que celui dû à un groupement éthyle.

4° Les chaleurs de réaction calculées sont légèrement plus élevées que celles qui avaient été observées dans le cas de l'hydroxyméthylation des acides aminés ([7]). Par contre, les variations d'entropie qui accompagnent la monohydroxyméthylation sont voisines (— 4 U.E pour les amides, — 1 U.E. pour les acides aminés).

5° La constante d'équilibre de monométhylolation de l'urée (1 470 à 25°), mesurée par Crowe et Lynch ([8]) est de l'ordre de grandeur de celles groupées dans le tableau ci-dessus, ce qui montre que la réactivité de l'urée vis-à-vis du formol ne diffère pas de celle des amides simples.

La formation de méthylène bis amides a également été étudiée en milieu acide (pH 1). La réaction, très lente, s'accompagne d'une hydrolyse partielle de l'amide qui gêne la détermination précise de la constante d'équilibre; on peut cependant indiquer pour la réaction



$$CH_3CONHCH_2OH + CH_3CONH_2 \rightleftharpoons CH_3CONH{-}CH_2{-}NHCOCH_3 + H_2O$$

une constante d'équilibre approximative

$$K = \frac{(CH_3CONHCH_2NHCOCH_3)\,(H_2O)}{(CH_3CONHCH_2OH)\,(CH_3CONH_2)} = 250.$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Dosage du formol libre.* — On mélange dans un erlenmeyer 10 ml de tampon acétique pH 4,6 1 M, 5 ml SO_3Na_2 0,2 M, puis on additionne une prise d'essai calculée pour que la quantité de formol libre soit égale à la moitié environ du sulfite mis en œuvre. Après 15 mn

de réaction à 20°, on dose l'excès de sulfite par de l'iode N/10 jusqu'à coloration de l'empois d'amidon. Un dosage à blanc dans les mêmes conditions donne le titre du sulfite de sodium. La différence correspond à la quantité de formol libre à raison d'une mole de formol par mole de sulfite disparue.

Dosage de la somme formol libre + dérivés hydroxyméthylés. — On introduit dans un erlenmeyer 10 ml d'iodomercurate de potassium 0,2 M, 10 ml de soude 1 M et une prise d'essai calculée pour consommer au plus la moitié de l'iodomercurate. On laisse réagir 30 mn à 20°, puis on ajoute sous forte agitation 10 ml d'acide acétique à 50 % et 20 ml d'iode N/20. Après dissolution du précipité d'iodure mercureux, on titre l'excès d'iode par $S_2O_3Na_2$ N/40 en présence d'empois d'amidon. La réaction se ramène à $HCHO + I_2 + 3\,NaOH \rightarrow HCO_2Na + 2\,INa + 2\,H_2O$. La différence entre les deux dosages précédents donne la quantité de dérivés hydroxyméthylés. La quantité de méthylène bis-amide peut être déduite de la différence entre la quantité de formol introduite et la quantité dosée à l'iodomercurate. Un contrôle peut être fait par un dosage du formol total après hydrolyse acide. Dans les mesures de constante de dihydroxyméthylation, réalisées en milieu très concentré, une correction due à la présence de polymère de formol et à la variation de la teneur en eau a été effectuée suivant la méthode préconisée par Iliceto (2).

(*) Séance du 31 mars 1969.

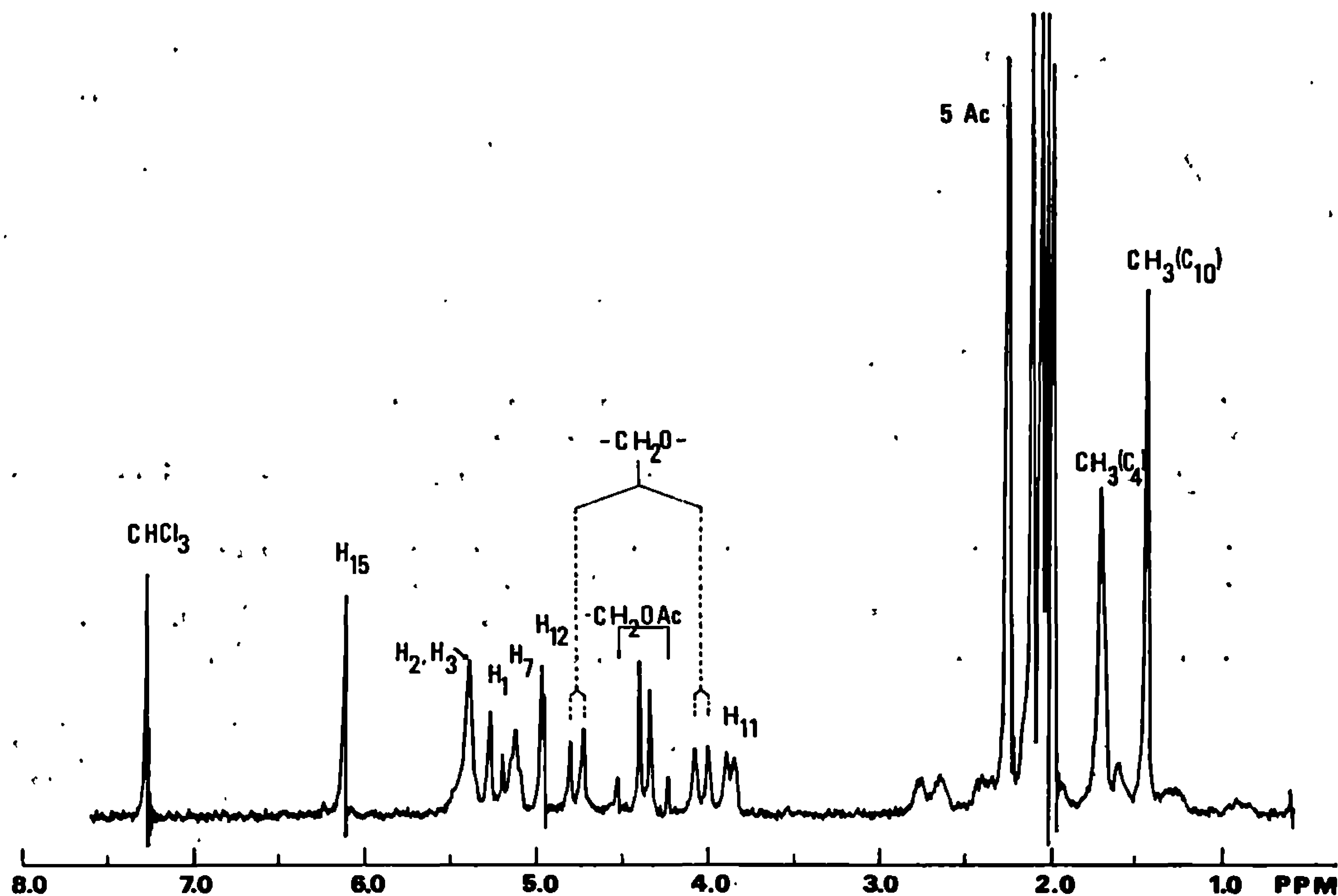
(1) A. Einhorn, *Ann.*, 343, 1905, p. 207; 361, 1908, p. 113.
(2) A. Iliceto, *Ann. Chim.* (Rome), 43, 1953, p. 516.
(3) G. A. Crowe et C. C. Lynch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3795; 71, 1949, p. 3731; 72, 1950, p. 3622.
(4) J. Ugelstad et J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.* (P. B.), 76, 1957, p. 919.
(5) J. Koskikallio, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1267.
(6) S. L. Vail, C. M. Moran et H. B. Moore, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2067.
(7) P. F. Féraud et P. Le Hénaff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1968.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale,*
Conservatoire des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constituants amers du* Brucea amarissima : *structure de la brucéine* F. Note (*) de Mmes **Judith Polonsky, Zoya Baskevitch** et M. **Johannes Müller**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'étude des fruits du *Brucea amarissima* (Simarubacée) nous a permis d'isoler six constituants amers que nous avons appelés brucéines A, B, C, D, E et F. Aux cinq premiers, les structures (I *a*), (I *b*), (I *c*), (II) (= déshydro-2 brucéine E) et (III *a*) ont été attribuées antérieurement [(1), (2), (3)].

Dans cette Note, nous décrivons les résultats qui conduisent à proposer la structure (IV *a*) à la brucéine F.

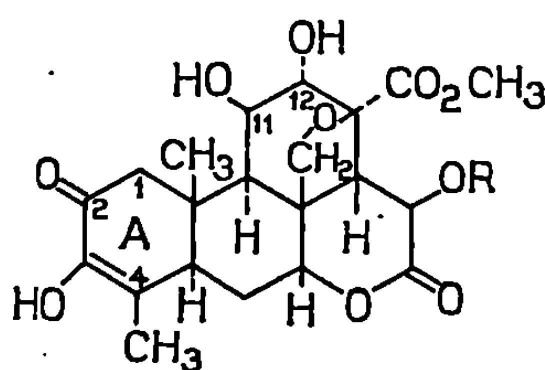


La *brucéine* F, $C_{20}H_{28}O_{10}$ (2), très difficilement séparable de la brucéine E, fond, après cristallisation dans le méthanol, à 224-227° (4). Son spectre ultraviolet ne révèle pas d'absorption notable au-dessus de 220 nm et son spectre infrarouge (nujol) présente, entre 1800 et 1600 cm^{-1}, une seule bande CO à 1712 cm^{-1} (δ-lactone).

La brucéine F possède sept fonctions alcool dont cinq sont facilement acétylables. Traitée par un mélange d'anhydride acétique-pyridine, elle conduit, en effet, au *pentaacétate* (IV *b*), $C_{30}H_{38}O_{15}$ qui présente en infrarouge des bandes OH. Son spectre de R. M. N. (5) présente les signaux

correspondant à cinq groupements acétyles et son spectre de masse (« MS. 9 ») montre le pic au plus grand nombre d'unités de masse à m/e 578 correspondant à l'ion $(M-60)^+$ et résultant de la perte d'une molécule d'acide acétique.

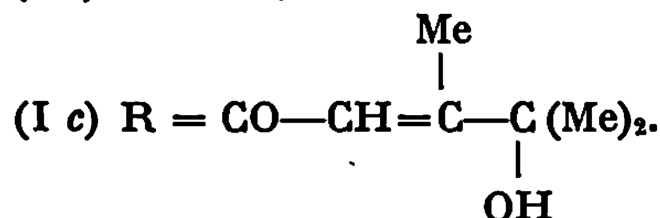
La structure (IV *a*) de la brucéine F ressort essentiellement de l'étude détaillée du spectre de R. M. N. de son pentaacétate (IV *b*) mesuré à 100 Mc ([5]). Ce spectre (*fig.*) présente des pics de résonance assez



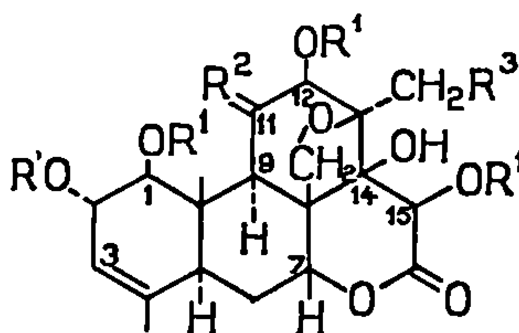
(I)

(I *a*) $R = CO—CH_2—CH(Me)_2$;

(I *b*) R = Ac;



(I *c*) $R = CO—CH{=}C(Me)—C(OH)(Me)_2$.



(III)-(IV)

(III) $R^3 = H$; (*a*) $R' = H$; $R^2 = \langle{}^{H}_{OH}$

(*b*) $R' = Ac$; $R^2 = \langle{}^{H}_{OH}$

(*c*) $R' = Ac$; $R^2 = O$

(IV) (*a*) $R' = H$; $R^2 = \langle{}^{H}_{OH}$; $R^3 = OH$

(*b*) $R' = Ac$; $R^2 = \langle{}^{H}_{OH}$; $R^3 = OAc$

(*c*) $R' = Ac$; $R^2 = O$; $R^3 = OAc$.

distincts les uns des autres et permet, à l'aide de découplages de spin, d'identifier la plupart des multiplets (tableau). La comparaison de ce spectre avec celui du tétraacétate de la brucéine E (III *b*) montre clairement qu'un des deux méthyles tertiaires de ce dernier [celui en $C_{(13)}$

résonnant à $1{,}30 . 10^{-6}$ ([3])] a été remplacé par un groupement $—CH_2OAc$ dans le pentaacétate de brucéine F (IV *b*). Le spectre R. M. N. (*fig.*) montre, en effet, la présence d'un seul méthyle tertiaire et révèle les signaux caractéristiques d'un système AB supplémentaire, à savoir un quadruplet centré vers $4{,}38 . 10^{-6}$ (J = 12 c/s) attribuable au groupe-

TABLEAU.

Déplacements chimiques (10^{-6})
des protons des dérivés des brucéines E *et* F.

	Brucéine F pentaacétylée (IV *b*).	Brucéine E tétraacétylée (III *b*) [([3]), ([4])].	Céto-11 brucéine F pentaacétylée (IV *c*).	Céto-11 brucéine E tétraacétylée (III *c*) ([3]).
1-H	5,21; d (J = 8)	5,20; d (J = 8)	4,98; d (J = 8)	4,95; d (J = 8)
2-H	5,39*	5,38*	5,40*	5,42*
3-H	5,39*	5,38*	5,40*	5,42*
7-H	5,11; t	5,10; t	5,12; t	5,12; t
9-H	(**)	(**)	3,42; s, l	3,38; s, ll
11-H	3,86; d, l (J ~ 6)	3,83; d, l	–	–
12-H	4,95; d (J = 2)	4,75; d (J = 2)	5,05; s	4,83; s
15-H	6,11; s	6,11; s	6,68; s	6,65; s
$8-CH_2O—$	4,75; d 4,05; d (J = 8)	4,66; d 3,94; d (J = 8)	~4,05; AB-Sp. (J_{AB} ~ 8)	~3,97; AB-Sp. (J_{AB} ~ 9)
$13-CH_2—OAc$.	4,45; d 4,28; d (J = 12)	–	4,33 (2 H); s	–
$4-CH_3$	1,69; s, l	1,70; s, l	1,68; s, l	1,69; s, l
$10-CH_3$	1,42; s	1,43; s	1,40; s	1,40; s
$13-CH_3$	–	1,30	–	1,28; s
CH_3COO	1,95; 2,00; 2,03; 2,10; 2,23	2,01 (6 H); 2,03; 2,22	1,83; 1,93; 2,10 (6 H); 2,26	1,83; 1,98; 2,11; 2,25

Les spectres des composés (III *b*) et (III *c*) ont été mesurés à 60 MHz et ceux des composés (IV *b*) et (IV *c*) à 100 MHz.

Abréviations : s, singulet; d, doublet; t, triplet; l, signal large; (*) signal mal résolu; (**) l'assignation du pic dû à ce proton n'est pas certaine.

ment $—CH_2OAc$ en $C_{(13)}$. La position et l'allure des signaux donnés par les autres protons sont tout à fait comparables dans les deux spectres (*voir* tableau). Le déplacement paramagnétique observé pour le proton H_{12} du pentaacétate de la brucéine F (IV *b*) confirme bien la présence du groupement $—CH_2OAc$ en $C_{(13)}$ ([6]).

On peut donc conclure que les brucéines E et F ne diffèrent entre elles que par la nature du substituant en $C_{(13)}$: méthyle dans la brucéine E et groupement hydroxyméthyle dans la brucéine F.

La structure (IV *a*) de la brucéine F se trouve confirmée par l'étude de son produit d'oxydation. Comme c'est le cas pour les brucéines D et E,

l'hydroxyle β-axial en $C_{(11)}$ du pentaacétate de la brucéine F (IV *b*) peut être oxydé, ce qui conduit à la *cétone* (IV *c*), $C_{30}H_{36}O_{15}$ (M^+-60 = 576) présentant une bande OH en infrarouge. Le spectre de R. M. N. de ce composé présente de grandes analogies avec celui du produit d'oxydation du tétraacétate de la brucéine E (III *c*). La présence du carbonyle en $C_{(11)}$ affecte, en effet, la position et l'allure des mêmes pics de résonance (*voir* tableau); entre 3,4 et $6,7.10^{-6}$, les deux spectres diffèrent essentiellement par la présence d'un signal (2H) à $4,33.10^{-6}$ attribuable au groupement $—CH_2OAc$ en $C_{(13)}$ et par la valeur du déplacement chimique du proton H_{12}.

L'ensemble des résultats est en accord avec la structure (IV *a*) pour la brucéine F, premier constituant amer des Simarubacées qui possède un groupement hydroxyméthyle en $C_{(13)}$.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) J. POLONSKY, Z. BASKEVITCH, A. GAUDEMER et B. DAS, *Experientia*, 23, 1967, p. 424.

(2) J. POLONSKY, Z. BASKEVITCH, B. DAS et J. MÜLLER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1346.

(3) Un des constituants du *Brucea sumatrana* a été identifié à la brucéine D par G. R. DUNCAN et D. B. HENDERSON, *Experientia*, 24, 1968, p. 768 et un autre, étudié par W. S. STÖCKLIN et T. A. GEISSMAN, *Tetrahed. Let.*, 1968, p. 6007 et désigné par le nombre WST-63 s'est avéré identique à la brucéine E.

(4) Le point de fusion indiqué dans la réf. (2) est à corriger.

(5) Les spectres de R. M. N. ont été mesurés, dans le $CDCl_3$, à 60 Mc par Mme L. Alais à Gif et à 100 Mc par M. H. Fuhrer, CIBA, Bâle.

(6) L'assignation du pic à $1,30.10^{-6}$ au méthyle en $C_{(10)}$ de la brucéine F pentaacétylée se trouve confirmée par l'absence de pic attribuable à un méthyle tertiaire dans le spectre du produit aromatisé de la brucéine F.

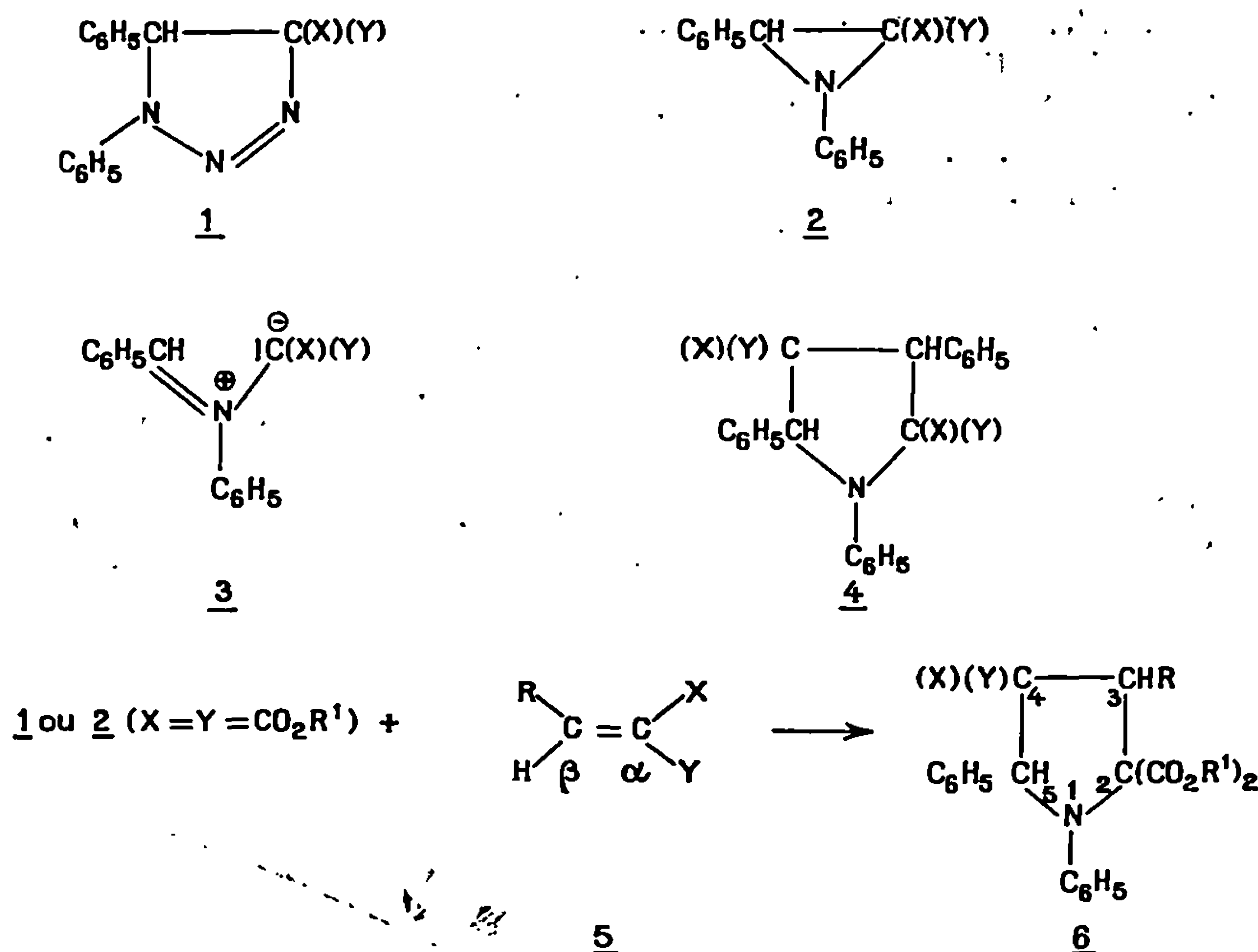
(J. P. et Z. B. : *Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne,*
J. M. : *Depart. Pharmac., Ciba, Bâle Suisse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloadditions dipolaires-1.3 d'ylures d'azométhines à divers composés éthyléniques portant une double substitution activante électrophile géminée. Stéréochimie des pyrrolidines obtenues.* Note (*) de

MM. **Fernand Texier** et **Robert Carrié**, présentée par M. Henri Normant.

L'ylure d'azométhine résultant de l'ouverture de la diphényl-1.3 méthoxy ou éthoxycarbonyl-2.2 aziridine, s'additionne aux composés éthyléniques portant une double substitution activante géminée, et conduit, dans chaque cas, à une pyrrolidine unique. La R. M. N. permet de discuter la stéréochimie de ces composés.

Dans une publication précédente ([1]), nous avons montré que l'addition de l'azidobenzène à l'α-cyanocinnamonitrile, aux α-cyanocinnamates et benzylidène malonates d'éthyle ou de méthyle, conduit à une triazoline 1, instable, dont la thermolyse donne l'aziridine 2. L'ylure d'azométhine 3 résultant de l'ouverture thermique de l'aziridine, entre les deux carbones, est un dipôle-1.3. Ce dernier s'additionne *in situ* à une nouvelle molécule du composé éthylénique activé et conduit aux pyrrolidines 4.



Lorsque $X = Y = CO_2R^1$ ($R^1 = C_2H_5$ ou CH_3), les composés 1 et 2, ylures d'azométhine potentiels, ont été isolés. Il a été possible d'étudier l'addition de cet ylure à divers composés éthyléniques de formules 5 et d'obtenir les pyrrolidines 6 correspondantes.

Dans la présente Note, nous donnerons les principales caractéristiques des pyrrolidines 6. Les données de R. M. N. permettent une discussion de la stéréochimie des composés 4 et 6.

1. La synthèse des pyrrolidines 6 est réalisée à partir d'un mélange équimoléculaire du composé éthylénique 5 et de la triazoline 1 ou de l'aziridine 2 ($X = Y = CO_2R^1$) chauffé à reflux dans le toluène bouillant. La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'hydrolyse de l'aziridine [1].

Lorsque l'on introduit une deuxième substitution sur le carbone β de l'oléfine 5, cette dernière ne réagit pas avec l'ylure d'azométhine 3. Par contre, l'utilisation du tétracyanoéthylène comme dipolarophile permet d'obtenir la pyrrolidine 7.

Les propriétés spectroscopiques infrarouge, ultraviolette et R. M. N. sont en accord avec la structure 6. Lorsque R est aromatique, la R. M. N. montre notamment que les deux protons cycliques ne sont pas couplés.

L'étude des spectres R. M. N. des produits bruts met en évidence l'existence d'une seule pyrrolidine, dans chaque cas. L'addition est stéréosélective.

Les rendements et les caractéristiques R. M. N. (δ par rapport au T. M. S.) des composés 6 obtenus figurent au tableau.

TABLEAU.

Pyrrolidines 4 *et* 6 ($R^1 = C_2H_5$ *sauf* 6 *i*, $R^1 = CH_3$).

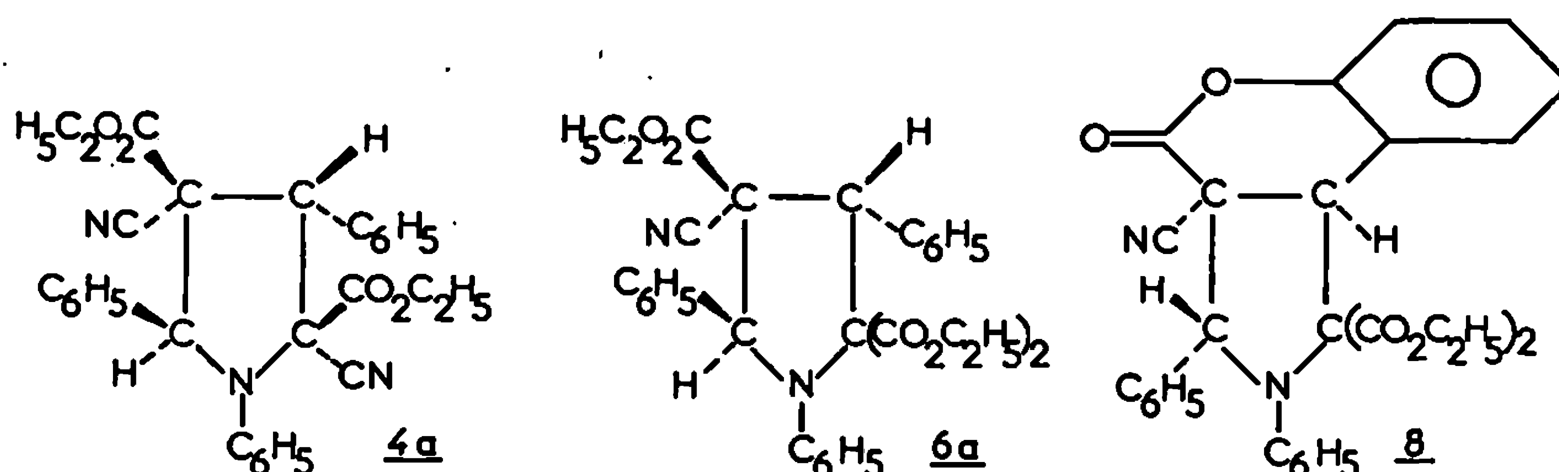
N°	R.	X.	Y.	Temps de réaction (h).	Rdt %.	F (°C).	R. M. N. ($CDCl_3$). δH_{C_3}.	δH_{C_5}.
6 *a*.....	C_6H_5	CN	$CO_2C_2H_5$	68	63	136	5,06	5,78
6 *b*.....	C_6H_5	CN	CN	48	75	135	4,87	5,82
6 *c*.....	C_6H_5	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	60	28	165	5,17	6,41
6 *d*.....	CH_3	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	96	37	70	4,20	6,05
6 *e*.....	*p*-ClC_6H_4	CO_2CH_3	$COCH_3$	88	30	120	5,19	6,48
6 *f*.....	*p*-ClC_6H_4	$COCH_3$	CO_2CH_3	96	33	150	5,20	6,44
6 *g*.....	C_6H_5	$COCH_3$	$COCH_3$	84	14	174	5,21	6,49
6 *h*.....	*o*-$CH_3OC_6H_4$	CN	CO_2CH_3	72	50	145	5,64	5,78
6 *i*.....	C_6H_5	CO_2CH_3	CO_2CH_3	96	26	175	5,15	6,42
4 *a* [1]...	C_6H_5	CN	$CO_2C_2H_5$	[1]	[1]	–	5,12	5,94
4 *b* [1]...	C_6H_5	CN	CN	[1]	[1]	–	4,58	5,70
7......	1 [($X = Y = CO_2R^1$) + tétracyanoéthylène]			58	70	128	–	5,75
8......	1 [($X = Y = CO_2R^1$) + cyano-3 coumarine]			72	78	175	4,92	6,18

2. STÉRÉOCHIMIE DES COMPOSÉS 4 ET 6. — *a*. Les déplacements chimiques δH_{C_3} et δH_{C_5} des protons cycliques permettent d'attribuer à la pyrrolidine 4 *a* la stéréochimie représentée ci-après. En effet, δH_{C_3} de 4 *a* ($5,12.10^{-6}$) est comparable aux δH_{C_3} de 6 *c*, 6 *e*, 6 *f*, 6 *g*, 6 *i*; le proton H_{C_3} de 4 *a* est donc en *cis* des deux groupements esters liés aux carbones 2 et 4. Lorsque H_{C_3} des pyrrolidines 4 et 6 est en *cis* de deux groupements nitriles (4 *b*), δH_{C_3} est considérablement abaissé ($4,58.10^{-6}$). Comme prévu δH_{C_3} de 6 *b* a une valeur intermédiaire (H_{C_3} est en *cis* des

groupements ester et nitrile portés respectivement par les carbones 2 et 4. On peut donc conclure à la conservation de la configuration du composé éthylénique lors de la cycloaddition (C_6H_5 et $CO_2C_2H_5$ en *trans*), ce qui n'est pas surprenant car la stéréospécificité des additions dipolaires-1.3 est connue [(2), (3), (4)]. En ce qui concerne le proton lié au carbone 5 l'examen des valeurs de δH_{C_5} des diverses pyrrolidines étudiées montre qu'il est en *cis* du CN lié au C_4.

On remarquera que les deux noyaux aromatiques liés au C_3 et C_5 sont en *trans*.

b. Un raisonnement analogue conduit à attribuer au composé 6 *a* la même configuration relative des carbones 3, 4 et 5 et à la pyrrolidine obtenue avec la cyano-3 coumarine, la stéréochimie représentée par la formule 8. Bien que l'effet du substituant OCH_3 sur δH_{C_5} ne permette



pas de vérifier la configuration relative des carbones 3 et 4 de 6 *h*, la stéréospécificité bien établie des additions dipolaires conduit à penser que H_{C_3} est en *cis* de $CO_2C_2H_5$ lié à C_4 et δH_{C_5} montre que H_{C_5} est en *cis* de CN lié à C_4. Les deux noyaux aromatiques substituant les carbones 3 et 5 sont encore en *trans*. Si l'on passe de 6 *h* à 8, seul le carbone 4 a inversé sa configuration.

c. Les deux α-acyl parachlorocinnamates de méthyle (5) conduisent comme attendu, aux deux pyrrolidines isomères géométriques 6 *e* et 6 *f*. Les déplacements chimiques des protons cycliques ne permettent pas de discuter la stéréochimie de ces pyrrolidines. Par contre, les signaux des méthyles des groupements $COCH_3$ et CO_2CH_3 ont des positions très différentes pour 6 *e* et 6 *f*.

	6 *e*.	6 *f*.	6 *g*.
CH_3 (cétone). 10^{-6}	1,10	1,58	1,13 et 1,54
CH_3 (ester) . 10^{-6}	3,17	2,94	—

La comparaison des déplacements chimiques des deux méthyles cétoniques de la pyrrolidine 6 *g* avec ceux des composés 6 *e* et 6 *f*, conduit à penser que cette variation résulte de l'inversion de la configuration du carbone 4 lorsque l'on passe de 6 *e* à 6 *f*.

L'étude de la structure de ces pyrrolidines ainsi que la stéréochimie de la thermolyse des triazolines 1 et de l'ouverture des aziridines 2 (6) est actuellement poursuivie.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) F. Texier et R. Carrié, *Tetrahedron Letters*, 10, 1969, p. 823.
(2) R. Huisgen, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 2, 1963, p. 565.
(3) R. A. Firestone, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2285.
(4) R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2291.
(5) R. Danion-Bougot et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1968, p. 2526.
(6) R. Huisgen, W. Scheer et H. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1753.

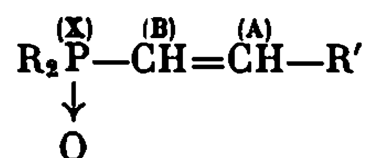
(*Groupe de Recherches*
de Physicochimie structurale,
Faculté des Sciences,
B. P. n° B 31,
35-*Rennes-Beaulieu*, *Ille-et-Vilaine*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des couplages phosphore-proton à travers deux ou trois liaisons dans les oxydes de phosphine éthyléniques.* Note (*)

de Mmes **Rose-Marie Lequan** et **Marie-Paule Simonnin**, présentée par M. Henri Normant.

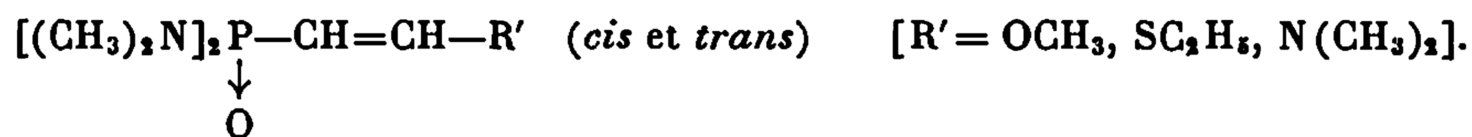
Les spectres de résonance protonique de divers oxydes de phosphine éthyléniques du type : $R_2P(O)$—CH=CH—R′ montrent que les couplages phosphore-proton à travers deux et trois liaisons diminuent quand les radicaux R′ fixés sur la double liaison deviennent plus électronégatifs. Le couplage phosphore-proton à travers trois liaisons augmente avec la constante de Taft σ_I du groupement R lié au phosphore.

Un article récent de Arens et coll ([1]) nous incite à publier les résultats obtenus lors de la synthèse et l'étude en R. M. N. des oxydes de phosphine éthyléniques du type



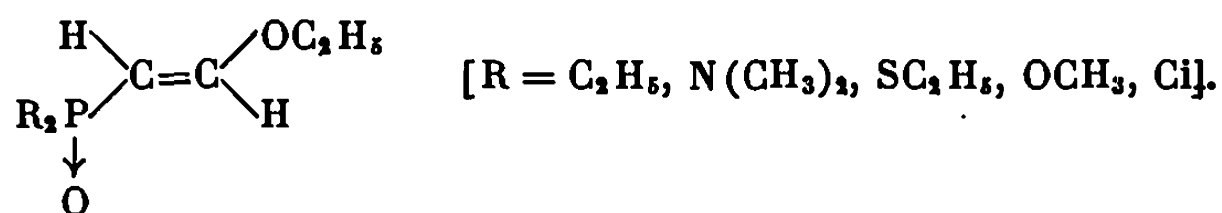
Ce travail qui a fait l'objet d'une thèse de troisième cycle ([2]) a été entrepris afin de mettre en évidence, d'une part le rôle des radicaux R′ fixés sur la double liaison, et d'autre part, celui des groupements R liés au phosphore, sur la grandeur des couplages $^2J_{BX}$ et $^3J_{AX}$. Dans quelques systèmes éthyléniques, ces couplages ont été trouvés positifs [([3]), ([4])].

Les additions nucléophiles de méthanol, d'éthane-thiol et de diméthylamine sur l'oxyde de bis-(diméthyl-amino)-éthynyl-phosphine précédemment décrit ([5]) ont permis l'obtention d'oxydes de phosphine éthyléniques diversement substitués sur la double liaison, de formule générale :



Les paramètres de R. M. N. de ces dérivés sont groupés dans le tableau I.

Un deuxième type d'oxydes de phosphine éthyléniques (*trans*) a été préparé :



L'oxyde de dichloro-(éthoxy-2 éthène)-1 yl-phosphine permet d'accéder à ces dérivés ([6]). La réactivité des atomes de chlore vis-à-vis du magnésien

TABLEAU I ([a]).

Oxydes de phosphine du type : $[(CH_3)_2N]_2\overset{(X)}{P}(\rightarrow O)—\overset{(B)}{C}H=\overset{(A)}{C}H—R'$.

Composés R = $(CH_3)_2N$.	$E_{R'}$ ([b])	δ_A.	δ_B.	$^3J_{AB}$ *cis.*	$^3J_{AB}$ *trans.*	$^3J_{AX}$ *cis.*	$^3J_{AX}$ *trans.*	$^2J_{BX}^{gem}$.
$R_2P(\rightarrow O)(H)C=C(H)(SC_2H_5)$ (**)...	2,63	7,22	5,55	12,3	–	–	40,4	14,9
$R_2P(\rightarrow O)(H)C=C(SC_2H_5)(H)$ (**)...	2,63	7,23	5,65	–	16,3	18,4	–	16,1
$R_2P(\rightarrow O)(H)C=C(N(CH_3)_2)(H)$ (**).	2,91	6,82	3,75	–	14	14	–	14
$R_2P(\rightarrow O)(H)C=C(H)(OCH_3)$ (*)....	3,32	6,86	4,40	7,9₅	–	–	32,9	8,8
$R_2P(\rightarrow O)(H)C=C(OCH_3)(H)$ (*)....	3,32	7,04	5,00	–	13,4	10,5	–	10,8₄

δ en parties par million (T. M. S. : référence interne); J en hertz.
(*) sans solvant; (**) dans $CDCl_3$.
([a]) Spectres enregistrés sur un appareil « Varian » A-60.
([b]) Réf. ([9]).

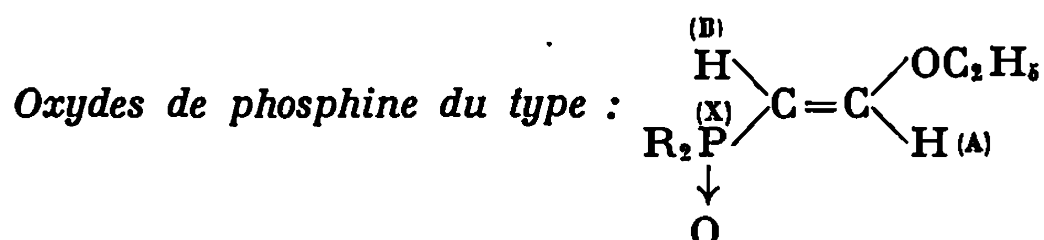
du bromure d'éthyle, du thiolate de sodium, de la diméthylamine et de l'alcool méthylique a conduit aux oxydes groupés dans le tableau II.

La grandeur des couplages $^3J_{AX}$ permet de préciser la stéréochimie de la double liaison, en effet : $^3J_{AX}^{cis} < {}^3J_{AX}^{trans}$ ([7]) et $^3J_{AX}^{trans} \geq 30$ à 40 Hz.

Les résultats obtenus (tableau I) montrent que les couplages phosphore-proton à travers deux et trois liaisons varient de la même façon que les couplages proton-proton correspondant : ils diminuent quand augmente l'électronégativité des radicaux R′ fixés sur la double liaison. Le travail de Arens ([4]) conduit à une conclusion analogue. La grandeur relative des couplages $^2J_{BX}$ et $^3J_{AX}$ dépend de la nature du radical R′. Dans le cas de substituants peu électronégatifs $^3J_{AX}^{cis} > {}^2J_{BX}$. Quand ce radical est très électronégatif ($R' = OCH_3$ ou OC_2H_5), $^2J_{BX}$ devient plus grand que $^3J_{AX}$.

TABLEAU II.

Oxydes de phosphine du type :



R.	σ_i (b).	δ_A.	δ_B.	$^3J_{AB}$.	$^3J_{AX}^{cis}$.	$^2J_{BX}^{gem}$.
C_2H_5 (**)...........	—0,05	7,05	4,68	13,5₅	10,1₆	18,4₁
$N(CH_3)_2$ (**)........	+0,10	7,09	4,75	13,4₈	10,3₈	11,7₄
SC_2H_5 (**)..........	+0,25	7,26	5,08	13,3₈	12,3₅	20,3₉
OC_2H_5 (a)..........	+0,25	7,16	4,82	–	11,6	10,5
OCH_3 (***)..........	+0,25	7,12	4,62	13,8₄	11,4₈	9,6₈
Cl (*)..............	+0,47	7,49	5,57	13,2₅	14,1	23

(*) sans solvant; (**) dans $CDCl_3$; (***) dans CCl_4.
(a) Réf. [10].
(b) Réf. [11].

La comparaison des oxydes de phosphine diversement substitués sur le phosphore montre que le couplage $^2J_{BX}$ n'est pas relié de façon simple aux effets électroniques inductifs ou mésomères du radical R fixé sur le phosphore. Par contre, le couplage $^3J_{AX}^{cis}$ augmente avec la constante de Taft σ_i, du groupement R. Un comportement analogue est observé dans les oxydes de phophine alléniques portant différents groupements sur le phosphore [8].

(*) Séance du 31 mars 1969.

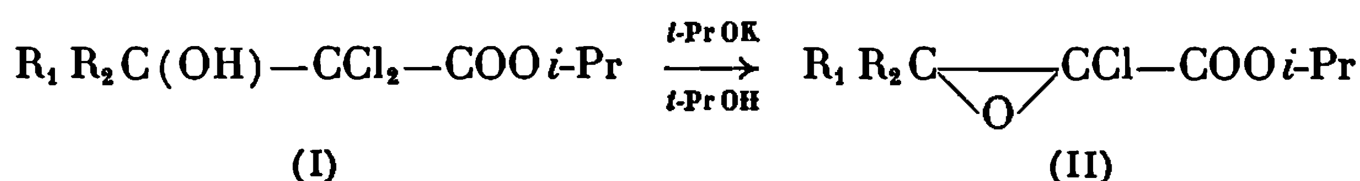
(1) W. HAGENS, H. J. T. BOS, W. VOSKUIL et J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88, 1969, p. 71.
(2) R. M. LEQUAN, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 26 juin 1968.
(3) J. E. LANCASTER, *Spectrochim. Acta*, 23, 1967, p. 1449.
(4) W. A. ANDERSON et R. FREEMAN, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1518.
(5) C. CHARRIER et M. P. SIMONNIN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 995.
(6) YA. A. LEVIN, V. S. GALEEV et E. K. TRUTNEVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 37, 1967, p. 1872.
(7) C. BENEZRA et G. OURISSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1825.
(8) C. CHARRIER et M. P. SIMONNIN, *Org. Mag. Res.*, 1. 1969, p. 27.
(9) P. LASZLO et P. VON RAGUE SCHLEYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 87.
(10) M. LENZI, G. STURTZ et G. LAVIELLE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1425.
(11) R. W. TAFT et I. C. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1957, p. 2436.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique et de Spectrographie,*
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les aldéhydes aliphatiques dans la réaction de Darzens des esters mono et dichloroacétiques. Un effet de solvatation spécifique par liaison hydrogène.* Note (*) de MM. **Bertrand Castro**, **Jean Villieras** et **Nilda Ferracutti** [1], présentée par M. Henri Normant.

Il est établi que la réaction de Darzens peut fournir de bons rendements en esters glycidiques à partir des aldéhydes aliphatiques et des mono ou dichloracétate d'isopropyle en utilisant l'isopropylate de potassium dans l'isopropanol.

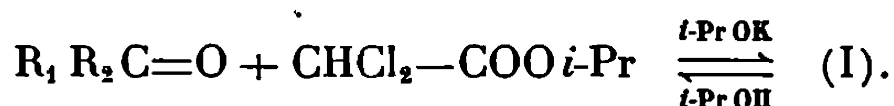
Dans une Note précédente [2] nous avions établi que la cyclisation en esters glycidiques α-chlorés II de β-hydroxy-α, α dichloroesters (I) obtenus par synthèse magnésienne [3] ou zincique [4] à partir des esters trichloroacétiques s'effectuait dans les meilleures conditions dans l'isopropanol en présence d'isopropylate de potassium :



$$R_1R_2C(OH)-CCl_2-COO\,i\text{-Pr} \xrightarrow[i\text{-PrOH}]{i\text{-PrOK}} R_1R_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CCl-COO\,i\text{-Pr}$$

(I) (II)

Or ces conditions sont en principe celles qui permettraient la rétrogradation réversible de (I) vers les produits initiaux de la réaction de Darzens [5] :

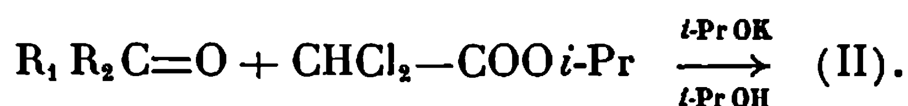


$$R_1R_2C{=}O + CHCl_2-COO\,i\text{-Pr} \underset{i\text{-PrOH}}{\overset{i\text{-PrOK}}{\rightleftharpoons}} (I).$$

Il était donc intéressant de reprendre dans ces mêmes conditions avec le dichloroacétate d'isopropyle les synthèses d'esters glycidiques α-chlorés que nous avions effectués à partir des dichlororhydrines de type (I).

Cette réaction avait été tentée par Martynov et Titov [6] et Mc Donald et Schwab [7] qui avaient obtenu en solvant aprotique le chloropyruvate : $C_6H_5CHCl-COCOOC_2H_5$.

Dans l'isopropanol, nous synthétisons les esters II avec de bons rendements (tableau A) :



$$R_1R_2C{=}O + CHCl_2-COO\,i\text{-Pr} \xrightarrow[i\text{-PrOH}]{i\text{-PrOK}} (II).$$

Les bons résultats obtenus à partir des aldéhydes nous ont incité à tenter dans l'isopropanol la condensation du monochloroacétate d'isopropyle sur les aldéhydes aliphatiques. La réaction de Darzens conduite dans les conditions classiques (solvant aprotique) est connue pour donner

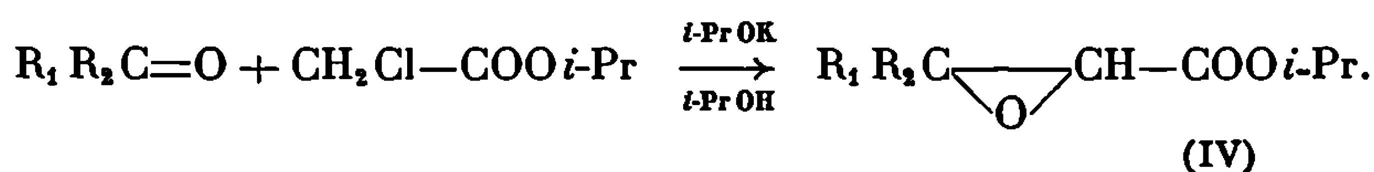
des résultats très médiocres avec les homologues de l'acétaldéhyde [(8), (9)]; on obtient beaucoup de produits d'aldolisation et de polymères.

TABLEAU A.

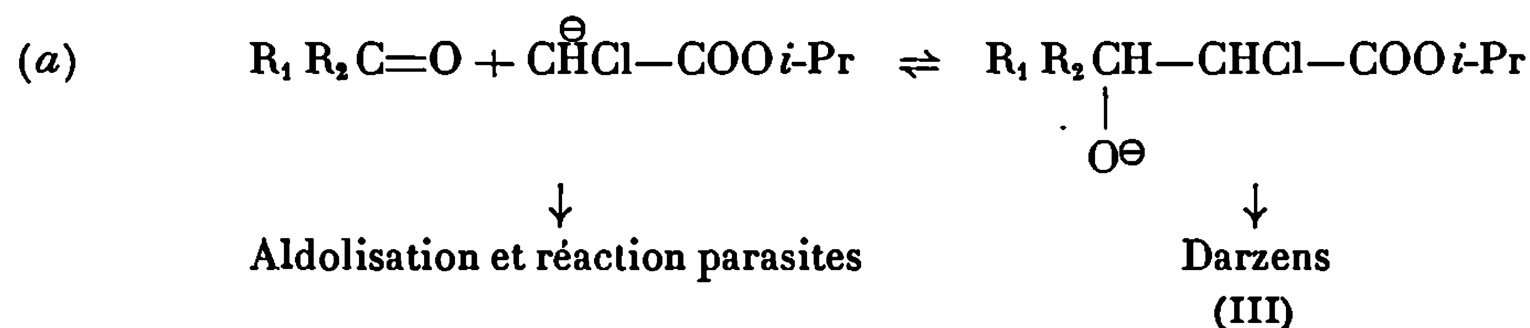
Ester.	Dérivé Carbonylé.	Produit obtenu.	Rdt %.
$CHCl_2—COO—R$...	CH_3CHO	$CH_3—CH\overset{O}{\diagdown\diagup}C(Cl)—COO—R$	48
	CH_3CH_2CHO	$CH_3CH_2—CH\overset{O}{\diagdown\diagup}C(Cl)—COO—R$	52
	iso-C_3H_7CHO	iso $C_3H_7CH\overset{O}{\diagdown\diagup}C(Cl)—COO—R$	91
	ter-C_4H_9CHO	ter $C_4H_9CH\overset{O}{\diagdown\diagup}C(Cl)—COO—R$	83
	CH_3COCH_3	$(CH_3)_2C\overset{O}{\diagdown\diagup}C(Cl)—COO—R$	50
	$CH_3—CO—C_2H_5$	$C_2H_5(CH_3)C\overset{O}{\diagdown\diagup}C(Cl)—COO—R$	56

R = iso—C_3H_7.

Dans les conditions expérimentales que nous proposons on peut voir (tableau B) que ces composés conduisent à d'excellents rendements de condensation.


$$R_1R_2C{=}O + CH_2Cl—COO\,i\text{-}Pr \xrightarrow[i\text{-}Pr\,OH]{i\text{-}Pr\,OK} R_1R_2C\overset{O}{\diagdown\diagup}CH—COO\,i\text{-}Pr. \quad \text{(IV)}$$

Ce résultat peut être interprété par déplacement de l'équilibre


$$(a) \qquad R_1R_2C{=}O + \overset{\ominus}{C}HCl—COO\,i\text{-}Pr \rightleftharpoons R_1R_2CH(O^{\ominus})—CHCl—COO\,i\text{-}Pr$$

vers la droite en milieu protique; (III) dont la charge est localisée étant plus stabilisé par solvatation par liaison hydrogène que l'énolate de départ.

En milieu aprotique l'équilibre est au contraire déplacé vers la gauche; les cétones conduisent néanmoins à un alcoolate (III) tertiaire suffisamment réactif, pour que sa faible concentration n'empêche pas la cyclisation de Darzens d'être plus rapide que l'aldolisation.

Les aldéhydes conduisent à un alcoolate (III) secondaire peu réactif; la concentration en (III) étant faible la vitesse d'aldolisation est alors prépondérante.

TABLEAU B.

Ester.	Dérivé carbonylé.	Produit obtenu.	Rdt %
$CH_2ClCOO{-}R$...	CH_3CHO	$CH_3CH\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH{-}COO{-}R$	44
	CH_3CH_2CHO	$CH_3CH_2{-}CH\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH{-}COO{-}R$	41
	iso-C_3H_7CHO	iso-$C_3H_7CH\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH{-}COO{-}R$	70
	iso-C_4H_9CHO	iso-$C_4H_9{-}CH\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH{-}COO{-}R$	88
	ter-C_4H_9CHO	ter-$C_4H_9CH\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH{-}COO{-}R$	68
	$CH_3CH{=}CH{-}CHO$	$CH_3CH{=}CH{-}CH\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH{-}COO{-}R$	45
	CH_3COCH_3	$(CH_3)_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH{-}COO{-}$iso-$C_3H_7$	26
	$CH_3COC_2H_5$	$(C_2H_5)_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH{-}COO{-}R$	68

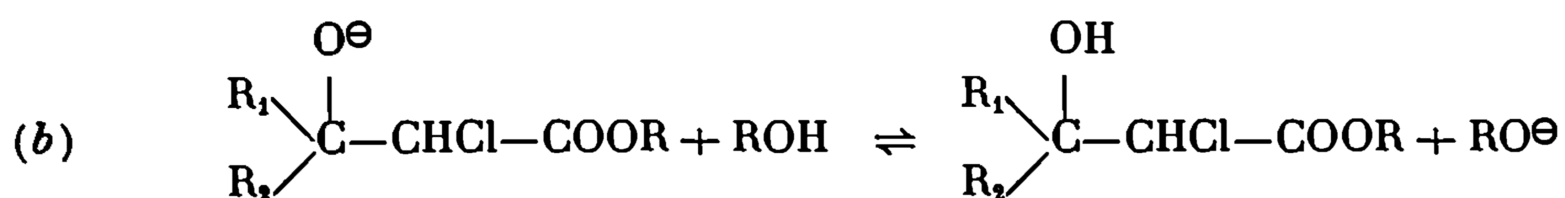
R = iso—C_3H_7.

En solvant protique l'équilibre est déplacé vers la droite et la concentration de (III) devient importante. Malgré la baisse de réactivité de l'alcoolate on observe néanmoins une vitesse de cyclisation supérieure à la vitesse d'aldolisation (tableau C).

TABLEAU C.

$v_{Darzens} = k_D$ [III].	Cétones : k_D grand.	Aldéhydes : k_D petit.
Solvant aprotique : [III] faible	v_D grande	v_D petite
Solvant protique : [III] forte	v_D grande	v_D petite

Le solvant ne doit pas être trop acide car la réaction est alors ralentie par protonation excessive de l'alcoolate (III). L'isopropanol représente un bon compromis pour la condensation des aldéhydes et des cétones, l'éthanol se révèle en effet trop acide pour donner lieu à la cyclisation dans le cas de ces dernières; l'équilibre (*b*) est en effet déplacé vers la droite dans ce cas :



$$(b)\qquad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!\underset{}{\overset{O^\ominus}{C}}{-}CHCl{-}COOR + ROH \rightleftharpoons \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{C}{-}CHCl{-}COOR + RO^\ominus$$

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) Université Nationale du Sud Bahia Blanca (Argentine). Stage Post doctoral réalisé avec le concours du Centre international des Stages.

([2]) B. Castro, J. Villieras et N. Ferracutti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1502.
([3]) J. Villieras et B. Castro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 246.
([4]) J. Villieras, B. Castro et N. Ferracutti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 915.
([5]) H. E. Zimmermann et L. Ahramsian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5459.
([6]) V. F. Martinov et M. I. Titov, *Zh. Obshch. Kim.*, 32, 1962, p. 319.
([7]) R. M. Mc Donald et P. A. Schwab, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2459.
([8]) M. S. Newman et B. J. Magerlin, *Organic Reactions*, V, Weley and Sons, 1949, p. 416.
([9]) L. Field et C. G. Carlile, *J. Org. Chem.*, 26, 1960, p. 3170.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouvelles triazines.* Note (*) de MM. **Michel Noël**, **Étienne Prugnard** et **Gérard Patereau**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation d'α-hydroxyesters avec de nouveaux biguanides hétérocycliques ou dialcoylaminoalcoylés permet la synthèse directe de nouvelles diaminotriazines substituées portant un hydroxyle en α du noyau.

Bamberger [(1), (2)] en 1892 a préparé des diamino-s-triazines à partir de biguanide et de ses dérivés par chauffage de leurs sels avec l'acide formique. Plus tard. Rackmann (3), puis l'« américan Cyanamid Company » (4) montrent que la réaction du biguanide et du phénylbiguanide est applicable aux lactones, imides, amides, orthoesters et amidines (5) aussi bien qu'aux esters, chlorures d'acides et anhydrides. Il nous a paru intéressant d'étendre cette réaction :

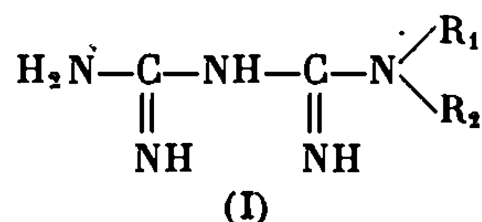
1° aux dérivés des acides α-hydroxycarboxyliques;

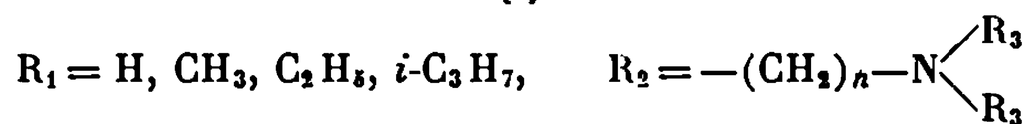
2° aux biguanides à 6 atomes d'azote.

Les α-hydroxyesters à chaîne alcoyle ont été préparés à partir des acides saturés par bromation en α, hydrolyse et estérification (6).

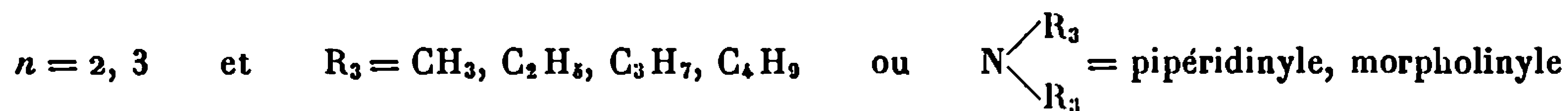
Les esters mandéliques substitués ont été préparés à partir des aldéhydes par l'intermédiaire des cyanhydrines et des iminoesters (7).

La synthèse des biguanides nouveaux :

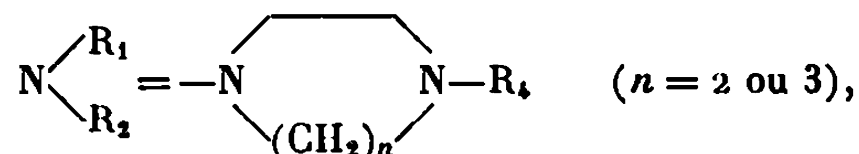


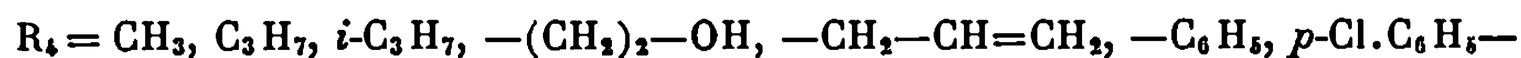


avec



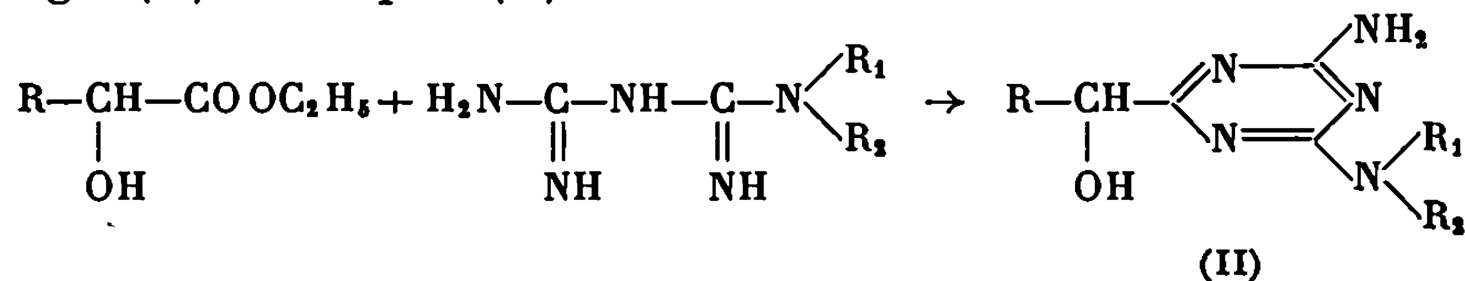
ou bien





a été réalisée selon les cas, d'après Rackmann (3), Slotta et Tschesche (8) ou Curd et Rose (9) par condensation de la dicyandiamide avec un sel de la diamine correspondante. Les composés nouveaux sont réunis dans le tableau I. La condensation des α-hydroxyesters avec ces biguanides se

réalise en milieu alcoolique en présence d'un agent basique tel que le méthylate de sodium dans des conditions analogues à celles décrites par Overberger [10] et Shapiro [11] :



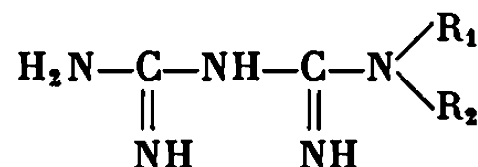
R = alcoyle, phényle ou phényle substitué.

Les α-hydroxytriazines obtenues sont réunies dans le tableau II. Elles ont été isolées sous formes de bases ou de chlorhydrates.

Ce sont des composés racémiques; on peut toutefois en partant des dérivés d'acides optiquement actifs préparer les énantiomorphes.

La structure des composés (II) a été confirmée par étude R. M. N. dans le DMSD 6.

TABLEAU I.



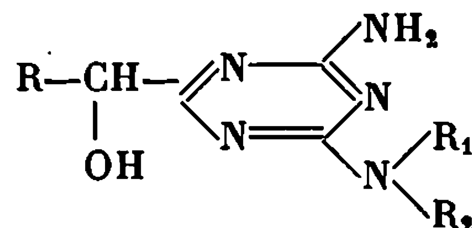
Dans chaque parenthèse on trouvera R_1, R_2, forme, F°C.

(diéthylaminoéthyle, H, 2 HCl, 173) (diméthylaminopropyle, H, 3 HCl, 225) (diéthylaminopropyle, H, H_2CO_3, 1 H_2O, 90) (diméthylaminoisopropyle, H, 2 HCl, 237) (dibutylaminopropyle, H, H_2CO_3, 1 H_2O, 134) (dibutylaminoéthyle, H, H_2CO_3, 116) (dipropylaminopropyle, H, H_2CO_3, H_2O, 108) (perhydroazépinopropyle, H, H_2CO_3, H_2O, 105) (diméthylaminoéthyle, méthyle, 2 HCl, 254) (diméthylaminoéthyle, éthyle, 2 HCl, 181) (diéthylaminoéthyle, méthyle, 2 HCl, 195) (diméthylaminopropyle, méthyle, 2 HCl, 220) (diéthylaminoéthyle, isopropyle, base, 100) (pipéridinoéthyle, H, 2 HCl, 188) (morpholinopropyle, H, base, 110).

Dans chaque parenthèse on trouvera N—R_1R_2, forme, F°C.

(propyl-4 pipérazinyle, 2 HBr, 234) (hydroxyéthyl-4 pipérazinyle, 2 HBr, 170) (allyl-4 pipérazinyle, 2 HBr, 237) (phényl-4 pipérazinyle, 2 HCl, 232 (déc.)) ((chloro-4' phényl-4) pipérazinyle, 3 HCl, 263 (déc.)) (isopropyl-4 pipérazinyle, 2 HBr, 220) (méthyl-4 perhydro-1.4 diazépinyle, 2 HBr, 217).

TABLEAU II.



1° Dans chaque parenthèse on trouvera successivement R et les points de fusion des composés (II) correspondants où N—R_1R_2 est successivement : méthyle-4 pipérazinyle, propyl-4 pipérazinyle, diéthylaminoéthylamino, diéthylaminopropylamino, pipéridinoéthylamino, allyl-4 pipérazinyle.

(H, 157, 165, 148, —, —, —) (méthyle, 152, 117, 100, —, —, —) (éthyle, 132, 116, 85, 90, 104, 105) (propyle, 120, —, —, —, —, —) (butyle, 282, (2 HCl) —, 131, —, 103, —) (isobutyle, 154, —, —, —, —, —) (hexyle, 270, (2 HCl) 71, 75, 99, —, —) (nonyle, 270, (2HCl) —, —, —, —, —) (tétradecyle, 162, —, —, —, —, —) (phényle, 163, 158, 135, 122, 169, 156) (*m*-fluorophényle, 193, —, 138, —, —, 167) (*p*-fluorophényle, 129, 119, 144, 131, —, 118) (*m*-trifluorométhylphényle, 172, 129, 128, —, —, 105) (*m*-chlorophényle,

212, —, 130, 130, —, —) (p-chlorophényle, 144, 148, 140, 136, 173, 116) (p-bromophényle, 138, —, 140, —, —, —) (p-méthylphényle, 148, 132, 128, 136, 168, —) (p-isopropylphényle, 148, —, 106, —, —, —) (m-méthoxyphényle, 145, 120, 97, 142, 133, —) (p-méthoxyphényle, 162, —, 106, 134, —, 122) (dichloro-2.4-phényle, 143, —, —, —, —, —) (dichloro-3.4-phényle, 162, —, 146, —, —, —) (diméthoxy-3.4 phényle, 110, —, —, —, —, —) (méthylènedioxy-3.4-phényle, 168, 150, 70, —, 151, 125) (triméthoxy-3.4.5-phényle, 172, —, 139, 168, 140, —) (cyclohexyle, 169, —, —, —, —, —).

2° Autres composés (II) :

NR_1R_2 = hydroxyéthyl-4 pipérazinyle; R_1 et F°C : éthyle, 117; hexyle, 87; phényle, 192; p-méthylphényle, 155; p-méthoxyphényle, 128; méthylènedioxy-3.4 phényle, 156.

NR_1R_2 = isopropyl-4 pipérazinyle; R et F°C : phényle, 151; éthyle, 110.

NR_1R_2 = phényl-4 pipérazinyle; R et F°C : phényle, 155.

NR_1R_2 = p-chlorophényl-4 pipérazinyle; R et F°C : phényle, 193.

NR_1R_2 = méthyl-4 perhydro-1.4 diazépinyle; R et F°C : éthyle, 125.

NR_1R_2 = diéthylaminoéthylamino; R et F°C : o-chlorophényle, 130.

NR_1R_2 = diméthylaminopropylamino; R et F°C : o-chlorophényle, 139.

NR_1R_2 = diméthylaminopropyl-2-amino; R et F°C : phényle, 142; p-méthylphényle, 172; m-méthoxyphényle, 140; p-méthoxyphényle, 179; méthylènedioxy-3.4 phényle, 173; triméthoxy-3.4.5 phényle, 184.

NR_1R_2 = diéthylaminopropylamino; R et F°C : phényle, 106; p-méthylphényle, 120; p-méthoxyphényle, 104; méthylènedioxy-3.4 phényle, 105.

NR_1R_2 = dipropylaminopropylamino; R et F°C : phényle, 110.

NR_1R_2 = dibutylaminopropylamino; R et F°C : phényle, 99.

NR_1R_2 = morpholinopropylamino; R et F°C : p-méthylphényle, 167; méthylènedioxy-3.4 phényle, 117.

NR_1R_2 = diéthylaminoéthylméthylamino; R et F°C : phényle, 93; éthyle, 69.

NR_1R_2 = diméthylaminoéthylméthylamino; R et F°C : éthyle, 126.

NR_1R_2 = diméthylaminoéthyléthylamino; R et F°C : éthyle, 75.

NR_1R_2 = diméthylaminopropylméthylamino; R et F°C : éthyle, 100.

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) E. Bamberger et W. Dieckman, *Chem. Ber.*, 25, 1892, p. 534.

(2) E. Bamberger et L. Sieberger, *Chem. Ber.*, 25, 1892, p. 525.

(3) K. Rackmann, *Lieb. Ann.*, 376, 1910, p. 163.

(4) J. Thurston et D. Kaiser, U. S. Patent nos 2.309.680, 2.333.452, 2.309.661 et 2.320.882, 1943.

(5) E. Wagner, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 133.

(6) Marvel et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2840.

(7) W. F. Barthel, J. Leon et S. A. Hall, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 488.

(8) K. H. Slotta et R. Tschesche, *Chem. Ber.*, 62, 1929, p. 1398.

(9) H. S. Curd et F. L. Rose, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 729.

(10) C. G. Overberger, Fr. W. Michelotti et Ph. M. Carabateas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1956, p. 941.

(11) Seymour L. Shapiro, Vincent A. Parrino et L. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1958, p. 2220.

(*Société d'Exploitation des Stéroïdes, 37, rue Voltaire, 92-Puteaux, Hauts-de-Seine.*)

BIOCHIMIE. — *Isolement d'ommidine à l'état cristallisé à partir d'yeux de* Locusta migratoria *L.* (*Orthoptères, Acrididae*). Note (*) de M. **Alain Bouthier**, transmise par M. Georges Champetier.

Extraits des yeux de 3 000 *Locusta migratoria* L., 8 mg d'ommidine cristallisée ont été isolés des autres ommochromes oculaires par chromatographie circulaire sur papier, puis par chromatographie sur colonne d'Ecteola dans un gradient de pH pyridine/acide formique. Contrairement à ce qui a déjà été observé sur la rhodommatine, qui cristallise dans des conditions comparables, les cristaux d'ommidine ne sont pas constitués par un complexe de pigment et de pyridine, mais par le pigment seul.

Nous avons prélevé les yeux d'environ 3 000 *Locusta migratoria* L. adultes appartenant à diverses souches de provenances géographiques variées et élevées au laboratoire. Les prélèvements sont effectués soit sur des animaux vivants, soit sur des têtes conservées dans l'éthanol absolu, suivant la technique décrite dans une Note précédente ([1]).

Après broyage au mortier dans l'azote liquide et en présence d'acétone, le matériel est successivement extrait 3 fois à l'acétone, puis 3 fois au méthanol absolu. Entre chaque extraction, le broyat est homogénéisé et centrifugé à 6 000 g pendant 20 mn à 0°C, les surnageants jetés et les culots conservés. Les ommochromes sont enfin extraits en 8 fois successives avec un mélange méthanol absolu/HCl concentré (98 : 2) saturé en SO_2. Les extraits ainsi obtenus, réunis ensemble, sont ensuite portés à sec dans un évaporateur rotatif sous vide, la température du bain-marie étant maintenue à 40°C environ.

Le résidu, repris par l'acide formique pur, est alors réparti sur 25 feuilles de papier à chromatographie « Schleicher und Schüll » 2043 *bm* (30 × 30 cm). Ces chromatogrammes sont développés par chromatographie circulaire, d'abord dans l'eau, puis, après séchage, dans le mélange acide formique/méthanol/eau/acide chlorhydrique (68 : 15 : 12 : 2) ([2]). Les bandes d'ommidine, ainsi séparée des autres ommochromes oculaires, sont éluées en chromatographie descendante avec de l'acide formique pur et les éluats portés à sec sous vide dans un évaporateur rotatif.

Le résidu, repris par une solution de Na_2HPO_4 0,1 M additionné ou non d'un peu de NaOH 0,1 N, est fixé au sommet d'une colonne d'Ecteola cellulose (« Whatman » ET 11) de 2 cm de diamètre et 10 cm de hauteur.

L'ommidine est ensuite éluée de la colonne à l'aide d'un gradient de pH obtenu par un mélange progressif de pyridine 3 M dans l'eau (250 ml dans le mélangeur) et de tampon pyridine 3 M ajusté à pH 6,3 avec de l'acide formique pur (500 ml dans le réservoir) ([3]). Le volume des fractions est de 6 ml.

L'opération, déjà réalisée antérieurement à deux reprises avec d'autres extraits [([3]), ([6])], a été répétée 6 fois. En effet, par cette méthode, l'ommidine cristallise et se dépose au fond des tubes du collecteur de fractions. Les

cristaux sont alors séparés de la solution surnageante colorée, par centrifugation à 7 700 g pendant 20 mn et les surnageants, portés à sec dans un évaporateur rotatif, sont réutilisés pour une nouvelle chromatographie sur colonne dans les conditions décrites ci-dessus. Le poids total de cristaux

Cristaux d'ommidine observés au microscope en lumière polarisée.

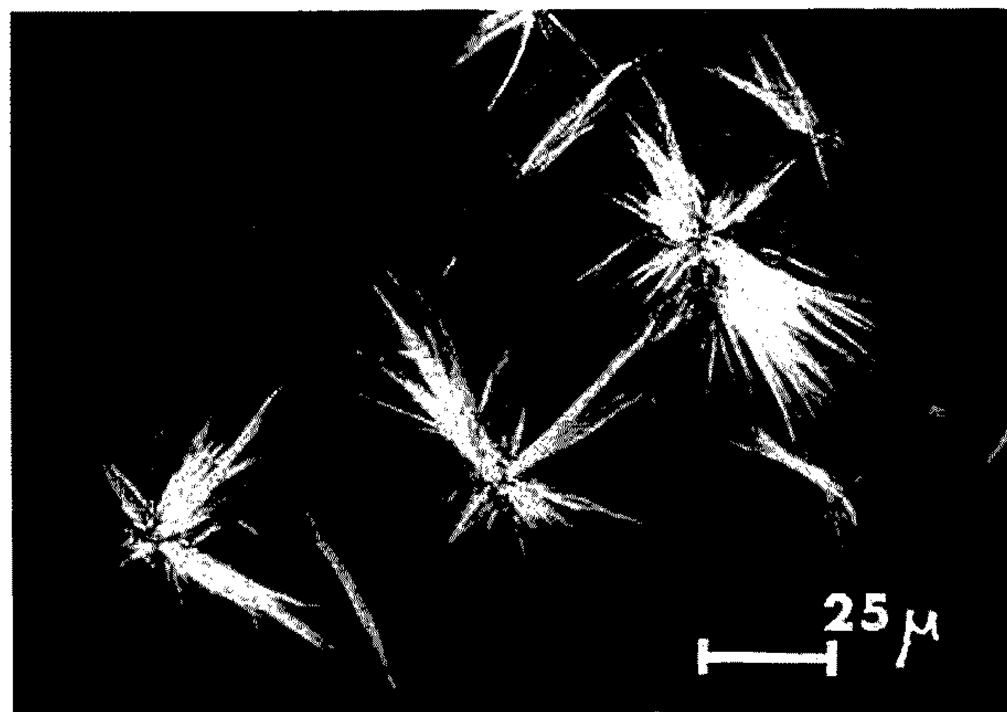


Fig. 1. — Formes de cristallisation rapide.

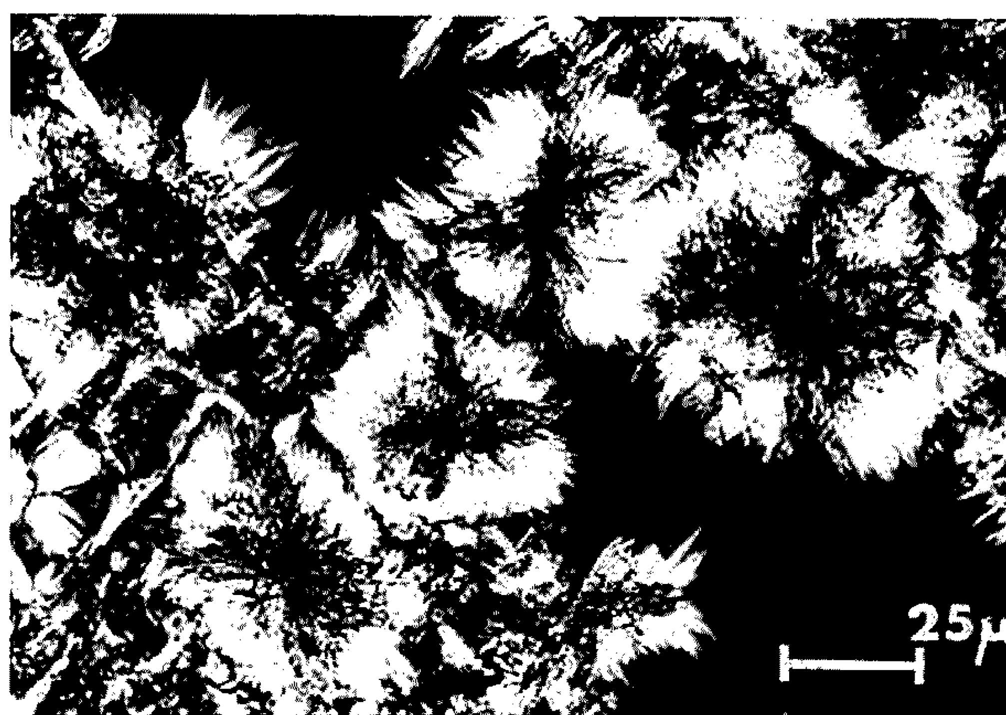


Fig. 2. — Formes de cristallisation lente en oursin avec croix noire.

d'ommidine ainsi obtenu peut être chiffré à 8 mg à l'issue de leur dessiccation.

L'ommidine cristallise dans les fractions comprises entre les pH du gradient de 6,9 à 6,5, apparemment en fonction de la quantité absolue de pigment déposé sur la colonne. Cette cristallisation paraît ne dépendre ni des conditions de température ambiante, ni des conditions d'éclairement et se produit environ 2 h après l'écoulement des fractions dans les tubes du collecteur.

Les cristaux se présentent sous l'aspect de fines aiguilles microscopiques (25 μ de longueur en moyenne) de teinte brune, qui s'assemblent entre elles en plus ou moins grand nombre, suivant que la cristallisation se fait lentement ou rapidement (*fig.* 1 et 2). Les cristaux sont fortement biréfringents : ainsi les oursins, qui correspondent au niveau maximal de coalescence, montrent le phénomène de la croix noire (*fig.* 2).

Nous savons qu'une réaction de même nature a déjà été observée avec un autre ommochrome : la rhodommatine ([4]). Dans ce cas, les cristaux résultent de la formation d'un complexe entre l'ommochrome et la pyridine du gradient d'élution. Aussi avons-nous utilisé, pour doser le taux de participation éventuel de pyridine dans ces cristaux, la méthode ([5]) déjà employée par Butenandt et coll. ([4]). Après un lavage soigné et répété des cristaux à l'eau distillée par homogénéisation et centrifugation à 7 700 g, le culot de cristaux est placé dans un dessiccateur sur $CaCl_2$ et KOH (le P_2O_5 d'abord utilisé par Butenandt s'étant révélé réagir avec la pyridine et en diminuer la quantité) jusqu'à obtention d'un poids constant. Les cristaux sont ensuite mis en suspension à raison de 3,8 mg dans 10 ml de HCl N et centrifugés à 7 700 g pendant 20 mn. Le surnageant clair ne présente pas de maximum d'absorption, ni même d'épaulement, à 256 mμ — λ maximal du chlorhydrate de pyridine ([5]) — par rapport à la pente normale du spectre de l'ommidine dans le même solvant et dans cette gamme de longueurs d'onde.

L'ommidine montre donc un comportement sensiblement différent de celui des ommatines et ceci ne fait qu'ajouter aux caractéristiques déjà décrites par Linzen [([2]), ([3])] qui tendent à faire de l'ommidine une troisième catégorie d'ommochromes distincte des ommines et des ommatines.

(*) Séance du 31 mars 1969.

([1]) A. Bouthier, *Comptes rendus*, 262, série D, 1966, p. 1480.

([2]) B. Linzen, *Z. Naturforsch.*, 21 *b*, n° 11, 1966, p. 1038-1047.

([3]) B. Linzen, *Naturwiss.*, 54, n° 11, 1967, p. 259-267.

([4]) A. Butenandt, E. Biekert, H. Kübler, B. Linzen et P. Traub, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.*, 334, nos 1-6, 1963, p. 71-83.

([5]) M. L. Swain, A. Eisner, C. F. Woodward et B. A. Brice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, n° 4, 1949, p. 1341-1345.

([6]) La première observation de ces cristaux a été faite à l'Institut de Zoologie de l'Université de Munich dans le laboratoire et avec l'aide bienveillante du Docteur B. Linzen.

(*École Normale Supérieure,*
Laboratoire de Zoologie,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence de la grande activité de l'acide pyrophosphorique dans les réactions de condensation alcools-phénols.* Note (*) de MM. GUY BERTHOLON et ROBERT PERRIN, présentée par M. Georges Champetier.

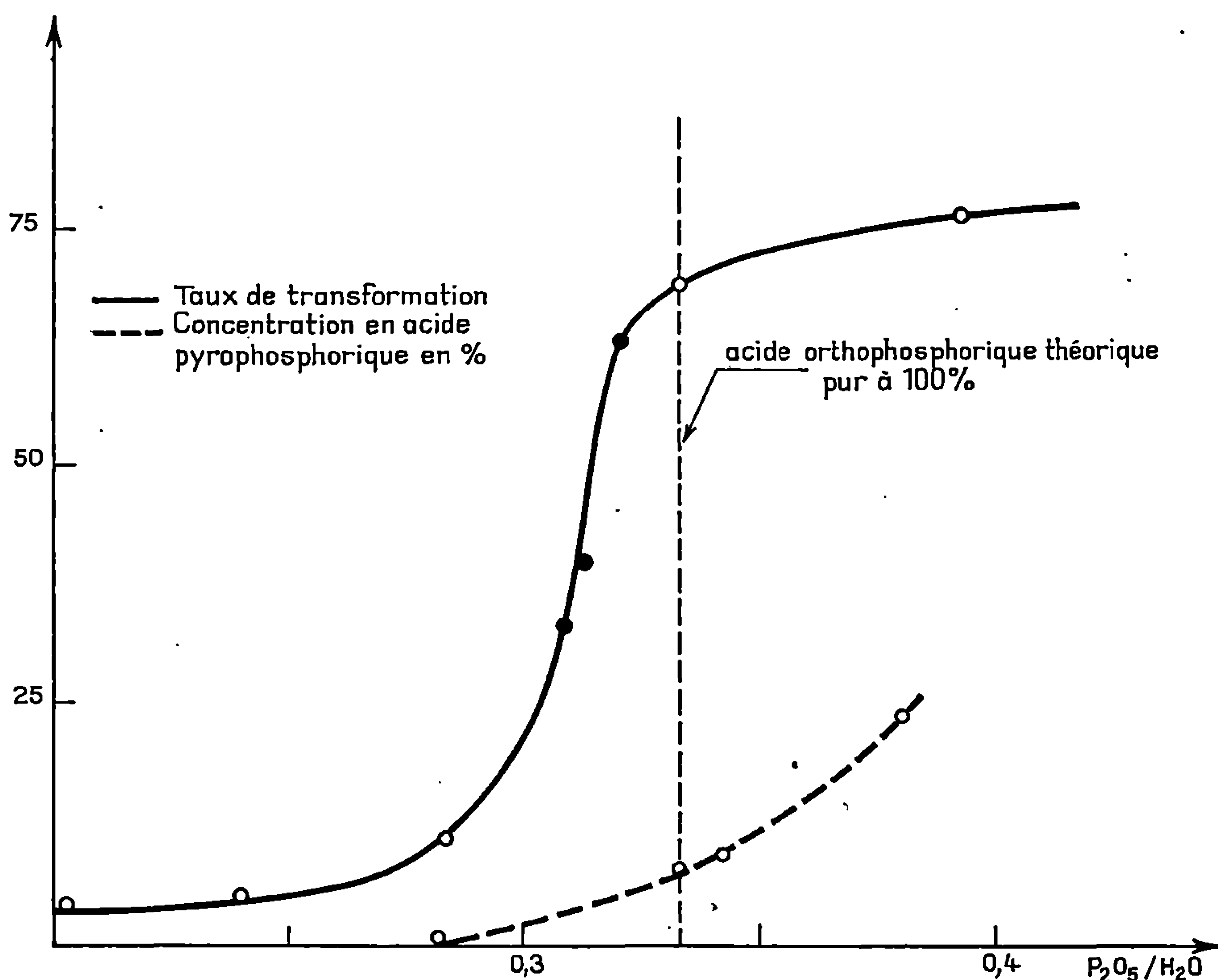
La présence d'acide pyrophosphorique dans l'acide orthophosphorique augmente considérablement les rendements des réactions de condensation alcools-phénols et l'augmentation de sa concentration diminue notablement les temps de réaction. L'emploi de cet acide presque pur permet d'effectuer des condensations alcool primaire-phénol. L'acide pyrophosphorique apparaît ainsi comme l'entité active dans ces réactions.

En 1956, A. L. Huhti et P. A. Gartaganis ([1]) ont déterminé par chromatographie sur papier la composition des mélanges obtenus en chauffant en ampoules scellées des proportions différentes d'anhydride et d'acide phosphoriques. Ces auteurs montrent notamment la très faible influence de la température de chauffage sur la composition de ces mélanges. Seule intervient la concentration que l'on peut exprimer par le rapport P_2O_5/H_2O en mole par mole.

Effectuant des condensations alcools-phénols nous avons recherché quelle était l'influence de ce rapport sur le taux de transformation. Ainsi nous avons réalisé la condensation d'une mole de phénol ordinaire avec une mole d'alcool isopropylique en présence de 200 g d'acide phosphorique à 90°C. A bout de 3 h, le taux de transformation (en moles de phénol entrées en réaction pour 100 moles de phénol initiales) est déterminé par chromatographie en phase gazeuse avec pour phase stationnaire le succinate de diéthylèneglycol.

La courbe en trait plein de la figure donne le taux de transformation en fonction de la concentration de l'acide phosphorique. On observe que le rendement, inférieur à 10 % pour des concentrations en acide phosphorique plus faibles que 0,28, s'élève très rapidement à 70 % lorsque la concentration passe de 0,28 à 0,33. On remarquera que les points obtenus se situent sur la même courbe, que l'acide phosphorique soit préparé en ajoutant à l'acide phosphorique à 85 %, de l'anhydride phosphorique (points creux) ou de l'acide pyrophosphorique (points pleins). La courbe en trait pointillé, déterminée par les auteurs déjà cités, donne en fonction du

rapport P_2O_5/H_2O le nombre de moles d'acide pyrophosphorique dans 100 moles d'acides. La similitude des deux courbes met bien en évidence l'augmentation considérable du taux de transformation lorsque la concentration en acide pyrophosphorique passe de 0 à 10 %. On note que lorsque la concentration en acide dépasse 0,33 le rendement continue d'augmenter mais beaucoup plus faiblement. Cette limitation n'est due qu'à la proportion d'alcool introduit et à la formation de phénols di- et triisopropylés.



La même réaction de condensation effectuée en présence de 200 g d'acide pyrophosphorique presque pur conduit à un taux de transformation de 70 % au bout de 30 mn seulement. D'autre part, la condensation à 180°C de l'alcool éthylique (1 mole) avec le phénol (1 mole) en présence de 200 g d'acide pyrophosphorique pratiquement pur conduit à 20 % d'éthylphénols au bout de 3 h et à 70 % environ, au bout de 12 h. Enfin, l'alcool méthylique dans les mêmes conditions donne 30 % d'anisol après 3 h de réaction.

Ces différents résultats mettent bien en évidence le rôle joué par l'acide pyrophosphorique qui apparaît ainsi comme l'entité active dans les réactions envisagées. On peut penser que c'est son caractère plus acide que celui de l'acide orthophosphorique qui lui permet d'être un excellent agent de condensation. On ne peut en effet le considérer comme un simple déshydra-

tant étant donné les relativement faibles concentrations auxquelles il intervient. On doit noter cependant que le milieu acides phosphoriques est nécessaire à la réalisation des condensations alcools-phénols; de faibles quantités d'acide pyrophosphorique dans le phénol ne conduisent en effet à aucune transformation.

Les résultats que nous avons obtenus sont à rapprocher de ceux de Langlois et Walkey ([2]) rapportés dans *Catalysis* par Emett et évoqués récemment ([3]); la vitesse de polymérisation de différentes oléfines est maximale lorsque la concentration de l'acide phosphorique est 0,28-0,34.

Ce domaine de concentration est celui pour lequel nous avons obtenu des résultats intéressants dans le cas de la condensation des phénols avec les alcools.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) A. L. Huhti et P. A. Gartaganis, *Can. J. Chem.*, 34, 1956, p. 785.

(2) G. E. Langlois et J. E. Walkey, *Proc. 3rd World Petroleum Congr.*, 4, 1951, p. 191 à 200.

(3) E. Weisang et P. Engelhard, *Colloque international sur les phosphates minéraux solides* (*Bull. Soc. chim. Fr.*, n° spécial, 1968, p. 1811-1820).

(Université de Lyon,
Unité de Chimie-Biochimie,
Groupe de Recherches sur les phénols,
43, boulevard du Onze - Novembre - 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transition « mobile-immobile » lors de la formation à 20,4°K, de la première couche d'adsorption de néon sur graphite.* Note (*) de MM. **André Thomy, Xavier Duval** et **Jean Régnier** [1], présentée par M. Maurice Letort.

La première marche de l'isotherme d'adsorption de néon à 20,4°K sur une surface homogène de graphite présente, dans sa partie supérieure, un « accident » correspondant vraisemblablement à une transition « mobile-immobile » du film au cours de la formation de la première couche. Il s'agirait d'un phénomène analogue à celui que nous avons déjà observé dans l'adsorption de krypton également sur graphite.

On sait que, lors de l'adsorption d'un gaz sur une surface uniforme, plusieurs couches monomoléculaires peuvent se former successivement en donnant lieu chacune, à température suffisamment basse, à *un* changement de phase du premier ordre. Ces phénomènes se traduisent par des parties « verticales » dans les isothermes, si bien que ces dernières se présentent comme une succession de « marches », chaque marche correspondant à la formation d'une couche absorbée [2].

Nous avons montré [3] qu'en fait la croissance de la première couche d'adsorption de krypton sur les faces (0001) du graphite pouvait s'accompagner de *deux* changements de phase successifs du premier ordre. Entre 77 et 86°K environ, la première marche des isothermes comporte en effet *deux* parties verticales et non pas une seule, comme on le pensait jusqu'alors. Ces changements de phase ont certainement une signification analogue à ceux que subissent les corps purs dans le cas tridimentionnel : le premier traduirait une « liquéfaction » de la couche, tandis que le second correspondrait à sa « solidification » (transition « mobile-immobile »). Cette hypothèse se trouve appuyée par les travaux de Lander et Morrison [4] qui, par diffration d'électrons lents, ont observé des phases gazeuse, liquide et solide bidimensionnelles dans l'adsorption de brome et césium sur graphite.

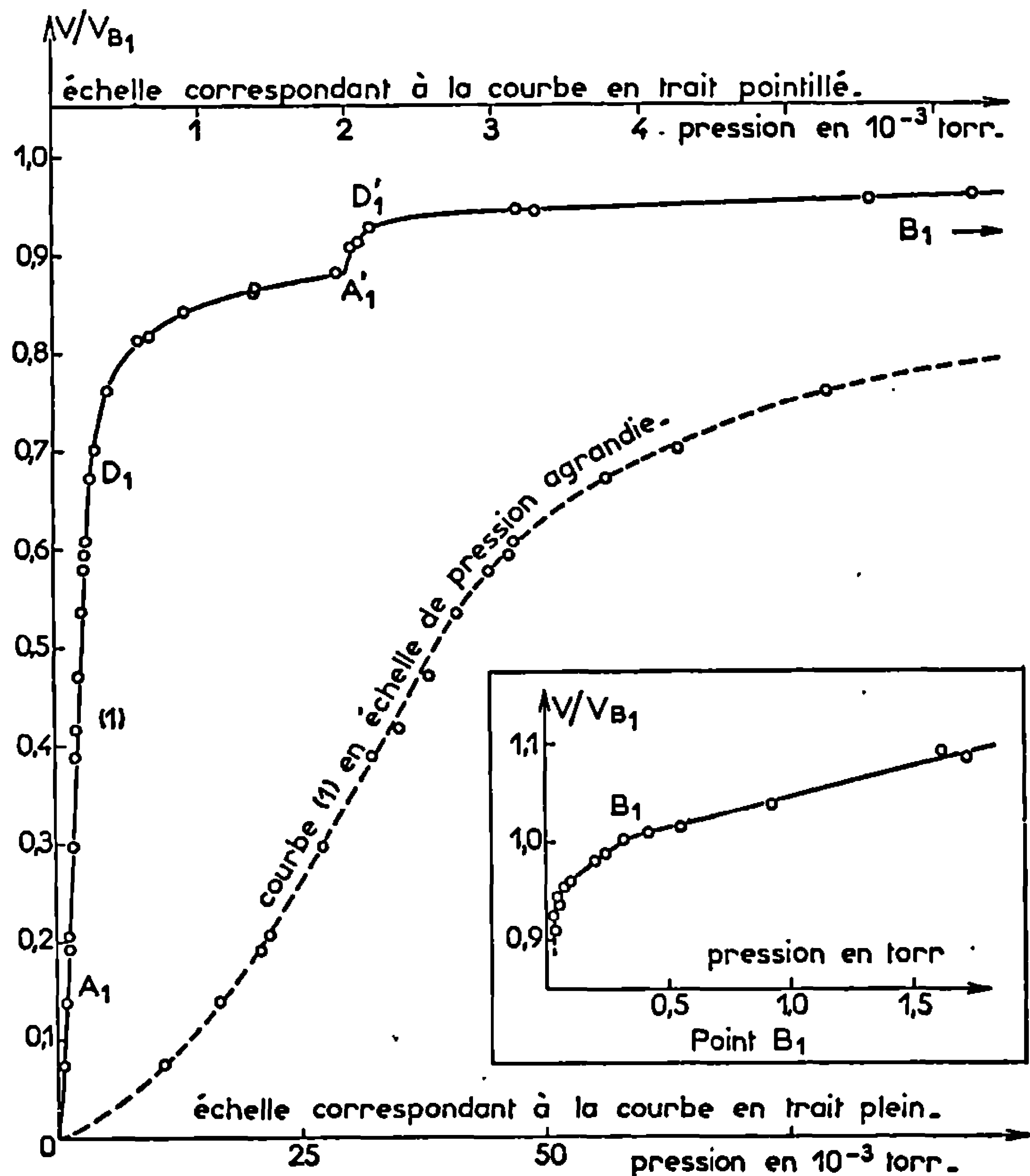
Dans cette Note nous présentons une isotherme d'adsorption de néon sur graphite à 20,4°K, dont la forme laisse supposer que, pour ce système également, des phénomènes analogues se produisent lors de la formation de la première couche.

Détails expérimentaux. — L'adsorbant est du graphite exfolié à partir du composé d'insertion (graphite-chlorure ferrique). Il s'agit, comme nous l'avons montré [[3], [5]], d'une surface exceptionnellement homogène (aire spécifique : environ 60 m^2/g).

Le néon nous a été fourni par la Société « L'Air Liquide ». Il contenait 0,2 % d'impuretés constituées pour moitié d'hydrogène.

L'appareil utilisé est le même que celui précédemment décrit [3].

La cellule d'adsorption était plongée dans un bain d'hydrogène liquide. Étant donné le mode de remplissage, le niveau du bain oscillait d'environ 2 cm de part et d'autre d'un niveau moyen. Il en résultait, en raison de la faible température de l'hydrogène liquide (20,4°K), une imprécision sur les quantités adsorbées devenant importante aux pressions supérieures à quelques torrs. Aussi nous sommes-nous limités aux pressions inférieures



Isotherme d'adsorption à 20,4°K, de néon sur graphite exfolié.

à 4 torrs (pressions relatives p/p_0 inférieures à 0,1). Il nous a cependant été possible d'étudier la plus grande partie de la première marche de l'isotherme.

Nous avons corrigé les pressions de l'effet d'effusion thermique à l'aide de la formule de Takaishi et Sensui en utilisant les données fournies par ces auteurs [6].

Première marche de l'isotherme. — *Point* B_1. — Comme dans le cas du krypton, il existe, à une pression de 0,3 torr ($p/p_0 \simeq 0,01$), une cassure dans l'isotherme, définissant un point anguleux que nous désignons par B_1 (encart de la figure). Ce point correspond très vraisemblablement au moment à partir duquel les forces de répulsion entre les molécules adsorbées l'emportent sur les forces d'attraction [7], les molécules se trou-

vant alors comprimées. Nous avons rapporté les quantités adsorbées à la quantité adsorbée au point B_1.

Transition « mobile-immobile ». — En deçà du point B_1, l'isotherme est analogue à celles de krypton sur graphite vers 100°K ([7]) : elle présente dans sa partie supérieure une portion $A'_1 D'_1$ plus ou moins verticale dont l'étendue correspond au vingtième environ de la quantité adsorbée au point B_1. L'existence d'un tel « accident » dans une isotherme de néon, n'a jamais été signalée dans la littérature jusqu'à présent. Comme dans le cas du krypton, il s'agit sans doute d'une transition « mobile-immobile » du film. En d'autres termes, la première couche se « solidifierait » dès le point A'_1.

La partie inférieure de l'isotherme ($OA_1 D_1 A'_1$) traduit l'enrichissement progressif d'une phase mobile que l'on peut considérer comme un « gaz bidimensionnel » hypercritique. On se trouverait en effet à une température (20,4°K) supérieure à la température critique bidimensionnelle au-dessous de laquelle pourrait se former un « liquide bidimensionnel ». Il est à noter que le point d'inflexion de l'isotherme (*cf.* courbe en trait pointillé) correspond, comme pour le krypton, à une valeur du rapport V/V_{B_1} de 0,4 approximativement.

Signalons enfin, que nous avons pu montrer l'existence de transitions « mobile-immobile » également dans l'adsorption de xénon et méthane sur graphite ([7]).

(*) Séance du 31 mars 1969.

([1]) Avec la collaboration technique de M. Marcel Bagard (Faculté des Sciences de Nancy).

([2]) (*a*) L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1363; (*b*) M. H. Polley, W. D. Schaeffer et W. R. Smith, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 469; (*c*) J. H. Singleton et G. D. Halsey, *Ibid.*, 58, 1954, p. 1011; (*d*) D. M. Young et A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, London, Butterworths, 1962, p. 171.

([3]) A. Thomy et X. Duval, *Coll. internat. C. N. R. S.* (*Adsorption et croissance cristalline*), Nancy, 152, 1965, p. 81.

([4]) J. J. Lander et J. Morrison, *Surface Sci.*, 6, 1967, p. 1.

([5]) X. Duval et A. Thomy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4007.

([6]) T. Takaishi et Y. Sensui, *Trans. Farad. Soc.*, 59, 1963, p. 2503.

([7]) A. Thomy, *Thèse*, Nancy, 1967; à paraître dans le *Journal de Chimie physique.*

*(Centre de Cinétique physique
et chimique,
route de Vandœuvre, 54-Villers-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de la concentration du comburant dans l'inflammation hypergolique du système acide nitrique-paraphénylène-diamine.* Note (*) de MM. **Gérard Jeannin** et **Michel L. Bernard**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a étudié l'influence de la concentration et de la masse des corps actifs sur le délai d'inflammation de la paraphénylènediamine associée à l'acide nitrique. Le mécanisme de l'inflammation hypergolique est indépendant de la concentration de l'agent oxydant.

Pour interpréter les lois empiriques reliant le délai d'inflammation d'un combustible solide par l'acide nitrique fumant au diamètre des grains de combustible [1], nous avons admis un mécanisme de germination [2].

Le délai d'inflammation est fonction des concentrations des corps actifs, de la température, de la pression, etc.

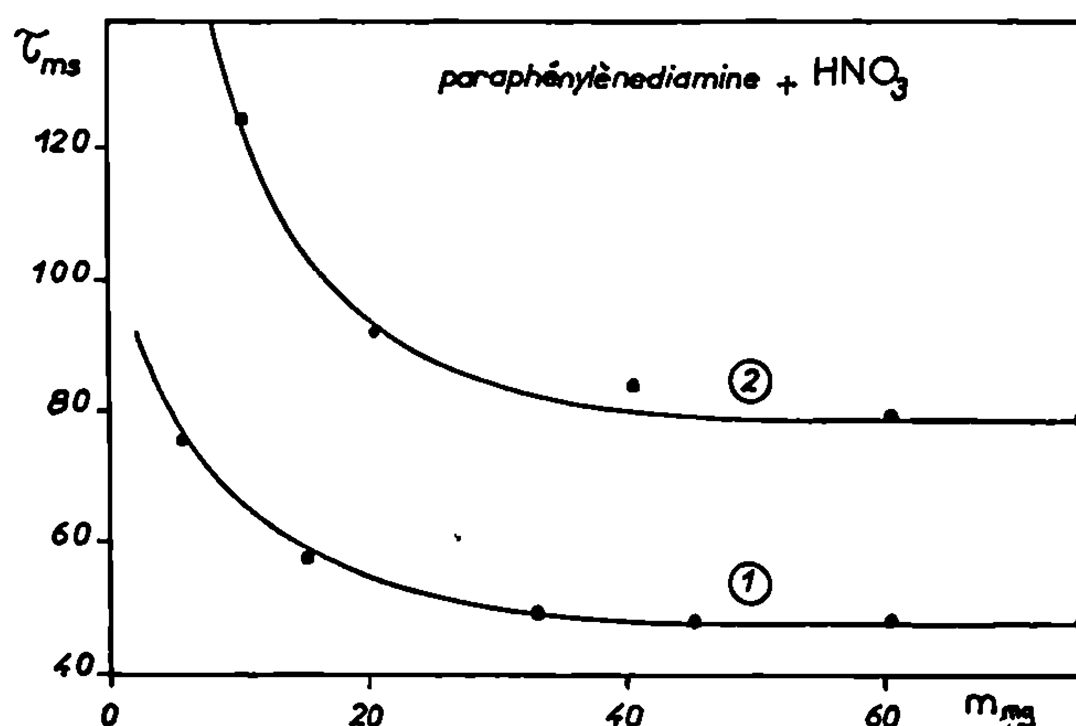


Fig. 1. — Influence de la masse de la paraphénylènediamine sur le délai d'inflammation pour différentes granulométries. (1) $d = 130\ \mu$; (2) $d = 257\ \mu$.

Pour les systèmes hypergoliques solide-gaz, l'influence de la pression sur le délai d'inflammation a fait l'objet de nombreuses études [(3), (4), (5)]. Nous envisageons ici, pour le système hypergolique solide-liquide, le rôle de la concentration de l'acide nitrique.

Nos expériences ont été effectuées sur la paraphénylènediamine associée à des solutions d'acide nitrique de concentrations variables. Le délai d'inflammation a été repéré par la méthode dite « à la goutte » à la température de 20°C sous la pression atmosphérique.

Si l'on utilise une masse de produit organique inférieure à 50 mg, il apparaît une dispersion des résultats et une augmentation du délai d'inflam-

mation (*fig.* 1). Ceci serait dû à la projection de poudre lors de la chute de la goutte, les pertes de combustible étant d'autant plus sensibles que la masse totale de paraphénylènediamine est plus faible. L'anomalie observée résulterait donc d'un contact plus ou moins intime entre les différentes phases du système. L'importance des phénomènes de surface dans la

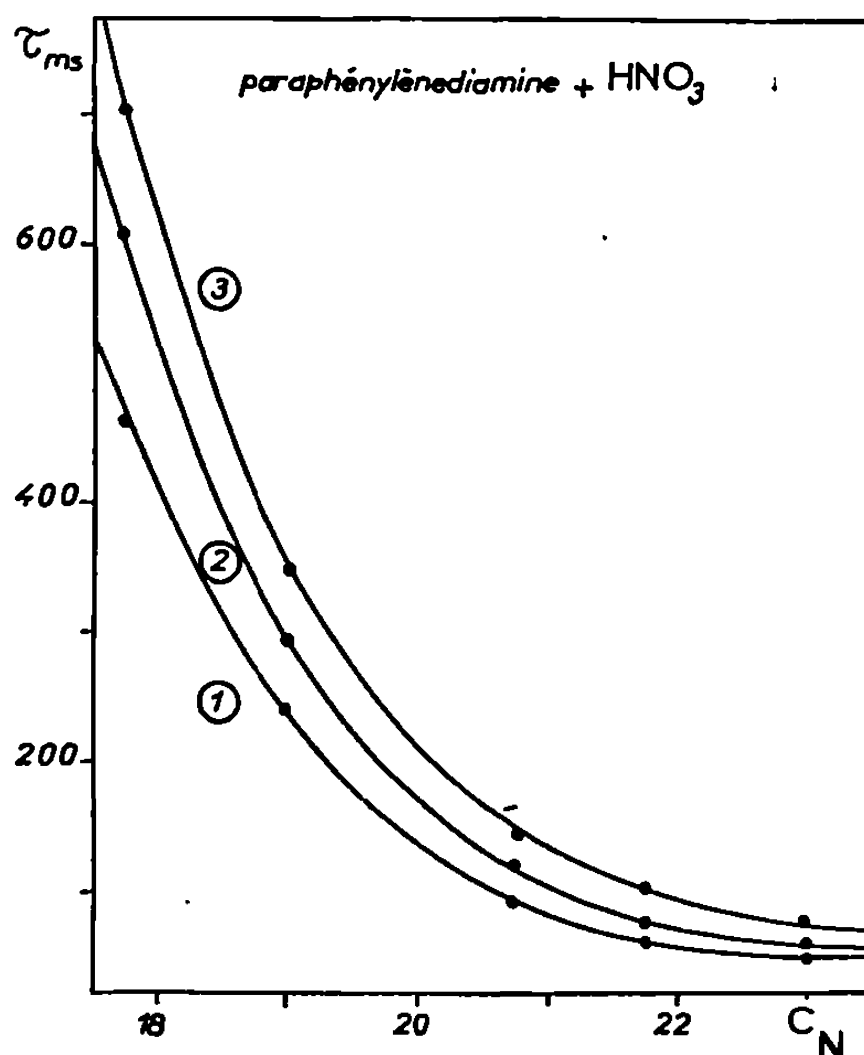


Fig. 2. — Influence de la concentration de HNO_3 sur le délai d'inflammation pour différentes granulométries.
(1) d = 130 μ; (2) d = 180 μ; (3) d = 257 μ.

réaction hypergolique a déjà été signalée [6]. En dessous de 50 mg le temps d'inflammation correspond à un double phénomène, chimique et physique, ce dernier masquant partiellement le premier.

La masse du combustible solide étant fixée à 60 mg, si l'on fait croître la masse de la goutte d'acide nitrique entre 20 et 80 mg on n'observe aucune variation du délai d'inflammation quelle que soit la granulométrie du combustible pulvérulent employé. La réaction hypergolique s'effectue à l'échelle du grain. Dans ces conditions de régime purement chimique on constate que le délai d'inflammation τ varie considérablement pour des concentrations d'acide nitrique comprises entre 23 N et 17 N. Les courbes obtenues en portant τ en fonction de la concentration exprimée en normalité ont une allure hyperbolique (*fig.* 2).

Pour chaque concentration envisagée nous avons réalisé différentes inflammations hypergoliques sur des échantillons de combustible solide dont le diamètre initial des grains est compris entre 80 et 260 μ. Le temps

d'inflammation est relié au diamètre d des particules de combustible suivant l'expression $\tau = Kd^{1/2}$ quelle que soit la quantité d'acide pur présente dans la solution (*fig.* 3). Ce résultat montre que le mécanisme cinétique proposé précédemment ([2]) reste valable lorsque la concentration initiale de l'acide nitrique varie.

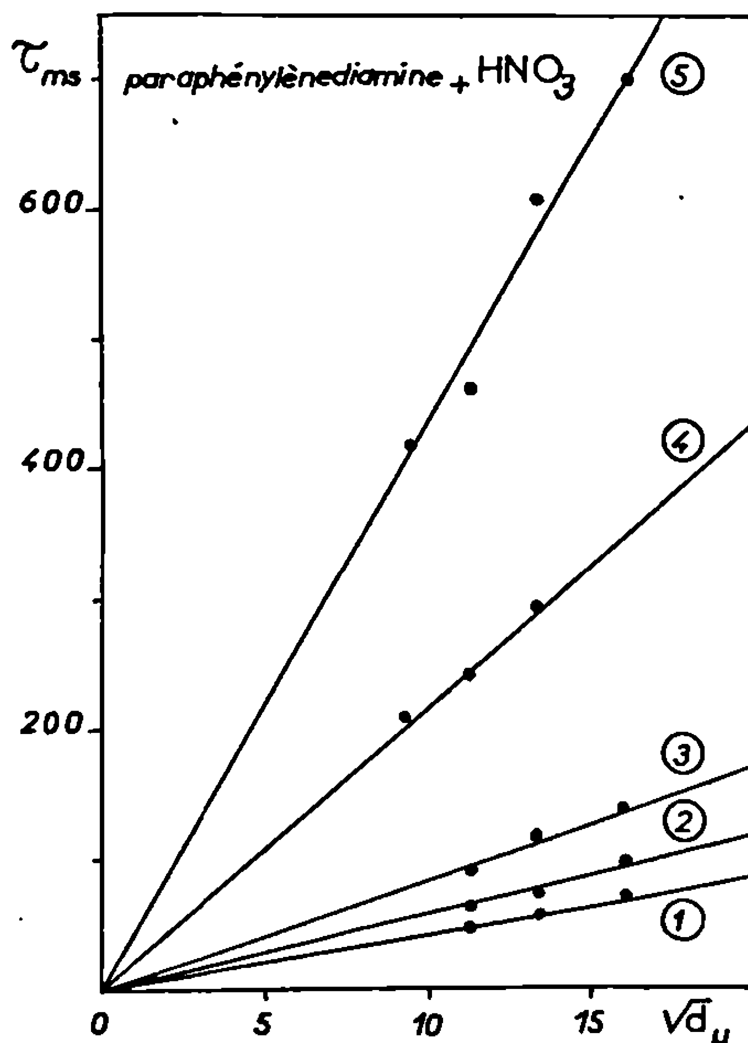


Fig. 3. — Relation entre le délai d'inflammation et le diamètre des grains pour différentes concentrations d'acide nitrique.
(1) $C_{HNO_3} = 23$ N; (2) $C_{HNO_3} = 21,8$ N; (3) $C_{HNO_3} = 20,8$ N; (4) $C_{HNO_3} = 19$ N; (5) $C_{HNO_3} = 17,8$ N.

Nous écrirons alors la vitesse de croissance des germes sous la forme plus générale

$$\frac{dx}{dt} = K'_1 C^n,$$

C est la concentration de l'acide nitrique et n un exposant qui tient compte de l'ordre de la réaction; K'_1 étant une constante cinétique ne dépendant que de la température. L'expression de τ devient

$$\tau = \frac{K' d^{\frac{1}{2}}}{C^n},$$

où K' est une constante.

En première approximation les points expérimentaux satisfont à cette relation. Ce résultat est à rapprocher de celui de R. Anderson, R. S. Brown et L. J. Shannon ([7]), qui proposent une théorie de l'inflammation hypergolique pour les systèmes solides composites-gaz oxydants et relient le délai d'inflammation τ à la concentration C_0 du gaz oxydant par l'expression

$$\tau \propto C_0^{-2n},$$

où n est l'ordre de la réaction.

D'après les auteurs, cette relation exclut tous phénomènes de diffusion et n'est applicable que lorsque la vitesse de réaction est limitée cinétiquement, ce qui rejoint nos hypothèses.

Accordant une importance prépondérante aux réactions de surface on peut à la limite considérer que la vitesse de la réaction hypergolique ou encore le délai d'inflammation est contrôlé par une telle réaction. La réaction de surface, limitative de la vitesse globale, que nous avons supposé être la réaction primaire du type acide-base dépend de la concentration initiale de l'acide, sans pour autant que le mécanisme cinétique en soit affecté. Les études se poursuivent en vue de l'interprétation théorique des lois expérimentales obtenues.

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) M. L. Bernard, Mlle D. Veyssière et M. Granet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1641.
(2) M. L. Bernard, Mlle D. Veyssière et M. Granet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 24.
(3) H. Allen et M. L. Pinns, *Natl. Aeronaut. Space Admin. Tech.*, Note D-1533, 1963.
(4) R. F. Mc Alevy et M. Summerfield, Final Rept. Contract USAF-OSRAF 49 (638)-411.
(5) R. B. Beyer et N. Fishman, *Solid Propellant Rocket Research*, Academic Press, New York, 1960.
(6) M. L. Bernard, *5th Symposium on Combustion*, Pittsburgh, 1954, p. 217-223.
(7) R. Anderson, R. S. Brown et L. J. Shannon, *Role of heterogeneous reactions in ignition of composite solid propellanis*, Chem. Eng. Prog. Symp. Serv. U. S. A., 62, (61), 1966, p. 29.

*(Chimie physique de la Combustion,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.
Faculté des Sciences de Poitiers,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Études chronopotentiométriques du nickel et du cadmium dans l'eutectique* LiCl-KCl *à l'état solide.* Note (*) de MM. **Yvon Pointud**, **Jean Hladik** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie les courbes chronopotentiométriques des chlorures de nickel et de cadmium dans l'électrolyte solide LiCl-KCl. On montre l'influence des courants imposés sur les temps de transition ainsi que sur les potentiels des paliers de réduction et d'oxydation.

Des travaux antérieurs nous ont permis de mettre en évidence les difficultés relatives à l'extension de la chronopotentiométrie dans les électrolytes solides [(1), (2)]. La technique utilisée au cours des présentes études est identique à celle décrite précédemment; l'électrolyte support

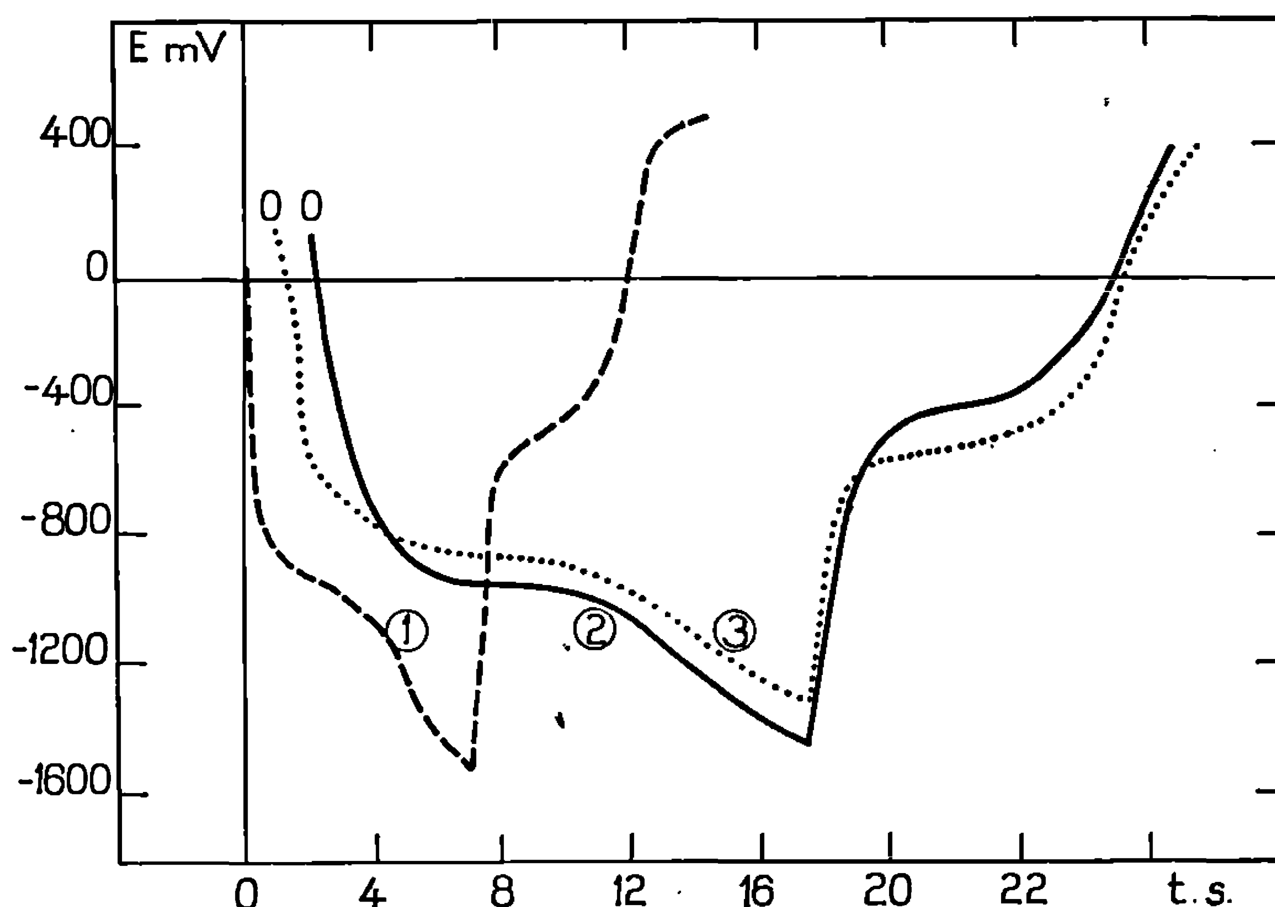


Fig. 1. — Courbes chronopotentiométriques.
Réduction du chlorure de nickel et oxydation du nickel déposé.
Température : 255°C.
Courbe 1 : 2 μA; courbe 2 : 1,5 μA; courbe 3 : 1 μA.

est constitué par l'eutectique LiCl-KCl à l'état solide. Les chronopotentiogrammes de réduction du soluté dissous et d'oxydation du métal déposé sont réalisés de manière continue en milieu solide. Après chaque tracé d'une telle courbe, le solide est liquéfié puis refroidi de nouveau. Ceci évite ainsi l'apparition d'un gradient de concentration au voisinage de l'électrode ce qui modifierait les temps de transition (1).

La figure 1, relative au chlorure de nickel en concentration relativement élevée (5.10^{-2} mole/kg), montre que les chronopotentiogrammes de réduc-

tion et d'oxydation du nickel déposé sont parfaitement définis et reproductibles. Cependant, pour un soluté donné, ces courbes ne sont pas exploitables en deçà d'une concentration relativement élevée, les paliers de transition disparaissant pour donner naissance à des droites à potentiel fixe.

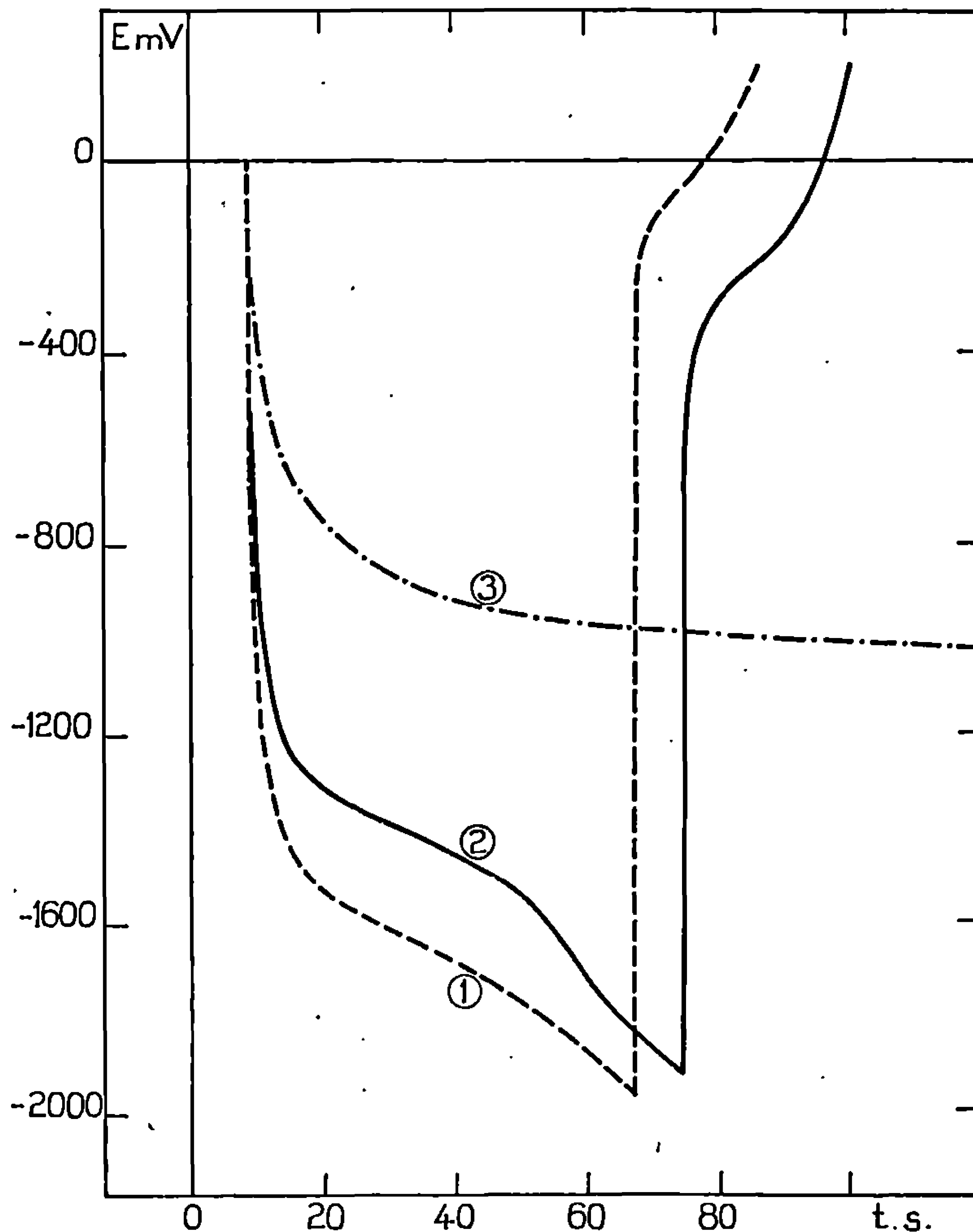


Fig. 2. — Courbes chronopotentiométriques.
Réduction du chlorure de cadmium et oxydation du cadmium déposé.
Température : 288°C. | $CdCl_2$ | = 10^{-2} mole/kg.
Courbe 1 : 2 μA; courbe 2 : 1,5 μA; courbe 3 : 1 μA.

Il en est de même lorsque les courants imposés sont trop faibles, c'est-à-dire pour des intensités inférieures au courant limite de diffusion déterminé à l'aide d'un ebronoampérogramme.

D'autre part, le potentiel du palier de réduction augmente, en valeur absolue, selon le courant imposé, la chute ohmique dans l'électrolyte solide n'étant plus négligeable. La comparaison de deux chronopotentiogrammes à $\tau/4$ (τ, temps de transition) donne une valeur de la résistance de l'ordre de $5.10^4\,\Omega$. Une correction ohmique donne alors pour $E(\tau/4)$ une valeur sensiblement identique pour les chronopotentiogrammes tracés à diverses

intensités. On obtient pour le nickel — 780 et — 560 mV respectivement pour la réduction et l'oxydation; — 1260 et — 730 mV pour le cadmium.

La réoxydation des produits déposés donne des temps de transition bien définis. On observe que les temps de transition sont identiques pour le nickel en réduction et en oxydation, ce qui est conforme aux données théoriques relatives à un composé déposé insoluble. Par contre, la réoxydation du cadmium indique des temps de transition inférieurs à ceux de réduction. Nous avions montré précédemment [(3), (4)] que les chronoampérogrammes du chlorure de cadmium montraient l'apparition de deux pics correspondant au chlorure et à un sous-chlorure formé par dissolution du cadmium. La présente étude chronopotentiométrique, montrant un temps de transition relatif à un produit partiellement soluble, semblerait confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) J. Hladik, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1399.
(2) J. Hladik, J.-C. Fromont et Mme G. Morand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1106.
(3) J. Hladik, Y. Pointud et Mme G. Morand, *J. Chim. Phys.*, 66, no 1, 1969, p. 113.
(4) Mme G. Morand et J. Hladik, *Électrochimie des sels fondus*, Masson et Cie, Paris (sous presse).

(*Laboratoire de Physique générale,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Synthèse en monocristaux et structure cristalline de l'oxyde* $UTiNb_2O_{10}$. Note (*) de M. **Raymond Chevalier** et Mme **Madeleine Gasperin**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude structurale de $UTiNb_2O_{10}$ a été réalisée sur un cristal taillé en forme de sphère et a conduit à un facteur « R » = 0,04. Cet oxyde appartient à la série $U^{6+}(Ti_x, Nb_{1-x})^{4+}Nb_2^{5+}O_{10}$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Un mécanisme est proposé pour tenter d'expliquer à la fois la non-stœchiométrie de UNb_3O_{10} et celle de $UTiNb_2O_{10}$.

Cette synthèse a été entreprise en vue de confirmer la présence d'un ion Nb^{4+} pour deux ions Nb^{5+} dans le composé UNb_3O_{10} [(1), (2)].

Nous avons donc effectué le remplacement du Nb^{4+} par du Ti^{4+} de rayon ionique voisin.

Synthèse et propriétés cristallographiques. — Nous opérons selon le même mode opératoire que pour UNb_3O_{10}, à savoir chauffage dans l'air des oxydes U_3O_8, Nb_2O_5 et TiO_2 en proportions voulues en présence d'acide borique, à une température de 1 200°C.

Les cristaux obtenus sont très durs, noirs et opaques. Les diagrammes de cristal tournant, Weissenberg et précession conduisent au même groupe spatial orthorhombique F*ddd* que pour le composé isotype. La maille, de dimensions voisines, a pour paramètres :

$$a = 2 \times 3,64 = 7,28 \text{ Å}, \quad b = 2 \times 6,31 = 12,62 \text{ Å}, \quad c = 4 \times 4,005 = 16,02 \text{ Å}.$$

Analyse structurale et affinement. — En vue de mesures d'intensités très précises, le cristal a été taillé en forme de sphère dans un appareil à concrétion diamantée (équivalent d'une cellule de Bond). Le diamètre du cristal obtenu (85 μ) conduit à une valeur de $\mu R = 5,1$.

Sur ce même cristal ,deux séries de mesures d'intensités ont été effectuées : l'une sur un diffractomètre automatique « Nonius », l'autre à partir de clichés de Weissenberg par la technique classique des films multiples. Les deux séries de mesures ont été corrigées de l'absorption et affinées séparément.

Les affinements, selon la méthode des moindres carrés, ont été conduits en tenant compte de l'effet anomal. Ils montrent sans ambiguïté une augmentation de poids sur le site de Ti^{4+} et conduisent à la formule $U^{6+}(Ti_x^{4+}, Nb_{1-x}^{4+})Nb_2^{5+}O_{10}$ avec $0 \leq x \leq 1$. Dans le cas de notre cristal, x est voisin de 1/3.

Ces résultats ont été confirmés par une analyse à la microsonde électronique de Castaing dont les résultats en pourcentage de métal sont : Ti = 3,7 %, Nb = 38,1 %, U = 35,1 %. Ce dosage a été effectué sur les parties homogènes de la préparation, car les éléments non utilisés se sont rassemblés sous forme d'inclusions renfermant en majorité du titane.

Le premier affinement conduit à un facteur « R » = 0,04. Le second à partir des clichés Weissenberg donne R = 0,08.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique.

	x.	y.	z.	$\beta_{ij} \times 10^4$.	
U (8 *a*)	0,000	0,000	0,000	$\beta_{11} =$ 72, $\beta_{22} =$ 20, $\beta_{33} =$ 9,	$\beta_{12} = 0$ $\beta_{13} = 0$ $\beta_{23} = 0$
Ti (8 *b*)	0,000	0,000	0,500	$\beta_{11} =$ 14, $\beta_{22} =$ 11, $\beta_{33} =$ 29,	$\beta_{12} = 0$ $\beta_{13} = 0$ $\beta_{23} = 0$
Nb (16 *g*)	0,000	0,000	0,265	$\beta_{11} =$ 105, $\beta_{22} =$ 26, $\beta_{33} =$ 33,	$\beta_{12} = 7$ $\beta_{13} = 0$ $\beta_{23} = 0$
O_1(32 *h*)	0,303	0,101	—0,001	B = 2,5	
O_2(16 *g*)	0,000	0,000	0,378	B = 2,3	
O_3(16 *g*)	0,000	0,000	0,112	B = 2,6	
O_4(16 *f*)	0,000	0,198	0,000	B = 2,8	

TABLEAU II.

Distances interatomiques en angströms.

U—O_4 = 2,50	Ti—O_1 = 1,92	Nb—O_1 = 1,94	O_4—O_1 = 2,52
U—O_1 = 2,34	Ti—O_2 = 1,95	Nb—O_4 = 1,95	O_1—O_1 = 2,55
U—O_3 = 1,79	–	Nb—O_2 = 1,81	O_1—O_3 = 3,10
–	–	Nb—O_3 = 2,45	O_1—O_2 = 2,73
–	–	–	O_2—O_4 = 2,82
⟨U—O⟩ = 2,24	⟨Ti—O⟩ = 1,93	⟨Nb—O⟩ = 2,00	–

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION. — L'arrangement de la structure est tout à fait équivalent à celui de UNb_3O_{10}.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique des différents atomes sont rassemblés dans le tableau I.

L'uranium est centré sur une bipyramide à base hexagonale constituée par des oxygènes ($4O_1 + 2O_4$ dans le plan et un O_3 au-dessus et au-dessous). Le titane [nous appelons ainsi l'ion $(Ti_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$] et le niobium pentavalent sont tous deux au centre d'octaèdres.

Les principales distances interatomiques sont consignées dans le tableau II.

On remarque que les distances Ti—O et Nb—O sont nettement différenciées contrairement aux distances équivalentes dans le composé isotype, ce qui s'explique bien puisque le rayon ionique de Ti^{4+} est inférieur à celui de Nb^{4+}. D'autre part, le niobium s'est éloigné du centre de son octaèdre parallèlement à la direction $\vec{c}$, ce qui conduit à des distances Nb—O_2 et Nb—O_3 inégales.

La non-stoechiométrie des deux composés de formule théorique UNb_3O_{10} et $UTiNb_2O_{10}$ peut être expliquée de la façon suivante : pour que soit possible cet arrangement cristallin, tout se passe comme si

l'oxydation nécessaire pour que l'uranium passe de U_3O_8 à l'état U^{6+} se faisait au détriment de Nb_2O_5 dont une fraction de niobium se retrouve toujours à l'état tétravalent : chaque fois qu'un ion U^{6+} se forme, $2/3\,Nb^{5+} \rightarrow 2/3\,Nb^{4+}$.

On peut tirer deux conséquences de cette hypothèse :

1° En appliquant ce schéma au premier oxyde, on s'aperçoit que dans la formule $U_x^{6+}Nb_{2-x}^{4+}Nb_{(12-2x)/5}^{5+}O_{10}$ que nous avait suggérée la structure, x ne peut prendre que la valeur 1,2 (puisque l'on a $2 - x = 2x/3$) et le composé UNb_3O_{10} serait en réalité $U_{1,2}^{6+}Nb_{0,8}^{4+}Nb_{1,92}^{5+}O_{10}$. Ceci correspond tout à fait à l'expérience puisqu'en partant de mélanges dans lesquels Nb/U varie de 1 à 3, par chauffage dans l'air ou en tube scellé sous vide, les cristaux obtenus semblent avoir toujours un paramètre x identique.

2° En appliquant ce même mécanisme au triple mélange U_3O_8, TiO_2 et Nb_2O_5, le composé $U_x^{6+}Ti_{2-x}^{4+}Nb_{(12-2x)/5}^{5+}O_{10}$ devient $U_x^{6+}Nb_{2x/3}^{4+}Ti_{2-(5x/3)}^{4+}Nb_{(12-2x)/5}^{5+}O_{10}$ avec $1 \leqq x \leqq 1{,}2$.

La formation de cristaux $UNb_{2/3}Ti_{1/3}Nb_2O_{10}$ à partir d'un mélange qui en était assez éloigné (U + Ti + 2 Nb) confirme aussi cette hypothèse.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) R. Chevalier et M. Gasperin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1101.

(2) R. Chevalier et M. Gasperin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 481.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la propyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Colleter**, **Michel Gadret** et **Michel Goursolle**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé fait partie d'une série de produits antituberculeux [1]. Nous avons déterminé la structure cristalline de trois de ceux-ci [[2], [3], [4]].

La propyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine cristallise dans le système monoclinique.

Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = 7,84 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$b = 17,11 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 7,44 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 103^\circ 17' \pm 50',$$

le volume de la maille, $v = 970,9$ Å^3; le nombre de molécules par maille est $Z = 4$; le groupe de symétrie $P\,2_1/c$.

Les facteurs de structure $F_0\,(hkl)$ ont été déterminés par densitométrie des taches de rétigramme de De Jong (microdensitomètre « Nonius »).

La méthode de l'atome lourd, confirmée d'ailleurs par la méthode d'addition symbolique, a conduit à une structure de départ.

L'affinement de celle-ci a été mené par la méthode des moindres carrés grâce au programme de F. R. Ahmed pour ordinateur « I. B. M. » 360-44.

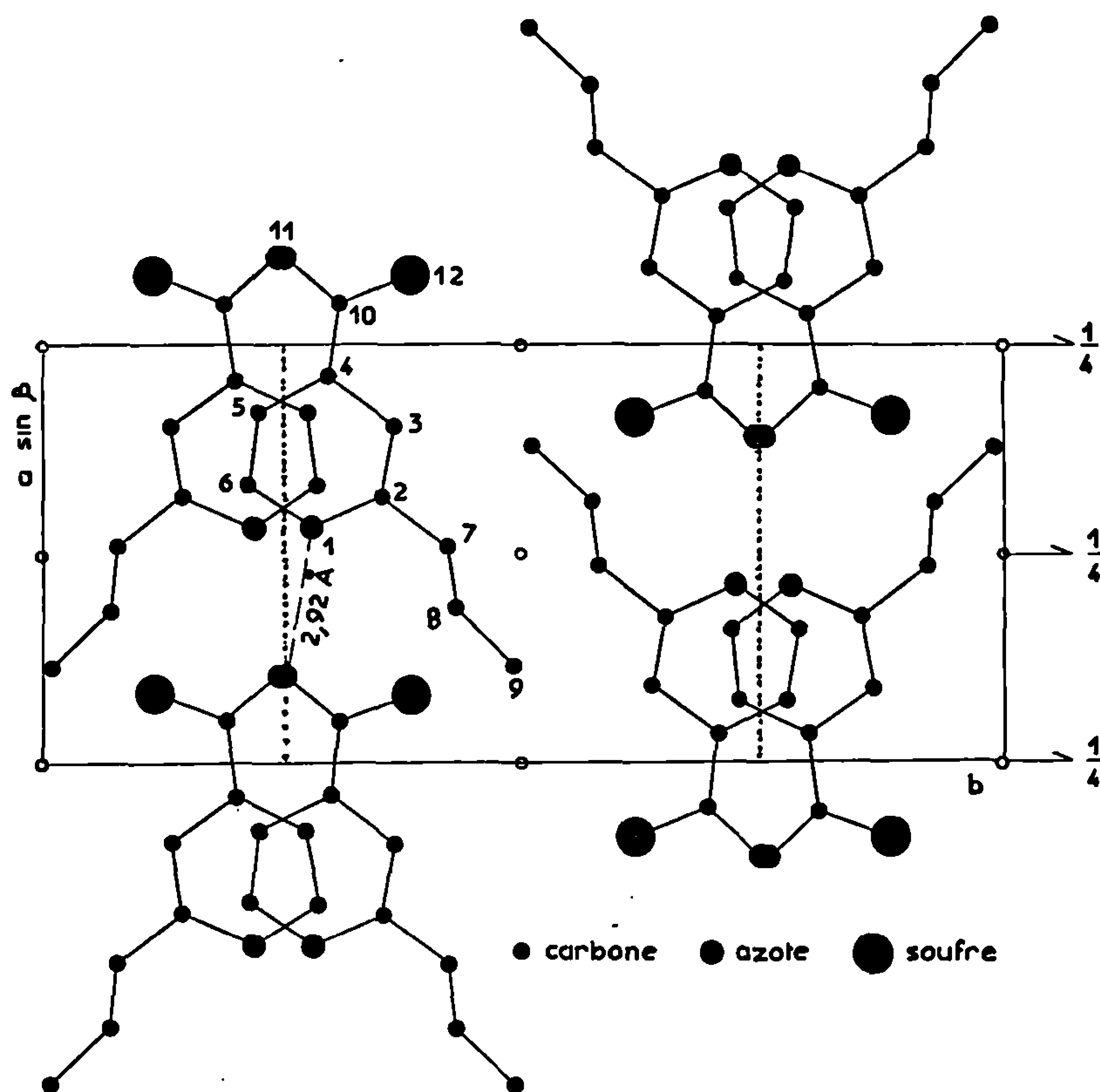
Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont les suivants :

	N°	x.	y.	z.	B (isotrope).
Azote	1	—0,569 96	0,278 34	0,760 64	2,184
Carbone	2	—0,642 96	0,351 85	0,730 39	2,156
	3	—0,816 87	0,363 14	0,625 20	2,181
	4	—0,920 51	0,297 47	0,557 90	1,691
	5	—0,848 22	0,222 06	0,588 25	2,173
	6	—0,671 81	0,215 41	0,691 97	2,470
	7	—0,522 73	0,419 40	0,810 01	2,634
	8	—0,373 21	0,426 76	0,704 94	3,364
	9	—0,236 21	0,489 76	0,808 59	4,711
	10	—1,108 30	0,308 20	0,461 49	2,438
Azote	11	—1,216 34	0,250 22	0,474 26	2,637
Soufre	12	—1,165 38	0,384 57	0,315 40	2,465

Ils conduisent à un facteur de reliabilité $R = 0,15$ pour 1 278 réflexions indépendantes dont 979 observées.

Nous poursuivons l'affinement pour préciser les coefficients d'agitation anisotrope des atomes.

La figure représente la projection (001) de la structure.



Une première étude de la structure montre que le plan moyen du cycle fait avec le plan du groupement thiocarbamoyl un angle de 34°06′ et avec le plan du groupement propyl un angle de 69°25′. Nous avons d'autre part calculé une liaison N—H...N qui semble importante pour la cohésion du cristal puisqu'elle vaut 2,92 Å.

Nous continuons l'étude de l'arrangement moléculaire, des liaisons hydrogène et de Van der Waals.

(*) Séance du 14 avril 1969.

(1) LIBERMANN, RIST, GRUMBACH et SALS, *Bull. Soc. chim. Biol. Fr.*, 39, 1957, p. 1195-1200.

(2) COLLETER et GADRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1967, p. 3463-3469.

(3) COLLETER et GADRET, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 513.

(4) COLLETER et GADRET, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 520.

*(Laboratoire de Cristallographie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie
et Laboratoire de Cristallographie
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouveaux tungstates doubles de structure wolframite.* Note (*) de MM. **Gilles Le Flem, Roger Salmon** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

L'introduction d'ions trivalents de rayon ionique inférieur à 1 Å dans un réseau de structure wolframite conduit à la formation d'une nouvelle famille de tungstates doubles de formule générale ABW_2O_8 (A = Li, Na et B = Se, Cr, Fe, Ga, In). Les ions A^+ et B^{3+} se répartissent selon divers types d'ordre.

Les tungstates divalents MWO_4 cristallisent selon deux types structuraux qui sont liés à la dimension de l'ion M^{2+}. Si le rayon de l'ion divalent est supérieur à 1 Å, la structure est celle de la scheelite $CaWO_4$: les ions W^{6+} occupent des sites tétraédriques, les ions Ca^{2+} sont au centre d'un cube déformé.

Pour un rayon ionique inférieur à 1 Å ($M^{2+}= Mg^{2+}$, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) la structure est celle de la wolframite décrite par D. Ulku (1) dans le cas de $FeWO_4$: les ions Fe^{2+} et W^{6+} occupent le centre d'octaèdres oxygénés qui, grâce à des arêtes communes, constituent de véritables chaînes $[WO_6]_n$ et $[FeO_6]_n$ parallèles à l'axe Oz et reliées entre elles par des sommets communs (*fig.* 1).

L'introduction d'ions trivalents dans la structure scheelite a été très étudiée, particulièrement avec les ions lanthanidiques du fait des propriétés luminescentes des composés obtenus. Les substitutions sont de type lacunaire ou couplé. Dans ce dernier cas elles mènent à une phase $MLn(WO_4)_2$, dans laquelle la structure scheelite est conservée. On ne signale en revanche que très peu de substitutions au sein de la wolframite. R. R. Soden décrit une phase $NaInW_2O_8$ dopée par des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} (2), A. Velikodnyi, V. K. Trunov et L. M. Kovba (3) ont préparé $LiInW_2O_8$.

Nous donnons ici les premiers résultats d'un travail d'ensemble relatif à l'introduction d'ions trivalents dans un réseau de type wolframite. Nous envisageons uniquement pour le moment un mécanisme de substitution couplée. Dans $FeWO_4$ deux ions Fe^{2+} sont remplacés par un ion monovalent A^+ et un ion trivalent B^{3+} de rayons ioniques inférieurs à 1 Å. La substitution $2Fe^{2+}= A^+ + B^{3+}$ s'étend à A = Li et Na et B = Se, Cr, Fe, Ga, In.

Les phases ABW_2O_8 obtenues comportent toutes la structure de la wolframite.

Nous avons adapté le mode de synthèse utilisé au couple de substitution envisagé pour pouvoir réaliser des conditions de grande réactivité. Dans tous les cas l'opération a été effectuée sous courant d'oxygène.

1° A = Li, B = Sc, Ga, In. — Nous utilisons l'action de la lithine LiOH sur un mélange stœchiométrique de WO_3 et de M_2O_3. On effectue un premier traitement thermique à 600°C pour éviter un départ prématuré de LiOH, puis le produit est recuit à température légèrement inférieure au point de fusion : 800°C dans le cas du gallium, 900°C pour le scandium et 950°C pour l'indium.

2° A = Na, B = Se, Ga, In. — Les phases ABW_2O_8 sont préparées par action du carbonate de sodium sur un mélange d'oxydes antagonistes. On opère à 800°C pour le gallium, 900°C pour le scandium et 950°C pour l'indium.

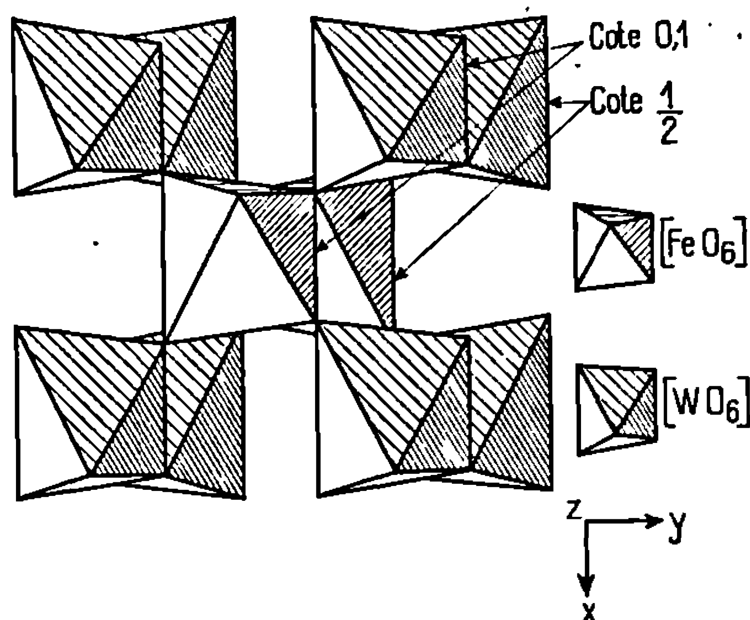


Fig. 1.

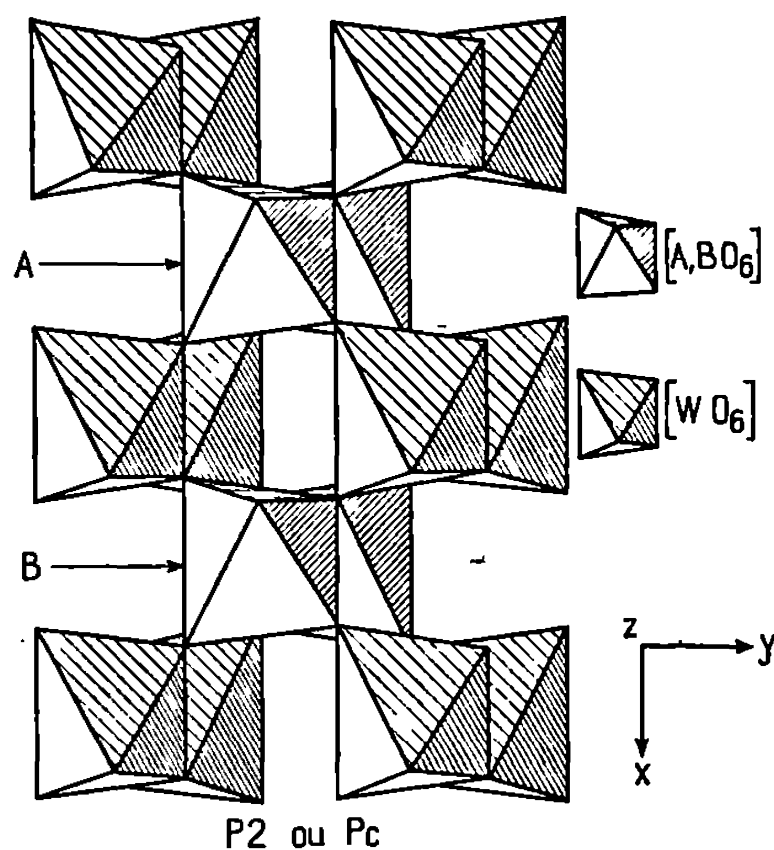


Fig. 2.

3° A = Li, Na; B = Fe. — $LiFeW_2O_8$ et $NaFeW_2O_8$ sont obtenus par action de $Fe(NO_3)_3$ sur un mélange de WO_3, soit avec LiOH, soit avec Na_2CO_3. Une première chauffe à 550°C correspond à la décomposition lente de $Fe(NO_3)_3$. On termine la réaction par un recuit à 650°C. Le tungstate double se forme concurremment à un ditungstate $Li_2W_2O_7$ ou $Na_2W_2O_7$ qui est éliminé par dissolution dans une solution ammoniacale concentrée (10 N).

4° A = Li, Na; B = Cr. — $LiCrW_2O_8$ résulte de l'action de CrO_3 sur un mélange de WO_3 et de LiOH, $NaCrW_2O_8$ de celle de WO_3 sur $Na_2Cr_2O_7$. On effectue deux traitements thermiques successifs à 500 et 650°C.

Nous avons vérifié les degrés d'oxydation respectifs du fer et du chrome dans $NaCrW_2O_8$ et $NaFeW_2O_8$ en étudiant la variation de la susceptibilité magnétique avec la température. Celle-ci obéit à une loi de Curie-Weiss. Les moments expérimentaux sont en bon accord avec ceux calculés pour Fe^{3+} et Cr^{3+} dans l'hypothèse de la seule contribution de spin. Les résultats sont consignés au tableau I.

TABLEAU I.

	$NaCrW_2O_8$.	$NaFeW_2O_8$.
μ_{exp}	3,98 μ_B	5,97 μ_B
μ_{calc}	3,87 »	5,92 »

Les tungstates doubles de scandium, de gallium et d'indium fondent avec une légère perte en oxygène, ceux du chrome ou du fer se décomposent en donnant naissance à des mélanges de tungstates alcalins et de tungstates de chrome ou de fer. Le tableau II donne les températures respectives de fusion ou de décomposition.

TABLEAU II.

	$LiScW_2O_8$.	$NaScW_2O_8$.	$LiGaW_2O_8$.	$NaGaW_2O_8$.	$LiInW_2O_8$.	$NaInW_2O_8$
t_F (°C)	935	910	950	820	1110	990
	$LiCrW_2O_8$.	$NaCrW_2O_8$.	$LiFeW_2O_8$.	$NaFeW_2O_8$.		
$t_{déc}$ (°C)	870	820	940	830	–	–

Les données cristallographiques sont rassemblées au tableau III et comparées à celles de $FeWO_4$. A et B se répartissent de manière différente dans la maille de la wolframite :

1° Pour les phases $LiGaW_2O_8$ et $NaBW_2O_8$ en général le paramètre a est doublé, propriété liée à l'apparition d'un ordre 1-1 entre A et B parallèlement à Ox. La symétrie de la maille primitive est abaissée. Deux cas peuvent se présenter : ou chaque chaîne comporte des atomes identiques et on obtient le groupe Pc, C_s^2 ou les chaînes sont alternativement occupées par A et B et on obtient le groupe $P2$, C_2^1 (*fig.* 2).

TABLEAU III.

Phase.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	d_x.	d_{exp}.	Z.
$FeWO_4$	4,730	5,703	4,952	90°00	–	–	2
$LiScW_2O_8$	9,534	11,534	4,935	91 11	6,70	6,55	4
$NaScW_2O_8$	10,062	5,746	5,018	91 31	6,45	–	2
$LiCrW_2O_8$	9,232	11,350	4,894	90 46	7,20	7,10	4
$NaCrW_2O_8$	9,827	5,707	4,919	90 00	6,85	6,75	2
$LiFeW_2O_8$	9,288	11,414	4,901	90 66	7,10	7,00	4
$NaFeW_2O_8$	9,913	5,730	4,949	90 56	6,80	6,70	2
$LiGaW_2O_8$	9,293	5,653	4,891	90 22	7,40	–	2
$NaGaW_2O_8$	9,853	5,702	4,944	90 65	6,80	6,90	2
$LiInW_2O_8$	9,586	11,590	4,959	91 13	7,45	7,35	4
$NaInW_2O_8$	10,084	5,803	5,037	91 21	7,15	7,10	2

2° Pour $LiBW_2O_8$ (B = Se, Cr, Fe, In) *a* et *b* sont doublés simultanément. Quel que soit le mode de remplissage des chaînes parallèles à O*z*, la maille devient de type base centrée et le groupe d'espace est C*c*, C_s^4 (*fig.* 3). Les règles d'existence relatives à ce groupe ont été retrouvées pour chacune

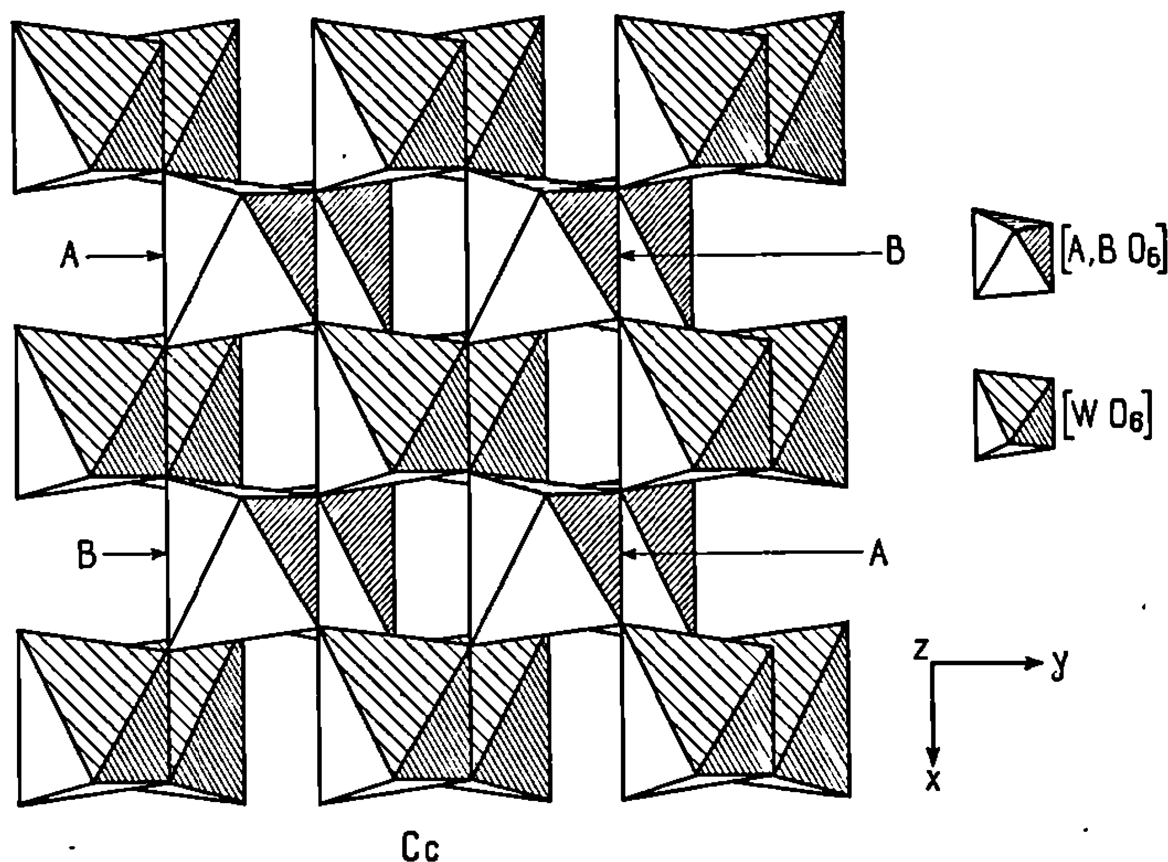


Fig. 3.

de ces phases : *hkl* : $h + k = 2n$, *h0l* : $l = 2n$. L'indétermination sur les positions exactes des cations A et B ne pourra être levée que par une étude cristallographique approfondie.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) D. Ulku, *Z. Kristal.*, 124, 1967, p. 192.

(2) R. R. Soden, U. S. n° 3.148.149, 1964.

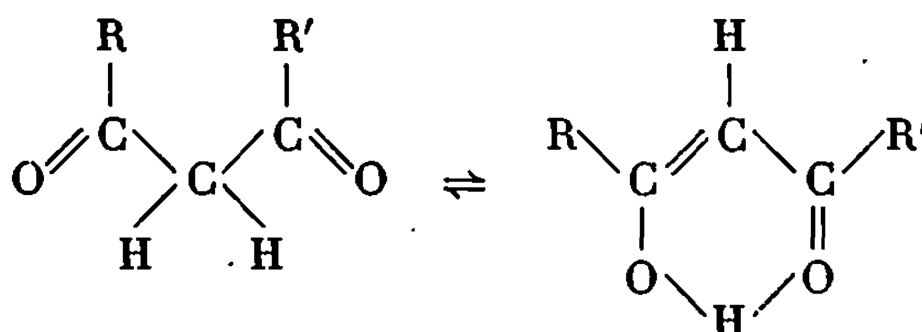
(3) Y. A. Velikodnyi, V. K. Trunov et L. M. Kovba, *Vestn. Mosk. Univ. Khim.*, 23, n° 4, 1968, p. 101.

(Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de a Libération,*
33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fonctions thermodynamiques d'énolisation d'une série de β-dicétones aliphatiques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Calmon**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des taux d'énol déterminés par R. M. N. à plusieurs températures, les enthalpies et entropies d'énolisation sont calculées pour une série de treize β-dicétones R—CO—CH_2—CO—R'. Il semble que la forme énolique soit favorisée par l'encombrement stérique des substituants alcoyles R et R'.

Les β-dicétones aliphatiques du type R—CO—CH_2—CO—R' existent sous deux formes tautomères, cétone CH et énol EH, cette dernière stabilisée par une liaison hydrogène intramoléculaire.



Cet équilibre a fait l'objet de nombreuses études, mais c'est surtout depuis l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire que sa position peut être connue d'une manière précise sans qu'elle soit perturbée par la méthode employée comme c'est le cas, par exemple, dans les dosages par bromation. Il est en effet relativement aisé de mesurer les proportions relatives de cétone et d'énol à partir des intégrations de la surface des pics de résonance des protons dont la position évolue au cours du passage d'une forme à l'autre.

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'utiliser cette technique dans le but de préciser l'influence de la nature des groupes alcoyles R et R' sur :

1° le taux d'énol afin de compléter des résultats déjà obtenus par d'autres auteurs (1);

2° l'enthalpie et l'entropie d'énolisation.

1. Conditions expérimentales. — Les spectres de R. M. N. ont été réalisés sur un spectromètre « Varian A 60 » équipé d'un accessoire de température V 6040. Celle-ci était calibrée à ± 1° par mesure des déplacements chimiques d'un échantillon de méthanol.

Le taux d'énol $y = [EH]/([EH] + [CH])$ et la constante d'équilibre $K_e = [EH]/[CH]$ ont été déterminés à partir des intégrations de la surface des pics de résonance I_e du proton éthylénique de l'énol, d'une part, et I_c des

deux protons du méthylène compris entre les deux carbonyles de la forme cétonique, d'autre part :

$$y = \frac{2 I_e}{2 I_e + I_c} \quad \text{et} \quad K_e = \frac{y}{1-y}.$$

Six intégrations ont au moins été faites pour chacune des formes. La bonne reproductibilité des mesures ainsi que le contrôle rigoureux de la température autorise une précision de $\pm$ 0,01 sur le taux d'énol.

Pour atteindre les fonctions thermodynamiques nous avons mesuré le taux d'énol à plusieurs températures, de 33 à 100°C pour l'acétylacétone et la propionylacétone, de 33 à 150°C pour les autres dicétones.

L'enthalpie ΔH est déterminée à partir de la pente de la droite $\text{Log}_e K_e = f(1/T)$.

L'entropie $\Delta S = (\Delta H + RT \text{ Log}_e K_e)/T$ est calculée à 33°C en prenant la valeur de $\text{Log}_e K_e$ lue à cette température sur la droite précédente.

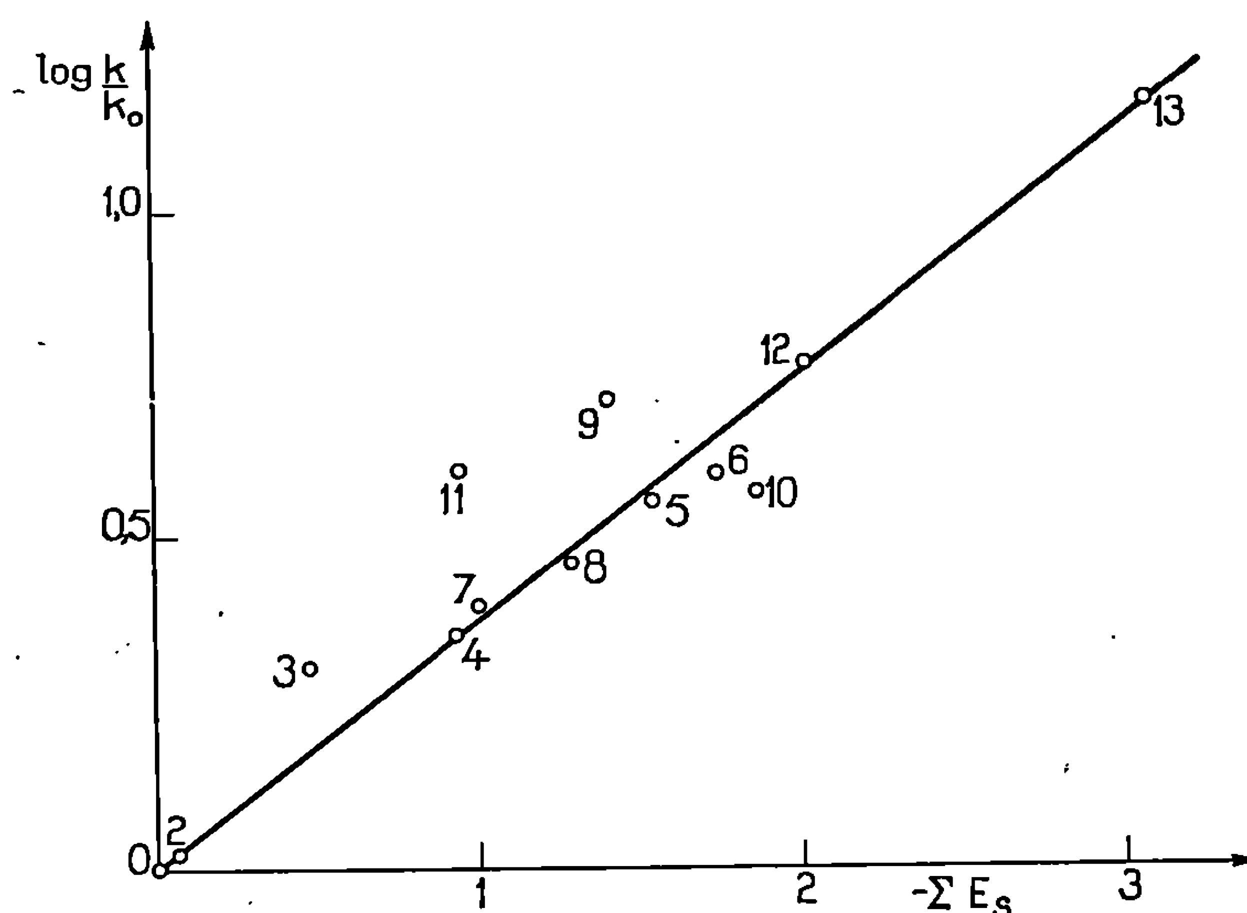
L'origine des produits a été indiquée précédemment [(2), (3)].

2. Résultats et conclusions. — Pour les treize β-dicétones étudiées nous avons rassemblé dans le tableau, le taux d'énol y et la constante K_e de l'équilibre tautomère céto-énolique déduits à 33°C de la droite $\log_e K_e = f(1/T)$ ainsi que les fonctions thermodynamiques enthalpie ΔH et entropie ΔS d'énolisation. Nos valeurs pour l'acétylacétone sont en très bon accord avec celles relevées dans la littérature et obtenues par la même technique [(1), (4) à (7)]. Schweitzer et Benson (1) ont donné le taux d'énol y, sans toutefois préciser la température, de huit autres β-dicétones dont cinq de notre série : propionylacétone (0,81), isobutyrylacétone (0,89), pivaloylacétone (0,94), dipropionylméthane (0,76), propionylisobutyrylméthane (0,88), propionylpivaloylméthane (0,92), diisobutyrylméthane (0,94), isobutyrylpivaloylméthane (0,96). Les fonctions thermodynamiques d'énolisation de ces composés n'ont pas été déterminées par ces auteurs.

Tableau.

N°	β-dicétones.	y (33°) ± 0,01.	K_e (33°).	— ΔH (kcal/mole) ± 0,2.	— ΔS (33°) (cal/mole/°K) ± 0,05.
1.....	Me—CO—CH_2—CO—Me	0,795	3,89	2,8	6,45
2.....	Me—CO—CH_2—CO—Et	0,805	4,09	3,0	7,0
3.....	Me—CO—CH_2—CO—*i*-Pr	0,89	7,88	3,2	6,35
4.....	Me—CO—CH_2—CO—*i*-Bu	0,90	8,87	3,3	6,45
5.....	Me—CO—CH_2—CO—*t*-Bu	0,935	14,30	3,9	7,45
6.....	Me—CO—CH_2—CO—néo P	0,94	15,65	3,45	5,8
7.....	Et—CO—CH_2—CO—*i*-Bu	0,905	9,81	3,7	7,55
8.....	Pr—CO—CH_2—CO—*i*-Bu	0,92	11,40	3,4	6,3
9.....	*i*-Pr—CO—CH_2—CO—*i*-Bu	0,95	20,30	4,45	8,55
10.....	*i*-Bu—CO—CH_2—CO—*i*-Bu	0,935	14,60	3,3	5,8
11.....	*i*-Pr—CO—CH_2—CO—*i*-Pr	0,94	15,95	3,7	6,6
12.....	*i*-Pr—CO—CH_2—CO—*t*-Bu	0,96	23,15	4,65	8,95
13.....	*t*-Bu—CO—CH_2—CO—*t*-Bu	0,985	58,9	4,9	8,25

La forme énol devant être favorisée par les effets stérique et attracteur d'électrons des groupes R et R′ ([7]), il apparaît, à l'examen des valeurs des taux d'énol, que c'est l'encombrement stérique qui est le facteur le plus influent pour la série de β-dicétones étudiée. Il existe une corrélation



relativement bonne entre l'enthalpie libre d'énolisation et les constantes stériques E_S de Taft des substituants ([8]). La droite de la figure met en évidence la relation

$$\log_{10}\frac{K_e}{K_{e_0}} = -0{,}39\sum E_S.$$

La plupart des points correspondant aux dicétones portant un ou deux substituants *i*-Pr s'écartent notablement de la droite; toutefois cette anomalie disparaît si nous attribuons la valeur de — 0,82 au lieu de — 0,47 au paramètre E_S du groupe *i*-Pr.

Des corrélations de ce type entre les constantes de vitesse ou d'équilibre et les paramètres stériques de Taft n'ont été observées que pour un très petit nombre de réactions ([9]). De plus, contrairement aux effets électroniques, les effets stériques des substituants ne sont généralement pas additifs. Il est alors assez remarquable de constater que cette additivité existe pour l'énolisation des β-dicétones. Ceci peut sans doute s'expliquer par l'éloignement des deux substituants qui doit empêcher toute interaction stérique entre eux.

En ce qui concerne la variation d'enthalpie, celle-ci a une valeur négative, ce qui est bien en accord avec une stabilisation plus grande de l'énol par résonance. En outre, nous constatons qu'elle augmente en valeur absolue avec l'effet stérique des substituants qui déstabilise la forme cétonique.

Enfin nous notons une forte entropie négative qui s'explique par une structure énolique chélatée plus rigide que celle de la forme dicétonique.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) G. K. Schweitzer et E. W. Benson, *Journal of chemical and Engineering Data*, 13, 1968, p. 452.

(2) J.-P. Calmon, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1967.

(3) J.-P. Calmon et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3772.

(4) L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1351.

(5) J.-L. Burdett et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2105.

(6) J. L. Burdett et M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 939.

(7) G. Allen et R. A. Dwek, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 161.

(8) R. W. Taft Jr, dans M. S. Newman, *Steric Effects in Organic chemistry*, 1re éd., John Wiley and Sons, New York, 1956, p. 598.

(9) J. E. Leffler et E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, 1re éd., John Wiley and Sons, New York, 1963, p. 229.

*(Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
Faculté des Sciences,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse,
Haute-Garonne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la substitution de l'aluminium ou du cadmium au zinc dans la réaction de Reformatsky.* Note (*) de M. **Marcel Gaudemar**, transmise par M. Georges Champetier.

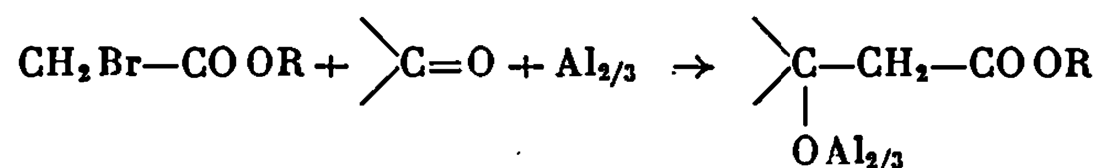
Au sein de l'éther, les bromacétates d'alcoyles attaquent l'aluminium en présence de méthylpropyleétone pour conduire, tous traitements terminés, aux β-hydroxy-esters attendus, avec des rendements moyens. Ces derniers ne dépendent pas de la nature du groupe alcoyle du bromester (R = Et, *i*-Pr ou *t*-Bu).
Au sein du DMSO, par attaque directe du métal, il est possible de préparer avec un bon rendement, le cadmien issu du bromacétate de ter-butyle. La réactivité de ce métallique est examinée.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble relatif à l'influence du cation sur la stéréochimie de la réaction de Reformatsky, nous avons été amené à examiner les possibilités d'utilisation de l'aluminium et du cadium. Il résulte, de nos essais préliminaires, que ces métaux paraissent convenir à la préparation des β-hydroxyesters.

Aluminium. — Aucun auteur n'a signalé, à notre connaissance, l'emploi de l'aluminium dans la synthèse des β-hydroxyesters selon Reformatsky.

Malgré de nombreux essais dans divers solvants, il ne nous a pas été possible de préparer, avec un rendement convenable, un aluminique à partir d'un bromacétate d'alcoyle (R = Et, *i*-Pr ou *t*-Bu) : l'attaque du métal est rapide, mais le réactif formé se condense avec sa propre fonction ester.

Par contre, à condition de remplacer le benzène par l'éther ou le méthylal, une réaction de Reformatsky peut être facilement conduite à l'aide de l'aluminium suivant le style traditionnel en un seul temps. La stœchiométrie de la condensation permet de proposer le schéma



$$CH_2Br—COOR + {>}C=O + Al_{2/3} \rightarrow {>}C(OAl_{2/3})—CH_2—COOR$$

avec R = Et, *i*-Pr ou *t*-Bu. La nature de R n'influe guère sur les résultats qui sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

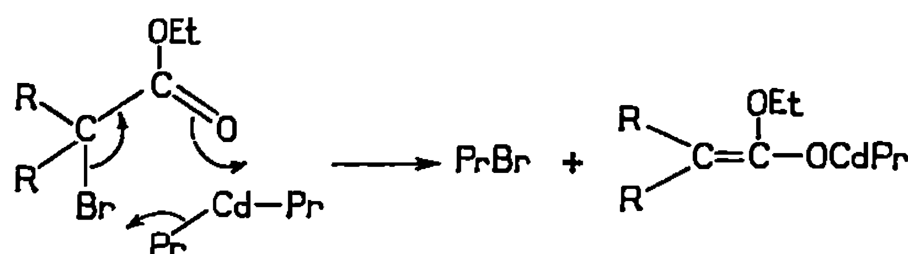
Condensation de $CH_2Br—COOR$ *avec* $C_3H_7—CO—CH_3$.

R.	Solvant.	Rendement en hydroxyester (%).
Ét	Éther	48
i-Pr	»	50
t-Bu (*)	Méthylal	45

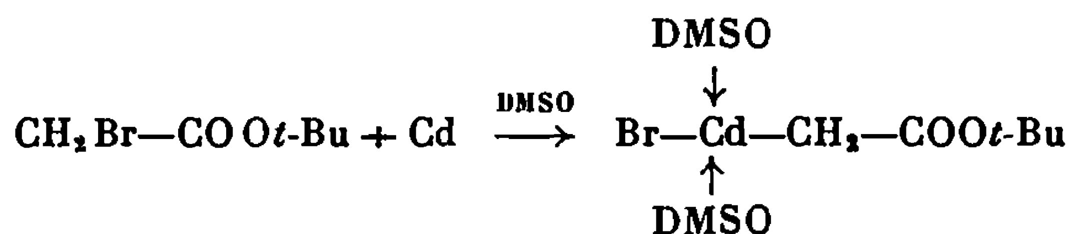
(*) Dans ce cas, la réaction dans l'éther est lenté et l'emploi du méthylal est préférable.

L'analyse infrarouge des différentes fractions de distillation montre que, dans nos conditions, il n'y a pratiquement pas de formation d'ester éthylénique. Les spectres infrarouges et les analyses des β-hydroxyesters obtenus sont corrects.

CADMIUM. — Nous n'avons trouvé, dans la littérature, qu'un seul travail [1] relatif à la synthèse organocadmienne des β-hydroxyesters : la cétone et l'α-bromester sont condensés au moyen du dipropylcadmium. Pour expliquer ce résultat les auteurs admettent la formation transitoire d'un énolate cadmien par échange halogène-métal entre le bromester et le dipropyleadmium :



Nous avons essayé de préparer des cadmiens en attaquant le métal par des bromacétates d'alcoyles. Aucune réaction n'a lieu au sein de l'éther, du méthylal ou du THF. Par contre, la consommation du cadmium est rapide dans le DMSO, plus lente dans le HMPT. Mais seul l'ester ter-butylique dans le DMSO donne de bons rendements en organométallique, suivant le schéma



Ce cadmien réagit avec l'aldéhyde butyrique pour conduire au β-hydroxyester normalement attendu.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Préparation des organocadmiens à partir de $CH_2Br—COOR$.
Réaction avec $C_3H_7—CHO$.

R.	Solvant.	Réaction de Grignard (*) (%).	ν (C=O) du cadmien (cm^{-1}).	Rendement en hydroxyester (%).
Ét	DMSO	6	1663	–
i-Pr	»	59	1650 (**)	23
t-Bu	»	73	1655	65
t-Bu	HMPT	55	1672	45

(*) Les chiffres indiqués sont calculés d'après le cadmium consommé; ils ne correspondent pas forcément aux rendements effectifs en organométallique, ce dernier pouvant réagir sur sa propre fonction ester.

(**) Valeur approchée.

Nous n'avons pas observé, dans les têtes de distillation, des quantités importantes d'esters éthyléniques. Les spectres infrarouges et les analyses des β-hydroxyesters sont corrects.

Le cadmien du bromacétate de ter-butyle réagit lentement avec la méthylpropyleétone. Mais l'alcoolate tertiaire formé perd facilement, *in situ*, BrCdOH et l'hydroxyester obtenu est souillé par l'ester éthylénique. Cet ennui n'apparaît pas dans l'emploi du zincique du bromacétate de ter-butyle.

Le cadmien du bromacétate de ter-butyle, comme le zincique, subit difficilement la réaction d'alcoylation; seul le bromure d'allyle nous a conduit, avec un très mauvais rendement, à l'ester γ-éthylénique attendu.

Enfin, l'étude de ces cadmiens par spectrographie infrarouge permet de proposer une structure C-métallée analogue à celle des zinciques correspondants dans le DMSO ([2]).

Nous ne pensons pas que l'aluminium ou le cadmium puissent avantageusement concurrencer le zinc dans la synthèse des β-hydroxyesters, sauf peut-être dans des cas particuliers. Par contre, un vaste champ de recherche s'ouvre à nous dans la comparaison des réactivités et dans l'étude de la stéréochimie de la réaction. Nous travaillons dans ce sens.

(*) Séance du 31 mars 1969.

([1]) J. Cason et R. J. Fessenden, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1326.

([2]) M. Gaudemar et M. Martin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1053.

(*Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
Bâtiment F, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de réduction de la vincamine : réarrangement en milieu acide du vincaminol et de l'apo-vincaminol.* Note (*) de Mlle **Louisette Olivier**, MM. **Jean Lévy** et **Jean Le Men**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les deux alcools vincaminol (III) et apo-vincaminol (V) issus de la vincamine subissent, en milieu acide, un même type de réarrangement conduisant à l'aldéhyde (IV) dont la structure est établie par corrélation chimique.

La réduction de la vincamine (I) par $LiAlH_4$ a déjà fait l'objet de controverses [(1), (2), (3)]. Lorsque le produit brut réactionnel ne subit à aucun moment un traitement en milieu acide, on obtient le diol attendu : vincaminol (III).

En milieu acide, il se forme plusieurs produits, dont un seul jusqu'ici a été isolé : la vincamone ou (—)-éburnamonine X qui résulte vraisemblablement d'une dégradation oxydative secondaire; la stabilité de ce produit explique pourquoi il a été jusqu'alors le seul isolé.

Il était intéressant d'étudier sur un produit pur les transformations en milieu acide du vincaminol (III). Une telle transformation se produit en solution méthanolique chlorhydrique, mais elle est mieux contrôlée lorsqu'on opère en milieu acétique à 100° pendant 4 h.

Dans ces conditions, des contrôles successifs par chromatographie en couche mince sur plaque montrent la formation progressive d'un composé aldéhydique (IV) qui n'a pu jusqu'alors être obtenu à l'état cristallisé.

Isolé par chromatographie sur plaque préparative, ce composé présente un spectre ultraviolet typiquement indolique, λ_{max}(nm) à 223 et 275; une forte bande carbonyle à ν 1740 cm^{-1} sur son spectre infrarouge et sur son spectre de R. M. N. un proton aldéhydique : sous forme d'un doublet à $9{,}6.10^{-6}$.

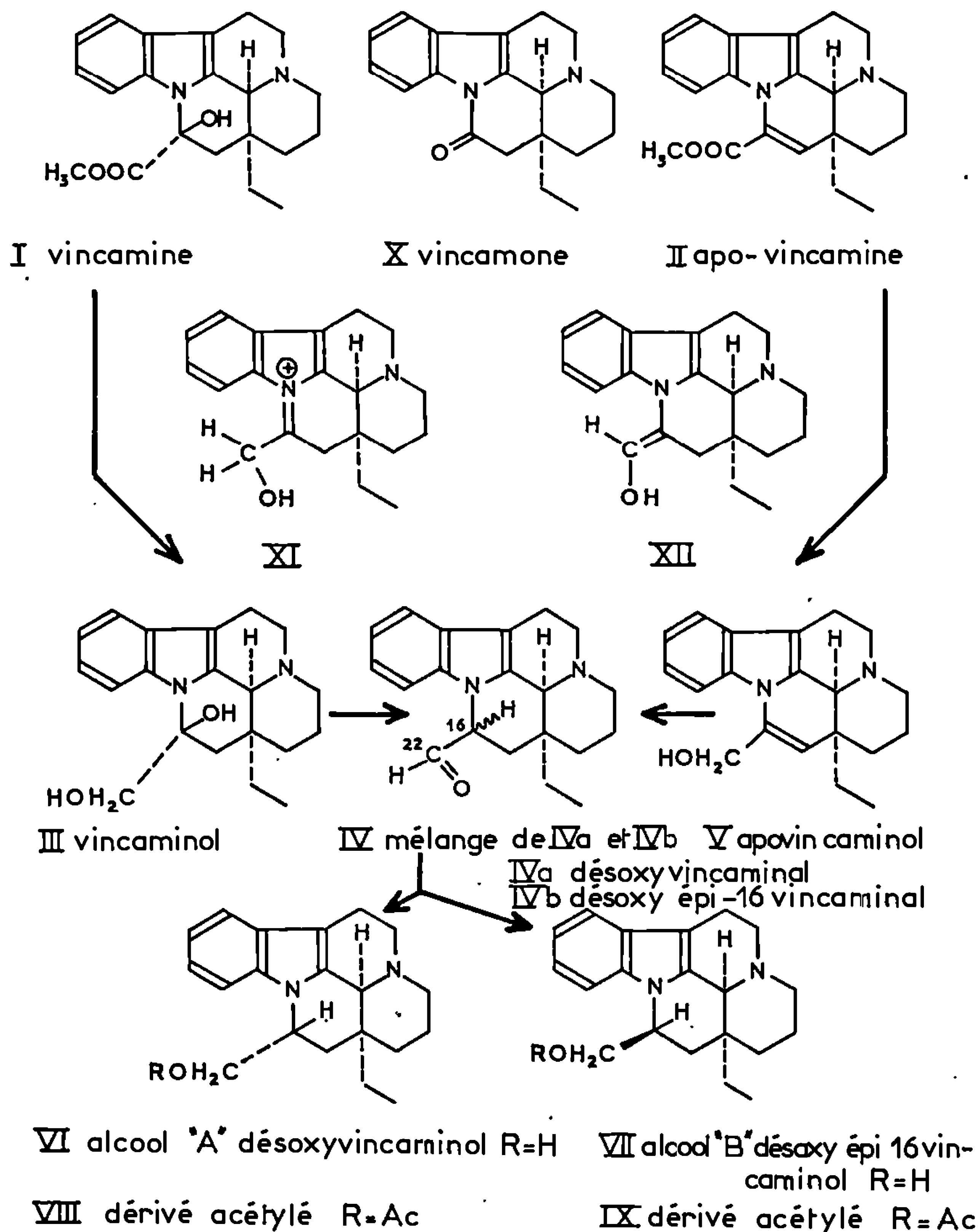
Sur son spectre de masse apparaissent, en plus du pic moléculaire M^+ à *m/e* 308, correspondant à la formule globale $C_{20}H_{24}ON_2$, des pics à *m/e* 279, 249, 238, 208, 206, 193, 149 et 135.

Ces données spectrales suggèrent pour le composé aldéhydique la structure représentée par la formule (IV).

Pour vérifier cette hypothèse structurale, le composé aldéhydique (IV) brut issu du traitement acétique précité a été *immédiatement* réduit par $LiAlH_4$. Du produit réduit, deux alcools ont été séparés par

chromatographie sur colonne et dont les dérivés acétylés ont été préparés :

— *l'alcool « A » :* Le moins polaire, (VI) (R = H), F 205°, $[\alpha]_D$ —62° (chloroforme, $c = 1$); ultraviolet, λ_{max}(nm) (log ε) à 228 (4,54), 282



(3,86); infrarouge, bande hydroxyle à 3 150 cm^{-1}; *dérivé acétylé* (VIII) (R = Ac), F 120°, infrarouge, bande carbonyle à 1760 et 1240 cm^{-1};

— *l'alcool « B » :* Le plus polaire, (VII) (R = H), F 170°, $[\alpha]_D$ + 80° (chloroforme, $c = 1$); ultraviolet λ_{max}(nm) (log ε) à 228 (4,54), 282 (3,86); infrarouge, bande hydroxyle à 3 150 cm^{-1}; *dérivé acétylé* (IX) (R = Ac), F 136°; infrarouge bande carbonyle à 1760 et 1240 cm^{-1}.

Les alcools « A » et « B » présentent des spectres de masse identiques qui confirment la formule $C_{20}H_{26}ON_2$: pic moléculaire M^+ à *m/e* 310, principaux pics à *m/e* 281, 279, 249, 240, 208, 206, 193 et 149.

Par réduction avec $LiAlD_4$ de l'aldéhyde (IV) (mélange) on obtient les alcools mono-deutériés correspondant aux alcools « A » et « B »; spectres de masse pic moléculaire M^+ à *m/e* 311, principaux pics à *m/e* 282, 279, 249, 241, 208, 206, 193 et 149.

La similitude de leurs spectres de masse laisse penser que les deux alcools « A » et « B » ne diffèrent que par la configuration du carbone 16; l'aldéhyde (IV) qui leur donne naissance serait alors lui-même constitué par un mélange des deux composés épimères (IV *a*) (désoxyvincaminal) et (IV *b*) (désoxy-épi-16 vincaminal). La structure est prouvée par la préparation de l'alcool « A » à partir de l'apo-vincamine (II) [([1]), ([4])].

Par réduction avec $LiAlH_4$, l'apo-vincamine (II) fournit, *à condition de ne jamais passer en milieu acide*, un alcool insaturé : l'apo-vincaminol (V), non cristallisé, caractérisé par ses données spectrales : ultraviolet λ_{max}(nm) à 222, 255, 300 et 312; infrarouge, forte bande d'insaturation à 1600 cm^{-1}; son spectre de masse pic moléculaire M^+ à *m/e* 308 correspond à la formule $C_{20}H_{24}ON_2$. De la réduction catalytique de l'apo-vincaminol (V) on isole, après purification par chromatographie sur colonne, un produit majoritaire identique à l'alcool « A ».

Cette corrélation établit la formule structurale de l'aldéhyde (IV).

D'après l'ordre d'élution en chromatographie, l'alcool « A » et son dérivé acétylé, respectivement moins polaires que l'alcool « B » et son dérivé acétylé, semblent appartenir à la série vincamine : groupement fonctionnel CH_2OR en position α; une telle configuration s'accorde avec la présence de la chaîne éthyle en 20 — α de l'apo-vincaminol (V), qui orienterait l'hydrogénation catalytique sur la face β de la molécule pour conduire ainsi au désoxyvincaminol (VI).

Le vincaminol (III), l'apo-vincaminol (V) et l'aldéhyde (IV) correspondent à un même stade d'oxydation de la molécule.

Parallèlement à la transformation précipitée du vincaminol en aldéhyde, l'apo-vincaminol (V) chauffé à 100° en milieu acétique se transforme, lui aussi, progressivement en aldéhyde (IV), en partie souillé par le produit de dégradation oxydative : la vincamone (X).

Les réarrangements symétriques en milieu protonique du vincaminol (III) et de l'apo-vincaminol (V) en aldéhyde (IV) correspondent globalement à une oxydoréduction interne, c'est-à-dire à un échange du nombre des valences portées par les carbones 16 et 22, mais le mécanisme de ces réarrangements est sans doute complexe.

En plus de ces trois formes extrêmes (III), (IV) et (V), relativement stables, d'autres états intermédiaires tels (XI) et (XII) peuvent être envisagés, selon le pH de la solution, ainsi que plusieurs dérivés seco-1.16 qui correspondent à des termes de passage possibles entre le vincaminol (III), l'apo-vincaminol (V) et l'aldéhyde (IV) et qui

rendent compte de la difficulté d'isolement de produits purs dans cette série.

(*) Séance du 14 avril 1969.

(1) M. PLAT, D. DOHKAC MANH, J. LE MEN, M.-M. JANOT, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON, L. J. DURHAM et C. DJERASSI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1082.

(2) MAJOR et El KHOLY, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 591.

(3) M. PLAT, R. LEMAY, J. LE MEN, M.-M. JANOT, C. DJERASSI et H. BUDZIKIEWICZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2497.

(4) J. TROJANEK, O. STROUF, J. HOLUBEK et Z. CEKAN, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 702.

(*Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie,*
B. P. n° 473, 51-*Reims, Marne.*)

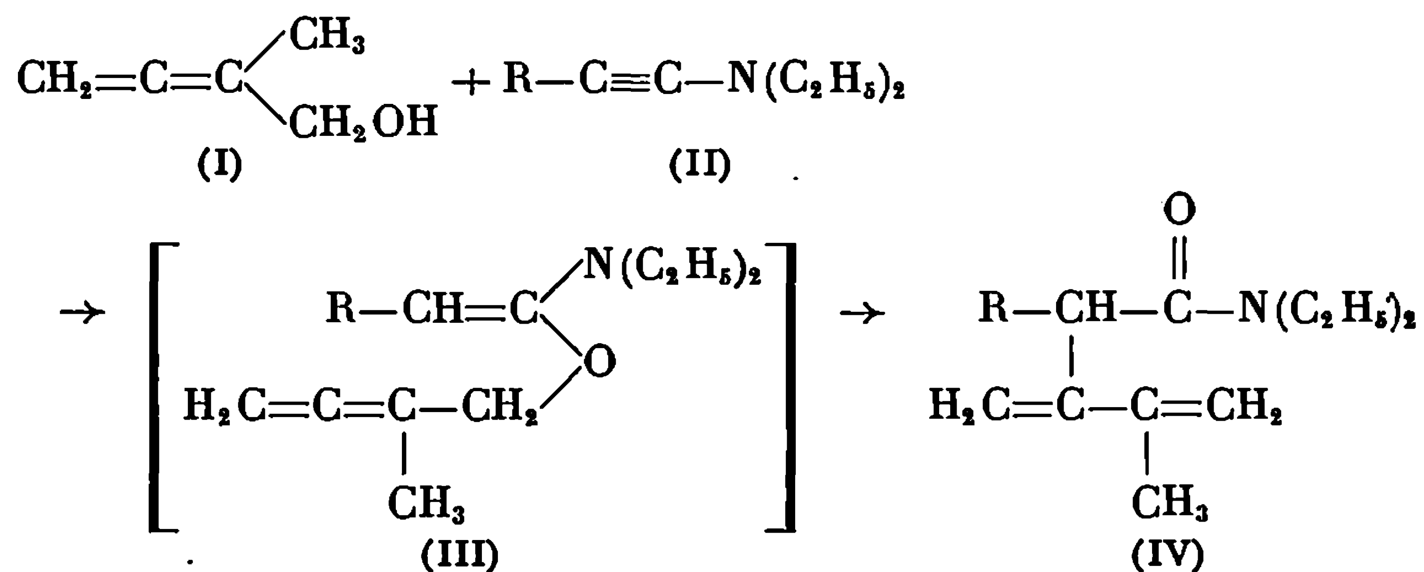
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Claisen des produits formés par action des ynamines sur les alcools β-alléniques et furfuryliques.* Note (*) de Mlle Jacqueline Ficini et M. Joseph Pouliquen, présentée par M. Henri Normant.

Le méthyl-2 butadiène-3.4 ol-1 et l'alcool furfurylique conduisent, par addition sur la triple liaison des ynamines, à des produits évoluant spontanément par transposition de Claisen. Dans le cas de l'alcool furfurylique et du diéthylamino-propyne, un méthylène dihydrofuranne du type (VI) peut être isolé avant son aromatisation en dérivé furanique (VII) où la position 3 du noyau est alcoylée par une chaîne acétique.

Nous avons montré que les composés formés par addition des alcools allyliques ([1]) et propargyliques ([2]) sur la triple liaison des ynamines évoluent spontanément par transposition de type Claisen, vers des amides γ-insaturées. Comparée à la transposition des éthers de vinyle et d'allyle ou de propargyle, l'extrême facilité avec laquelle se transposent ces composés, nous a incités à nous adresser, en particulier, à des modèles alléniques et furfuryliques. De tels modèles ne figurent pas à notre connaissance dans la littérature des transpositions de Claisen.

Nous décrivons ici les réactions du méthyl-2 butadiène-2.3 ol-1 (I) et de l'alcool furfurylique sur les ynamines (II) [$R = CH_3$ et C_6H_5] ([3]).

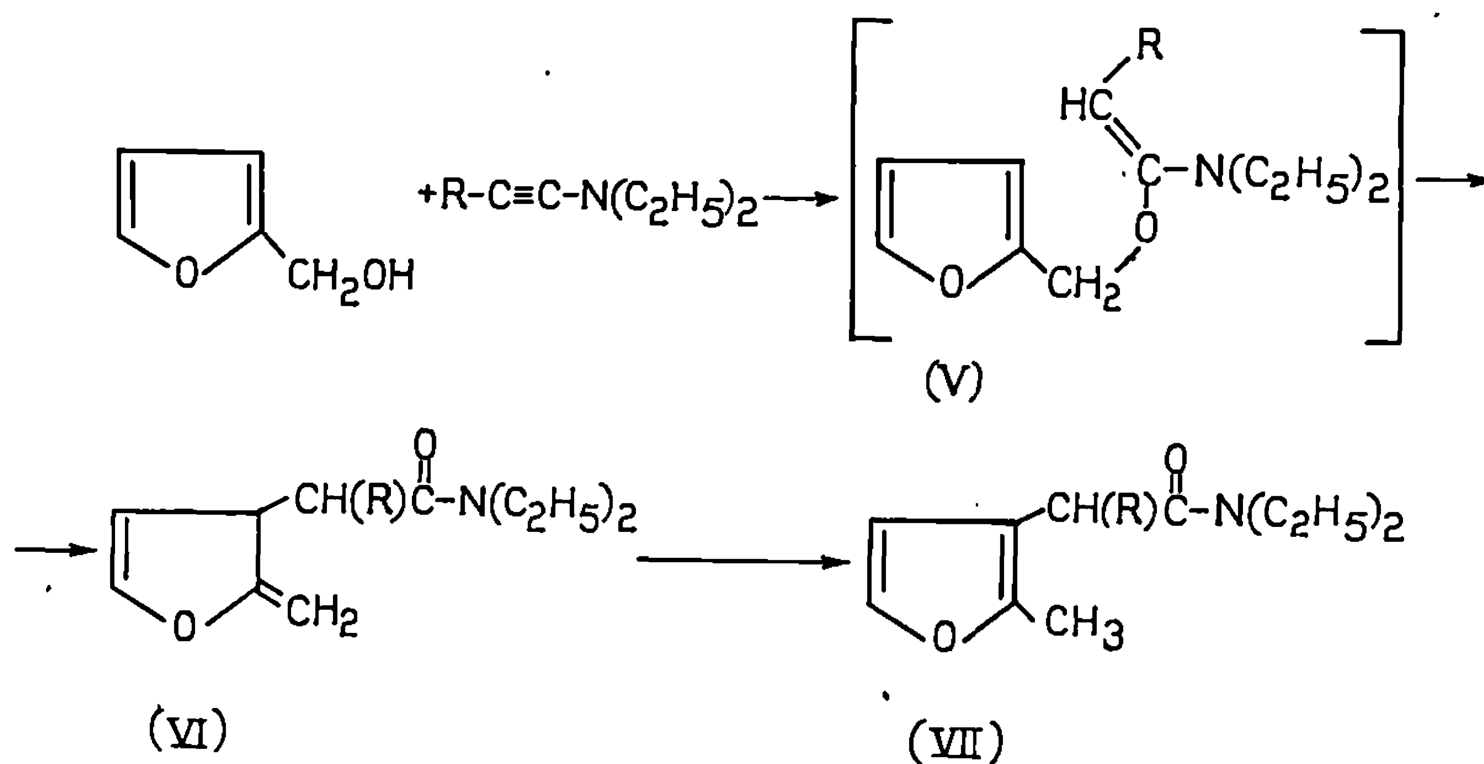
Comme les alcools allyliques, l'alcool allénique (I) préparé selon ([4]) s'additionne sur les ynamines, soit en 1 h à la température ordinaire en présence de BF_3, soit à l'ébullition du toluène. [Avec le N,N-diéthylaminopropyne (II : $R = CH_3$) il est préférable d'employer la deuxième méthode, la présence du catalyseur acide provoque, en effet, une polymérisation importante de cette ynamine.]



Comme dans le cas des alcools allyliques, nous n'isolons pas les composés du type (III). La présence d'une structure allénique n'apporte donc pas de

gêne stérique dans l'état de transition de la transposition. Les amides biéthyléniques (IV) se forment avec des rendements de 50 % lorsque R = CH_3 ($É_{0,05}$ 54-55°; n_D^{22} 1,4810) et de 35 % lorsque R = C_6H_5 ($É_{0,05}$ 103°; n_D^{20} 1,5050). Les spectres infrarouges ($\nu_{C=O}$ 1645 cm^{-1}) et R. M. N. de ces amides sont conformes à la structure proposée, leurs analyses élémentaires sont excellentes. (On remarque néanmoins en chromatographie gazeuse, la présence de 3 à 5 % d'un amide isomère.)

L'alcool furfurylique est, lui suffisamment acide pour s'additionner sans catalyseur sur les ynamines (II). Cette réaction constitue une voie d'accès simple à un modèle tel que (V), où la double liaison allylique est engagée cette fois dans un noyau, présentant un certain caractère aromatique. On sait que les exemples de transposition de Claisen d'éthers de vinyle et de benzyle sont rares [3].



A l'ébullition du benzène, la réaction de cet alcool est terminée en six heures avec le N, N-diéthylaminopropyne (II, R = CH_3) et en 20 h avec le N, N-diéthylaminophénylacétylène.

Il ne nous a pas été possible d'isoler le méthylène-dihydrofurane (VI) lorsque R = C_6H_5; en effet, bien que présent dans le milieu réactionnel, ce dérivé s'aromatise spontanément lors de sa purification, en furane (VII) correspondant (F 54°, Rdt 70 %).

Par contre, l'action du N, N-diéthylaminopropyne sur l'alcool furfurylique conduit à 70 % de méthylène-dihydrofuranne (VI) (R = CH_3, $E_{0,03}$ 84°), qui peut être aromatisé par une trace de BF_3, en 3 h à la température ambiante, en dérivé furannique (VII) (R = CH_3) ($É_{0,05}$ 80°).

Les analyses élémentaires de ces dérivés sont correctes et leurs spectres infrarouges et de R. M. N. confirment bien la structure proposée.

La réaction de l'alcool furfurylique sur les ynamines présente donc un double intérêt : théorique puisqu'il nous a été possible de mettre en évidence dans un cas, le produit de transposition attendu, avant son aromati-

sation; synthétique aussi puisqu'elle offre la possibilité d'alcoyler par une chaîne acétique la position 3 du noyau furanique.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) J. Ficini et C. Barbara, *Tetrahedron Letters*, 52, 1966, p. 6425.
(2) J. Ficini, N. Lumbroso-Bader et J. Pouliquen, *Tetrahedron Letters*, 39, 1968, p. 4139.
(3) J. Ficini et C. Barbara, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 871 et 1965, p. 2787; H. Viehe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6, 1967, p. 767.
(4) S. Gélin, R. Gélin et M. Albrand, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1183.
(5) W. J. Le Noble, P. J. Crean et B. Gabrielson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1649; H. Meerwein, W. Florian, N. Schön et G. Stopp, *Liebig Annalen*, 641, 1961, p. 1; A. E. Wick, D. Felix, K. Steen et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1964, p. 2425.

(*Laboratoire de Chimie organique de Synthèse,*
8-10, *rue Cuvier,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie d'addition d'organométalliques sur les cyclohexanones monométhylées en* 2, 3 *et* 4. Note (*) de MM. **François Rocquet**, **Jean-Paul Battioni**, Mlle **Marie-Louise Capmau** et M. **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

Des organométalliques, saturé, allylique, propargylique et acétyléniques sont condensés sur les cyclohexanones monométhylées en 2, 3 et 4. Les proportions et les configurations relatives des cyclohexanols diastéréoisomères obtenus sont déterminées. Les principaux facteurs régissant la stéréochimie de l'addition (groupe entrant, métal et solvant) sont étudiés.

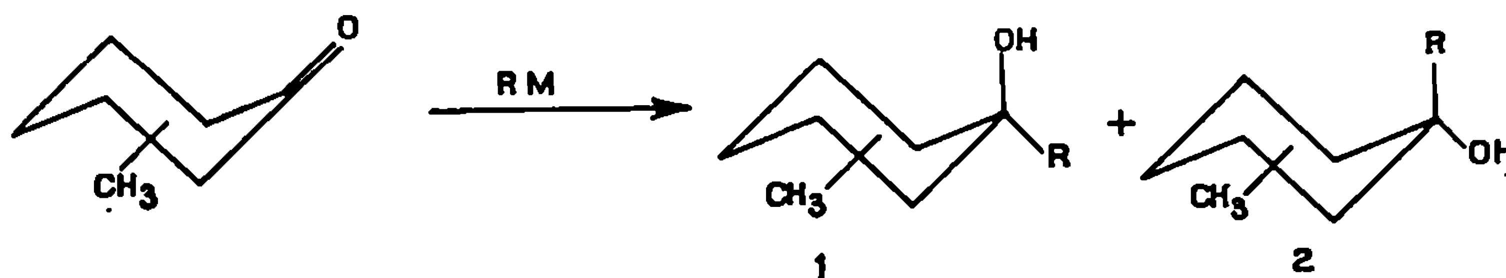
Il est admis que la conformation préférentielle des méthyl-2, 3 ou 4 cyclohexanones est celle où le méthyle occupe la position équatoriale [(1), (2)]. Cette conformation détermine, par rapport au carbonyle, deux faces d'encombrement différent.

Pour ces trois cétones, l'attaque axiale d'un organométallique est stériquement désavantagée par suite des interactions provenant des hydrogènes axiaux en position 3 et 3′. Dans le cas particulier de la méthyl-2 cyclohexanone, un proton du méthyle apporte une interaction supplémentaire du même type.

En effet, l'action des organométalliques saturés et aromatiques sur ces cétones conduit à une attaque équatoriale préférentielle (3), pratiquement unique pour la méthyl-2 cyclohexanone.

Par contre, l'attaque des cyanures (3), des hydrures [(3), (4), (6)] et des acétylures [(3), (5)] a lieu préférentiellement en axial; elle est particulièrement sélective pour la méthyl-3 et la méthyl-4 cyclohexanone où ce type d'inversion de stéréochimie se produit déjà avec des organométalliques vinyliques (7). Plusieurs hypothèses ont été formulées [(8), (9), (10)] pour justifier ces contradictions apparentes.

Afin d'apporter une contribution à l'analyse de ces phénomènes complexes, une étude comparative du comportement de ces trois cétones a été entreprise. Les résultats obtenus lors des condensations d'organométalliques, en particulier α et β insaturés, conduisant aux méthylcyclohexanols **1** et **2**, sont groupés dans le tableau I.



Les différents alcools obtenus ont été reliés aux éthynyl-cyclohexanols correspondants; à cet effet, les chaînes insaturées sont amenées à la même

TABLEAU I.

R.	Méthyl-2 cyclohexanone. Rdt %.	1 %.	Constantes.	Méthyl-3 cyclohexanone. Rdt %.	1 %.	Constantes.	Méthyl-4 cyclohexanone. Rdt %.	1 %.	Constantes.
C_3H_7..........	76	93	$É_{20}$ 82-90	53	60	$É_{15}$ 77-90	56	68	$É_{30}$ 98-106
$C{\equiv}CH$........	90	31	$É_{15}$ 78-80 (3)	71	12 (*a*)	$É_{15}$ 80 (3)	74	30 (*a*)	$É_{18}$ 81-85 (3)
$C{\equiv}C{-}CH_3$....	95	57	$É_{15}$ 110-117	50	23	$É_{8}$ 90-92	93	19	$É_{18}$ 102-109
$C{\equiv}C{-}C_6H_5$....	80	40	$É_{2}$ 150	70	25 (*a*)	$É_{1}$ 120-130 (3)	85	18	$É_{1}$ 130-135
$CH_2{-}C{\equiv}CH$...	86	84	$É_{15}$ 87-89	79	65	$É_{3}$ 76	75	52	$É_{15}$ 89-92
$CH_2{-}CH{=}CH_2$	79	83	$É_{20}$ 95-103	65	55	$É_{15}$ 85-87	78	48	$É_{15}$ 86-89

TABLEAU II.

Éthynylation (*) de la méthyl-2 cyclohexanone.

Métal.	Solvant.	1 %.
Li....................	Ammoniac (*b*)	55
	THF	42
	Benzène	67
	Benzène-toluène	73
Na....................	Ammoniac (*b*)	41
	Pyridine	38
	Benzène	53
K....................	Ammoniac (*b*)	44
Ca....................	»	55
Ba....................	»	55
MgBr................	THF	45
KOH................	NMP (*c*)	38

(*) La propynylation conduit à des résultats semblables.

TABLEAU III.

Addition d'organométalliques sur la méthyl-3 cyclohexanone.

R.	Métal.	Solvant.	1 %.
$HC{\equiv}C$.........	Li	Ammoniac (*b*)	18
	»	Benzène (50)-toluène (50)	40
	K	Ammoniac (*b*)	20
	KOH	THF (*c*)	20
C_2H_5..........	MgBr	Éther	68
	»	THF	72
	»	Toluène	73
	»	Pyridine (17)-éther (83)	78
	»	» (28) » (72)	82
	»	» (50) » (50)	82

(*a*) Condensations effectuées dans le THF en présence de potasse sèche (2 moles/mole de cétone) à température ambiante; durée : 1 h. Les autres condensations sont effectuées par synthèse magnésienne : introduction de la cétone dans un excès d'organométallique, à température ambiante.

(*b*) La cétone est introduite dans le THF, environ 25 % par rapport au volume d'ammoniac maintenu à — 40°C. Les autres condensations sont effectuées à température ambiante.

(*c*) Condensations effectuées à 0°C; conditions non équilibrantes.

condensation en carbone, soit par la méthode proposée par Miocque ([11]), soit par la méthode de Cadiot-Chodkiewicz [([12]), ([13])]. Après hydrogénation, la corrélation est effectuée par chromatographie en phase gazeuse. L'assignation de la stéréoisomérie des cyclohexanols dérivant du phénylacétylène a été effectuée par l'étude des déplacements chimiques des protons hydroxyliques dans le diméthylsulfoxyde ([14]). Les protons de l'hydroxyle des cyclohexanols du type **1** résonnent à champs plus forts.

L'analyse des résultats du tableau I permet de remarquer un changement de stéréochimie progressif des organométalliques saturés, aux propargyliques, allyliques et acétyléniques. Les organométalliques comportant une insaturation susceptible de stabiliser le carbanion conduisent à une proportion d'entrée axiale importante; cette dernière semble également liée à la petite taille du groupe entrant.

L'influence de l'ionicité de l'organométallique est illustrée par les résultats des tableaux II et III.

Un taux maximal d'entrée axiale est observé dans le cas de l'éthynylation en présence de potasse sèche dans la N-méthyl-pyrrolidone où, seul, l'ion acétylure est responsable de la condensation : l'acétylure de potassium ne semble pas se former dans ces conditions ([12]).

Les acétylures alcalins utilisés dans des solvants donneurs (tétrahydrofuranne, pyridine) conduisent également à une entrée axiale prépondérante. Par contre, l'emploi de solvant hydrocarboné (cyclohexane, benzène, toluène) non ionisant, favorise l'entrée équatoriale dont le taux devient maximal pour un métal covalent tel que le lithium.

Le degré d'ionicité du réactif semblerait donc déterminer l'état intermédiaire : les différences de stéréochimie observées impliqueraient deux mécanismes différents. Des remarques semblables ont été récemment formulées ([15]).

Une modification de stéréochimie de l'addition d'un organométallique covalent, tel que le bromure d'éthylmagnésium, peut être obtenu par adjonction d'un solvant de fort pouvoir complexant (tableau III).

En conséquence, le choix du solvant et du métal convenables devrait permettre une modification de la stéréochimie d'addition, en particulier en ce qui concerne l'alcynylation de cétones apparentées à la méthyl-2 cyclohexanone.

(*) Séance du 17 mars 1969.

([1]) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. I. Angual et G. A. Morrison, *Interscience Publishers*, John Wiley, New York, 1966, p. 113-114.

([2]) C. Romers, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 956.

([3]) A. V. Kamernitzky et A. A. Akhrem, *Tetrahedron*, 12, 1962, p. 705 et références citées.

([4]) R. A. W. Johnstone et P. M. Quan, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2221.

([5]) M. C. Chaco et B. H. Iyer, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 186.

([6]) H. C. Brown et H. R. Deck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5620.

([7]) A. Marcou et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3491.

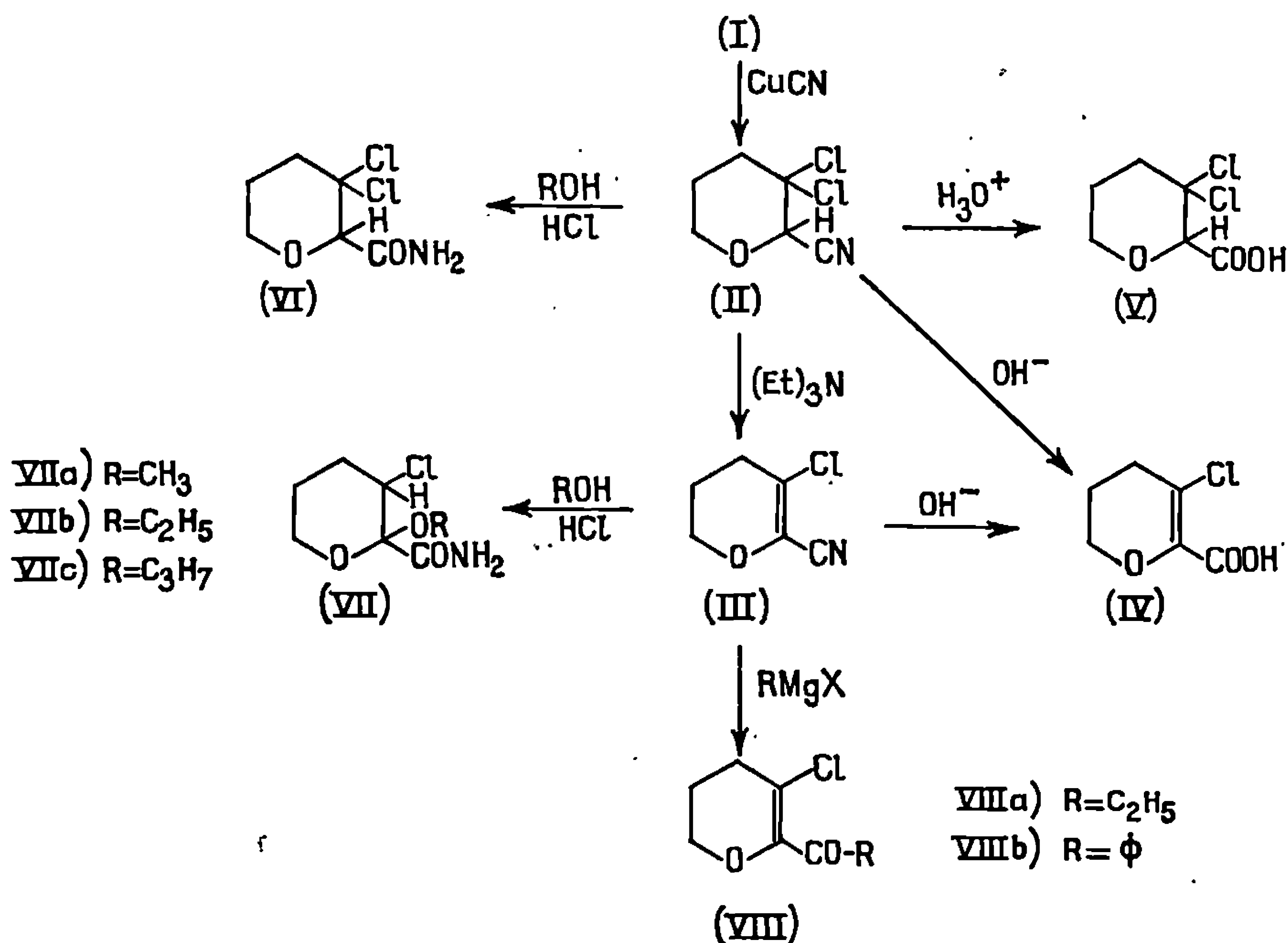
(8) W. G. DAUBEN, G. J. FONKEN et D. S. NOYCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2579.
(9) M. CHEREST et H. FELKIN, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2205.
(10) J. KLEIN, E. DUNKELBLUM, E. E. ELIEL et Y. SENDA, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6127.
(11) M. DUCHON D'ENGENIÈRES, M. MIOCQUE et J. A. GAUTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 201.
(12) W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 828.
(13) M. L. CAPMAU, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1619.
(14) O. L. CHAPMAN et R. W. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.
(15) D. CABARET, G. CHAUVIÈRE et Z. WELWART, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 4109.

(*Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 11,*
Laboratoire de Recherche
de Chimie organique,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et étude du cyano-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne.* Note (*) de MM. **Olivier Riobé** et **Jean-Paul Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Le cyano-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne obtenu par action du cyanure cuivreux sur le trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne, est transformé en cyano-2 chloro-3 dihydro-5.6-4 H pyranne. Ces deux nitriles sont hydrolysés en acides correspondants. Ils donnent principalement, dans les conditions de la réaction de Pinner, des amides. L'action normale des magnésiens sur ces nitriles permet de préparer des cétones α-éthyléniques dont certaines dinitrophénylhydrazones existent sous deux formes cristallines.

Le trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne (I) a déjà fait l'objet d'études personnelles [(1), (2)], qui ont montré l'affaiblissement de la réactivité de l'atome de chlore en α du pont oxydique, lorsque les halogènes s'accumulent en β.



La substitution de cet halogène en α par un groupement nitrile, a été effectuée à une température de 140°, par CuCN, sans solvant. Le *cyano-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne* (II), $É_{15}$ 124° (Analyse : $C_6H_7Cl_2NO$, calculé %, Cl 39,50; N 7,8; trouvé %, Cl 39,15; N 7,2) ne présente pas d'absorption du —CN dans l'infrarouge, en raison peut-être de la tautomérie : —CH—C≡N ⇌ —C=C=NH ou de la présence de l'oxygène lié au même carbone que le CN. La R. M. N. ne nous a pas donné de renseignements positifs sur cette structure. Le dérivé (II) conduit très facilement à un nitrile α-éthylénique par action de la triéthylamine en milieu

benzénique. Le *cyano-2 chloro-3 dihydro-5.6-4H pyranne* (III) a un spectre infrarouge très voisin de celui de l'acrylonitrile, mais légèrement perturbé par la présence de l'halogène. C_6H_6ClNO, $É_{15}$ 119°. Analyse : calculé %, Cl 24,74; N 9,76; trouvé %, Cl 24,70; N 8,90.

A partir des composés (II) et (III), plusieurs réactions affectant seulement le groupement nitrile ont été tentées. Avec les réactifs nucléophiles, on observe toujours l'enlèvement simultané de HCl dans le dérivé (II).

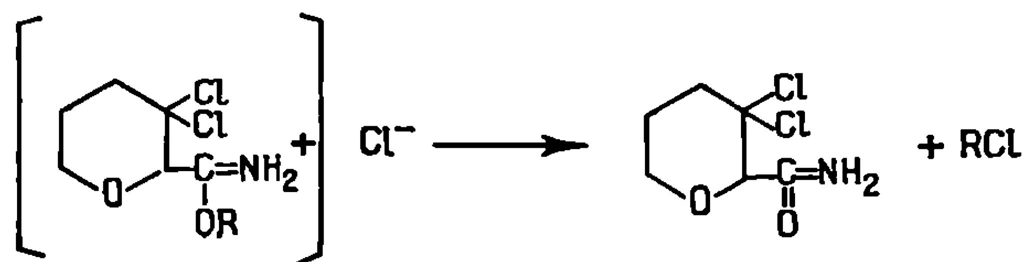
Les travaux de Th. Cuvigny [3] sur le cyano-2 dihydro-4.5 furanne, nous ont permis de trouver des analogies avec certaines additions sur la liaison éthylénique.

1. Hydrolyse du groupe —C≡N. — *En milieu basique* (NaOH à 100 g/l), les dérivés (II) et (III) conduisent au même acide : le *carboxy-2 chloro-3 dihydro-5.6-4H pyranne*, $C_6H_7ClO_3$ (IV). Le rendement est de 50 % et l'extraction de l'acide à l'aide de benzène et d'éther est très laborieuse. F 118°. Cl %, calculé : 21,84, trouvé : 21,25. Des produits secondaires non encore identifiés proviennent de l'ouverture du cycle pyrannique.

En milieu acide (PO_4H_3 ou SO_4H_2 à 50 %), l'hydrolyse de (II) se fait lentement et, avec un rendement de 50 %, on isole le *carboxy-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne* $C_6H_8Cl_2O_3$ (V). F 120°. Cl %, calculé : 35,68; trouvé 35,3.

2. Réaction de Pinner. — L'action de HCl gazeux dissous dans ROH anhydre (mol./mol.) appliquée aux dérivés (II) et (III) ne conduit pas aux esters normalement attendus.

a. Dans le cas du nitrile dichloré (II), au bout de 24 h ($R = CH_3$) et de 8 à 15 jours ($R = C_2H_5$, C_3H_7), on observe un précipité blanc qui correspond à un amide, toujours le même quel que soit l'alcool utilisé. On peut penser qu'il s'agit du processus décrit [3] comme réaction secondaire dans la préparation des orthoesters.



Le chlorure de propyle ($R = C_3H_7$) qui a pu être piégé facilement, rend compte de l'évolution de la réaction. Cette réaction est équilibrée et l'on peut la mener à un rendement convenable, en éliminant l'amide par filtration et en ajoutant à nouveau de l'alcool.

Dans tous les cas, on obtient le *carboxamido-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne* $C_6H_9Cl_2NO_2$ (VI). F 165°. Analyse : calculé %, Cl 35,85; N 7,07; trouvé %, Cl 35,60; N 7,05.

Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1750 cm⁻¹; ν_{NH_2} 3 400 et 3 330 cm⁻¹.

Cet amide est plus facilement hydrolysable en milieu acide que le nitrile (II), ce qui permet d'obtenir, avec un meilleur rendement, l'acide (V).

b. Avec le nitrile monochloré (III), le précipité, formé rapidement avec MeOH, plus lentement avec EtOH et PrOH, possède un point de fusion peu net (décomposition), même après recristallisation dans le benzène. A la température ordinaire, il perd HCl. L'acide chlorhydrique s'additionnerait sur la double liaison, et le CN se transforme en $CONH_2$. Les analyses, très approximatives, semblent indiquer la présence du carboxamido-2 dichloro-2.3 tétrahydropyranne, $C_6H_9Cl_2NO_2$. Analyse : calculé %, Cl 35,8; N 7,07; trouvé %, Cl 34,7, 30,35, ...; N 7,8.

En recristallisant ce composé dans les divers alcools, on obtient des produits bien définis dont les analyses sont alors très correctes. Ce sont les *carboxamido*-2 *alcoxy*-2 *chloro*-3 *tétrahydropyrannes* (VII).

	Formule brute.	F (°C).	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	Cl % calc.	Cl % tr.	N % calc.	N % tr.
(VII *a*)...	$C_7H_{12}ClNO_3$	212	43,41	43,73	5,92	6,30	18,35	18,18	7,23	7,17
(VII *b*)...	$C_8H_{14}ClNO_3$	222	46,26	45,70	6,75	6,75	17,11	17,10	6,75	6,80
(VII *c*)...	$C_9H_{16}ClNO_3$	157	48,76	48,40	7,22	6,83	16,03	16,27	6,32	6,72

Les nitriles qui n'ont pas réagi peuvent être récupérés du milieu réactionnel. Après rectification on observe, au spectre infrarouge et à la C. P. V., la présence d'une petite quantité des esters normalement attendus dans la réaction de Pinner, qui n'ont pas été isolés.

3. Action des organomagnésiens sur (II) et (III). — Sur le nitrile dichloré (II), le premier temps de réaction est l'enlèvement de HCl. Aussi, dans un but de simplification, nous avons utilisé les réactifs seulement sur (III), pour obtenir les cétones normalement attendues.

Il est difficile d'isoler l'imine qui se décompose à la distillation. On passe alors, par hydrolyse acide, directement à la cétone (VIII).

a. Avec $R = C_2H_5$ nous isolons le (*propanone*-1 *yl*)-2 *chloro*-3 *dihydro*-5.6-4 H *pyranne* (VIII *a*), $C_8H_{11}ClO_2$; $É_{18}$ 129-130°; F 18°; Cl %, calculé, 20,34; trouvé, 20,20.

La *semicarbazone* $C_9H_{14}ClN_3O_2$ (F 180°; Analyse : calculé %, Cl 15,33; N 18,14; trouvé %, Cl 14,90; N 18,00) se polymérise lentement à l'air.

La *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone rouge*, obtenue en milieu alcoolo-phosphorique, prend, au bout de 8 jours dans l'alcool, une coloration *jaune* paille, puis légèrement *orangée*. Les points de fusion, les spectres R. M. N., infrarouge, ultraviolet et visible des deux formes rouge et jaune sont identiques. Seul, le spectre de rayons X montre qu'il s'agit de deux formes cristallines diverses ([5]) $C_{14}H_{15}ClN_4O_5$. F 128°. Analyse : calculé %, Cl 10,01; N 15,80; trouvé %, Cl 9,80; N 15,80.

b. Avec $R = \Phi$ nous obtenons le *benzoyl*-2 *chloro*-3 *dihydro*-5.6-4 H *pyranne* (VIII *b*), $C_{12}H_{11}ClO_2$; F 72°; Cl %, calculé 15,95, trouvé 16,16.

Cette cétone ne donne pas de semicarbazone, et la dinitro-2.4 phényl-hydrazone ne présente plus le phénomène de changement de couleur. Recristallisée dans l'acide acétique, la *dinitro-2.4 phénylhydrazone* orangée fond à 165° (quelques cristaux ne fondent qu'à 185°). $C_{18}H_{15}ClN_4O_5$. Analyse : calculé %, Cl 8,82; N 13,91; trouvé %, Cl 8,60; N 13,90.

Les travaux en cours portent sur les possibilités de cyclisation des dinitro-2.4 phénylhydrazones et de substitution de l'halogène vinylique, qui permettrait d'obtenir des nitriles et des acides β-cétoniques hétérocycliques (6).

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) O. Riobé, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2152.

(2) O. Riobé, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1954.

(3) Th. Cuvigny, *Ann.*, 1, 1956, p. 475.

(4) S. M. Mc Elvain et J. Walter Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1825.

(5) Les études R. M. N., infrarouge et rayons X sont dues à MM. Martin, Wojtkowiak et Rouxel (Faculté des Sciences de Nantes).

(6) Ce travail a été effectué avec la collaboration expérimentale et technique de Mlle M. H. Hidrio et M. J. Delaunay.

(*Équipe de Recherches C. N. R. S.,*
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

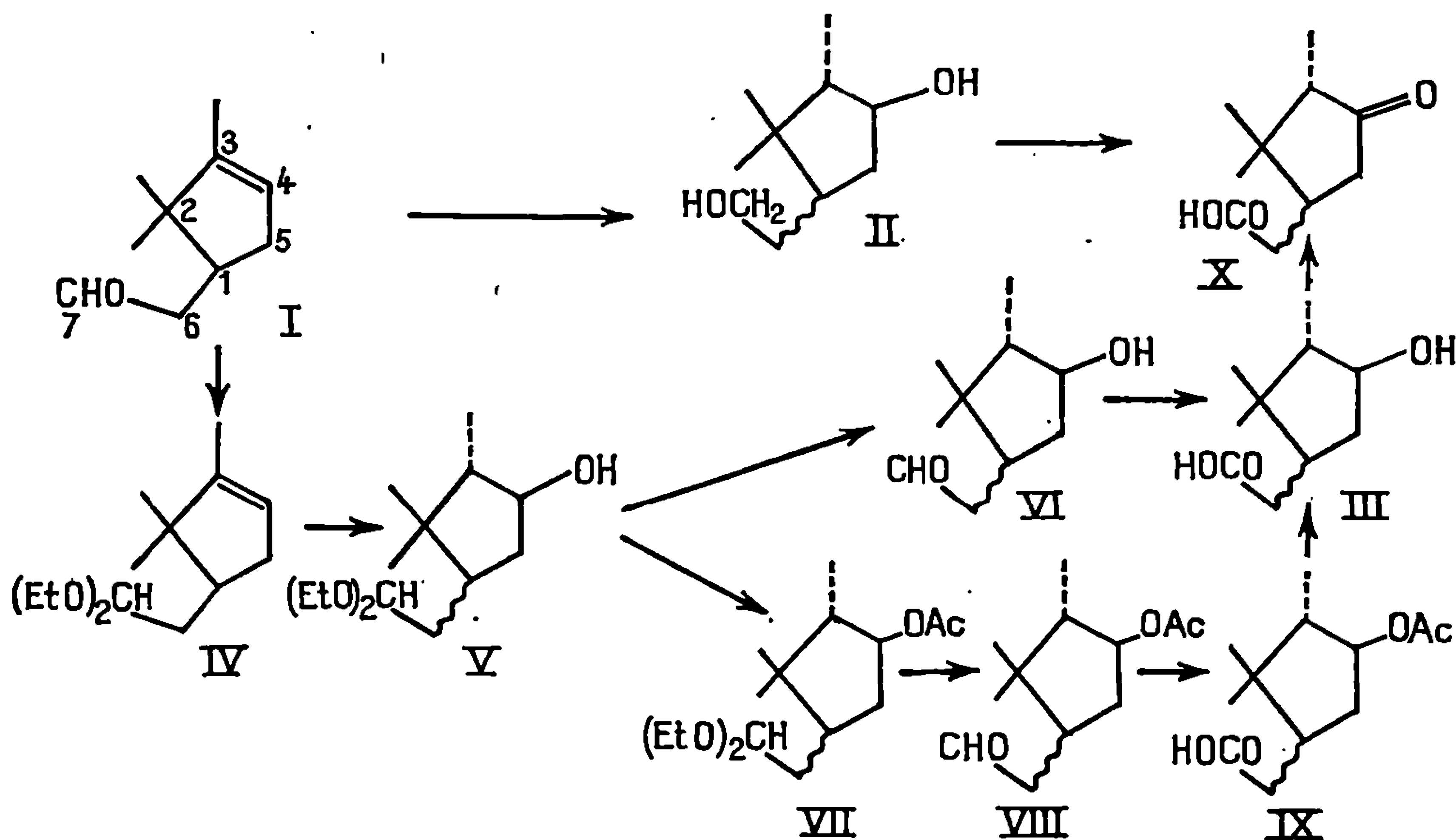
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroboration dans la série de l'aldéhyde α-campholénique.* Note (*) de M. **Henri Desalbres**, Mmes **Ginette Boussac** et **Yvonne Bessière-Chrétien**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroboration-oxydation de l'acétal de l'aldéhyde α-campholénique (IV) a permis de préparer un nouvel isomère de l'acide hydroxy-4 campholanique (III). L'hydroxyle est en position *trans* par rapport à la chaîne acétique sur le carbone 1 et au méthyle sur le carbone 3.

Nous avons étudié (1) l'hydroboration-oxydation de l'aldéhyde α-campholénique (I). L'aldéhyde conduit à un diol (II) : selon la règle de H. C. Brown (2), l'hydroxyle sur le carbone 4 est en position *trans* par rapport au méthyle en 3, mais la stéréochimie du substituant sur le carbone 1 est indéterminée. Si, au niveau de la double liaison, l'encombrement stérique dû à ce substituant est notable, l'hydroxyle sera en position *trans* par rapport à celui-ci. On ne peut cependant exclure la possibilité d'une influence, sur le cours de la réaction, de la fonction oxygénée du carbone 7.

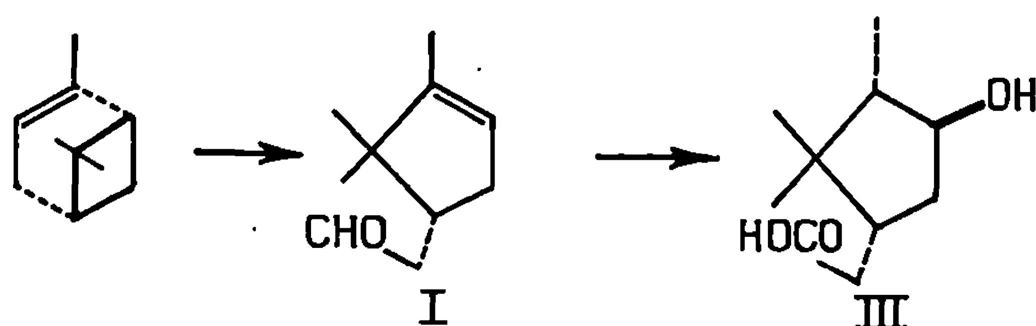
Pour résoudre ce problème, nous avons préparé l'acide hydroxy-4 campholanique (III) [un isomère, F 164°, est décrit (3) dans la littérature], la méthode de A. Horeau relative à la configuration absolue d'alcools secondaires optiquement actifs (4) devant permettre de préciser la structure.

L'hydroboration-oxydation de l'acétal de l'aldéhyde campholénique (IV) conduit à l'alcool-acétal (V), puis par traitement acide à l'aldéhyde-alcool (VI); celui-ci est oxydé par l'oxyde d'argent humide en acide-alcool (III). Le rendement de cette dernière opération est assez faible.



Nous avons utilisé un autre mode de préparation. L'acétal-alcool (V) est acétylé (VII); après désacétalisation en (VIII), nous effectuons une oxydation chromique ([5]). La saponification de l'acétate-acide (IX) donne le même acide-alcool (III). [Nous indiquerons les propriétés de chacun de ces produits, mais il est possible de passer de (V) à (VIII) et de (VIII) à (III) sans isoler les intermédiaires; les rendements sont ainsi améliorés.]

La méthode de Horeau appliquée à l'acide-alcool (III) ([6]) montre que la chaîne acétique est en position *trans* par rapport à l'hydroxyle; connaissant la configuration absolue du produit de départ (α-pinène de Bordeaux, lévogyre), on peut écrire :



Par oxydation chromique de l'acide-alcool (III), on obtient le céto-acide (X), également obtenu par oxydation chromique du diol (II).

On peut donc conclure que l'empêchement stérique dû à $-CH_2CH(OEt)_2$ dans (IV), et à $-CH_2CH_2OB\langle$ dans (I) (réaction rapide de l'aldéhyde avec le diborane) est suffisante pour que l'attaque par le diborane de la double liaison cyclopenténique se fasse préférentiellement du côté opposé à ce substituant.

(Les pouvoirs rotatoires sont mesurés avec un appareil « Perkin-Elmer » 141, à 25°, 589 nm, dans l'éthanol sauf précision contraire, la concentration *c* étant exprimée en grammes pour 100 cm³. Les spectres infrarouges sont effectués avec un « Infracord Perkin-Elmer » et les spectres de R. M. N. avec un appareil « Varian » A 60, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne et les déplacements chimiques étant exprimés en parties par million.)

— *α-pinène :* (α) — 42° (liquide); — 46°,5 (*c* 5).

— *Époxyde d'α-pinène :* $É_{18}$ 87-89° : (α) — 83° (*c* 5).

— *Aldéhyde campholénique* (I) : $É_{25}$ 102-103°; (α) + 4° (*c* 5).

Infrarouge : 3 030, 2 720, 1 725 et 800 cm⁻¹.

— *Diol* (II) : Hydroboration-oxydation de (I), Rdt 70-80 %.

F 83-84° (cyclohexane); (α) + 62° (*c* 2,5).

Analyse : $C_{10}H_{20}O_2$, calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 69,71; H 11,51.

Infrarouge : 3 300, 1075 et 1035 cm⁻¹.

R. M. N. ($CDCl_3$) : 2 CH_3 0,57 et 0,91; 1 CH_3 doublet centré à 0,97 (J 6 Hz); H en α des OH ([3]), massif vers 3,7.

— *Acétal* IV *:* Acétalisation de (I), Rdt 75-80 %.

$É_{0,05}$ 60° : (α) — 3° (c 5).

Infrarouge : 3 030, 1660, 1125, 1065 et 800 cm^{-1}.

R. M. N. (CCl_4) : 2 CH_3 (cycle) 0,75 et 0,98; 2 CH_3 (acétal) triplet centré à 1,14 (J 7 Hz); 1 CH_3 sur double liaison 1,6; 2 CH_2 (acétal), un quadruplet centré à 3,45 (J 7 Hz) et un quadruplet dédoublé centré à 3,49 (J 7 et 1,5 Hz); H (acétal) deux doublets 4,43 (J 4,5 et 6,5 Hz); H sur la double liaison 5,18.

— *Acétal-alcool* (V) : Hydroboration-oxydation de (IV); Rdt 60 %.

$É_{0,5}$ 120°; (α) + 35° (c 5,6).

Infrarouge : 3 400, 1125 et 1060 cm^{-1}.

R. M. N. (CCl_4) : 2 CH_3 0,52 et 0,88; 1 CH_3 doublet centré à 0,92 (J 6 Hz); 2 CH_3 (acétal) triplet, 1,15 (J 7 Hz); 2 CH_2 (acétal) et H en α de OH, groupe de quadruplets vers 3,5; H (acétal) deux doublets, 4,38 (J 4,5 et 7 Hz).

— *Aldéhyde-alcool* (VI) : Désacétalisation de (V); Rdt 75 %.

$É_{0,5}$ 98-100°; (α) + 65° (c 5).

Infrarouge : 3 400, 2 720, 1725, 1110 et 1050 cm^{-1}.

R. M. N. (CCl_4) : 2 CH_3 0,56 et 0,9; 1 CH_3 doublet centré à 0,93 (J 6 Hz); H en α de OH, massif vers 3,7; H aldéhyde 9,6.

— *Acide hydroxy-4 campholanique* (III) : *a*. Oxydation par l'oxyde d'argent de l'aldéhyde-alcool (VI), Rdt 30 %; (α) + 48° (c 1);

b. Saponification de l'acétate-acide (IX), Rdt 84 %; (α) + 45° (c 5).

F 80-82° (benzène).

Analyse : $C_{10}H_{18}O_3$, calculé %, C 64,49; H 9,74; trouvé %, C 64,48; H 9,67.

Infrarouge : 3 300, 2 700 à 2 450 et 1700 cm^{-1}.

R. M. N. ($CDCl_3$) : 2 CH_3 0,56 et 0,92; 1 CH_3 doublet centré à 0,95 (J 6 Hz); H en α de OH multiplet vers 3,85; 2 H (OH et COOH) 7,2.

— *Acétal-acétate* (VII) : Acétylation de (V); Rdt 85 %.

$É_{0,04}$ 112°; (α) + 69° (c 2).

Infrarouge : 1740, 1250, 1125, 1065 et 1035 cm^{-1}.

R. M. N. (CCl_4) : 2 CH_3 0,56 et 0,9; 1 CH_3 doublet centré à 0,88 (J 6 Hz); 2 CH_3 (acétal) triplet centré à 1,12 (J 7 Hz); 1 CH_3 (ester) 1,93; 2 CH_2 (acétal) groupe de quadruplets analogue à ceux du spectre de (IV) : 3,43 (J 7 Hz) et 3,47 (J 7 et 1,5 Hz); H (acétal) deux doublets 4,37 (J 4 et 7 Hz); H en α de OAc multiplet vers 4,63.

— *Acétate-aldéhyde* (VIII) : Désacétalisation de (VII); Rdt 85 %.

$É_{0,5}$ 100-104°; (α) + 112° (c 5).

Infrarouge : 2 720, 1735, 1720, 1250 et 1035 cm^{-1}.

R. M. N. (CCl_4) : 2 CH_3 0,63 et 0,94; 1 CH_3 doublet centré à 0,92 (J 7 Hz); 1 CH_3 (ester) 1,96; H en α de OAc centré à 4,63, triplet dédoublé (J_{trans} 6 Hz, J_{cis} 8 Hz); (aldéhyde) triplet centré à 9,72 (J 1,5 Hz).

— *Acétate-acide* (IX) : Oxydation chromique de (VIII); Rdt 62 %.

$É_{0,5}$ 145°; (α) + 75° (c 3).

Infrarouge : 2 750 à 2 500, 1750, 1725, 1250, 1175 et 1035 cm^{-1}.

R. M. N. ($CDCl_3$) : 2 CH_3 0,61 et 0,96; 1 CH_3 doublet centré à 0,93 (J 7 Hz); 1 CH_3 (ester) 2,03; H en α de OAc, centré à 4,72, triplet dédoublé (J_{trans} 5,5 Hz, J_{cis} 8 Hz); H (acide) 11,05.

— *Céto-acide* (X) : Oxydation chromique de l'acide-alcool (III); Rdt 50%.

$É_{0,5}$ 100°; (α) + 119° (c 5).

Infrarouge : 2 750 à 2 500, 1750, 1725 et 1175 cm^{-1}.

R. M. N. ($CDCl_3$) : 2 CH_3 0,67 et 1,16; 1 CH_3 doublet centré à 0,95 (J 7 Hz); H (acide) 11,36.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) Ce travail résume une partie de la thèse de 3e Cycle de H. Desalbres et donne les caractéristiques des produits obtenus, ces résultats n'ayant jamais été publiés.

(2) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 247.

(3) M. Harispe et D. Méa, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1340.

(4) A. Horeau, *Tetr. Letters*, 15, 1961, p. 506.

(5) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2952.

(6) M. le Professeur Horeau a bien voulu faire effectuer cette mesure dans son laboratoire du Collège de France.

(*Laboratoire de Chimie,*
E. N. S.,
24, *rue Lhomond*,
75-*Paris*, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion des ions* Ca^{++} *et* Sr^{++} *dans des monocristaux de* NaCl. Note (*) de M. **François Bénière**, Mme **Michelle Bénière** et M. **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par l'emploi de radioéléments de haute activité spécifique, la diffusion des ions Ca^{++} et Sr^{++} a pu être mesurée dans des monocristaux de NaCl, avec une précision de 0,5 %, dans un domaine de température compris entre 500 et 730°C. Il est montré que les anomalies observées dans les courbes de répartition des traceurs après diffusion sont dues au dopage du cristal par l'ion hétérovalent et peuvent être éliminées par l'emploi d'indicateurs très purs. On n'observe pas, pour ces ions, de variation d'énergie d'activation à basse température, contrairement à ce qui a lieu avec les ions monovalents.

Introduction. — Il est admis que les défauts qui assurent les processus de transport dans les cristaux ioniques du type NaCl sont les lacunes libres mais aussi celles associées à des ions étrangers hétérovalents. Afin de mieux connaître le rôle de ce deuxième type de défauts, de nombreux auteurs ont entrepris la détermination des constantes de diffusion des cations bivalents. Les méthodes expérimentales utilisées se divisent en deux groupes :

1° diffusion à partir d'une couche mince obtenue par dépôt, à l'interface de deux cristaux, du radioélément bivalent [(1) à (8)];

2° diffusion à partir d'une concentration maintenue constante, le cristal baignant dans la vapeur du chlorure de l'ion bivalent en équilibre avec du solide [(9) à (12)].

Les premières mesures furent obtenues par M. Chemla (1) selon la première méthode dans le cas de Zn^{++} et Sr^{++}. Les valeurs élevées des coefficients de diffusion ainsi que les faibles énergies d'activation (0,91 eV pour Sr) obtenues par cet auteur montrent que les cristaux utilisés ne possédaient pas le degré de pureté atteint par les techniques actuelles. Les mêmes remarques s'appliquent aux mesures de diffusion des ions Mn (2), Ca (3), Co, Ni (4) et Zn (5). Enfin des mesures plus récentes ont été obtenues dans le cas de Zn^{++} par Rothman, Barr et coll. (6) donnant une énergie d'activation de 1,03 eV, par Brebec pour Ca^{++} (8) et dans le cas de Sr^{++} par Alnatt et Pantelis (7) conduisant à la valeur de 1,36 eV.

Sur le plan théorique, Lidiard a déterminé la variation du coefficient d'hétérodiffusion en fonction de la concentration en ions bivalents (13). D'autre part, dans le cristal « pur », on peut penser que le coefficient de diffusion est proportionnel à la probabilité de présence d'une lacune auprès du cation bivalent; ainsi, selon que prédomine l'une ou l'autre des concen-

trations de lacunes, respectivement thermodynamiques et induites par les impuretés, on s'attend à trouver deux énergies d'activation différentes, comme dans le cas de la diffusion des cations monovalents pour lesquels le changement d'énergie d'activation s'effectue à 580°C.

Or, pour des raisons d'ordre expérimental, toutes ces mesures [(1) à (8)] ont été limitées aux températures supérieures à 600°C; ce présent travail a eu pour objet l'étude rigoureuse de la diffusion jusqu'à des températures aussi basses que possible.

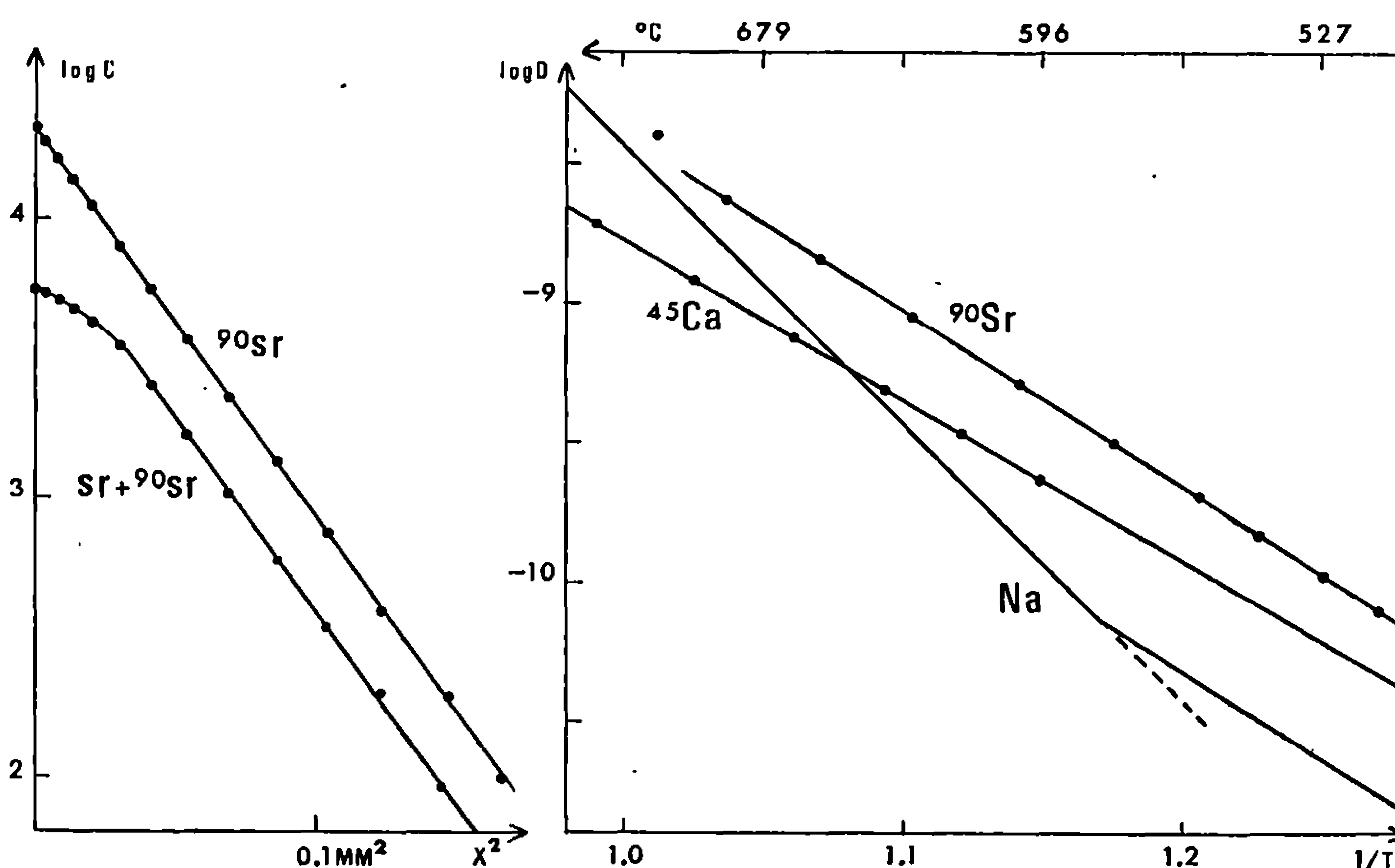


Fig. 1. Fig. 2.

Méthode expérimentale. — Nous avons utilisé des monocristaux Harshaw de haute pureté dont la surface a été soigneusement aplanie au microtome. Une goutte d'alcool méthylique contenant le traceur est déposée à l'aide d'un capillaire et s'évapore instantanément. Deux cristaux sont maintenus l'un contre l'autre et soumis à la diffusion puis découpés avec une très grande précision selon les méthodes habituelles (15). Les diffusions ont été effectuées, soit sous atmosphère d'argon, soit sous atmosphère de gaz chlorhydrique. Les résultats sont identiques quoique l'emploi de HCl empêche le chlorure de strontium de réagir avec des traces de vapeur d'eau, ce qui se manifeste par une première coupe anormalement radioactive lorsque cette précaution n'est pas adoptée.

Les isotopes utilisés ont été le ^{45}Ca et le ^{90}Sr et ici se pose le problème de l'activité spécifique. Après diffusion entre 730 et 600°C pendant environ 20 h, dans le cas du ^{90}Sr livré théoriquement sans entraîneur on observe, sur la courbe $\log C = f(x^2)$, une droite parfaite; par contre, pour le ^{45}Ca, dont l'activité spécifique n'est que de 25 mCi/mg, on obtient d'abord une partie incurvée avant de trouver une section linéaire. Cette zone courbe

augmente lorsque la température diminue et se manifeste pour le strontium au-dessous de 600°C.

Ce phénomène observé par tous les auteurs a été diversement interprété mais il semble bien qu'il soit lié à l'activité spécifique du traceur de diffusion. Nous avons en effet laissé diffuser du ^{90}Sr d'activité spécifique égale à 10 mCi/mg à 661°C : on voit apparaître une courbure dans les premières tranches (*fig.* 1), ce qui est l'indice habituel d'une variation du coefficient de diffusion. En effet, lorsque le traceur a une activité spécifique suffisante, celui-ci ne perturbe aucunement le cristal; par contre, lorsqu'il contient une certaine quantité d'entraîneur, ce dernier dope le cristal en même temps qu'il diffuse, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion dans la zone où la concentration de l'indicateur est élevée. Mais dans les couches plus profondes, la concentration de l'ion hétérovalent devient très faible et on retrouve une section linéaire dont la pente donne le coefficient de diffusion, identique à celui obtenu avec le ^{90}Sr.

Ceci peut être simplement démontré; si on effectue le changement de variable : $u^2 = x^2 - x_0^2$, où x_0 est une abscisse prise dans la partie linéaire, la distribution du traceur, pour $0 \leq u < \infty$, est donnée par

$$C = A \exp - \alpha u^2 = A' \exp - \alpha x^2.$$

En remplaçant C par sa valeur dans l'équation générale de diffusion

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right);$$

$$\frac{1}{A'}\frac{\partial A'}{\partial t} = -2\alpha D; \qquad -2\alpha \frac{\partial D}{\partial x} = 0; \qquad -\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 4\alpha^2 D;$$

on déduit que D est indépendant de x et donc de C (et égal à $1/4\,\alpha t$).

Pratiquement, on choisira des isotopes de la plus haute activité spécifique possible et on pourra descendre en température jusqu'à ce qu'une section linéaire soit encore définie avec précision.

Résultats. — Les logarithmes des coefficients de diffusion ont été portés en fonction de l'inverse de la température absolue (*fig.* 2); les équations de diffusion obtenues sont :

$$D_{Ca} = 0{,}94.10^{-3} \times \exp - \frac{1{,}14}{kT},$$

$$D_{Sr} = 0{,}76.10^{-2} \times \exp - \frac{1{,}25}{kT},$$

avec les précisions des paramètres ci-dessous :

Tableau.

	D_0 (cm²/s).	W (eV).
Ca	$(0{,}94 \pm 0{,}1).10^{-3}$	$1{,}141 \pm 0{,}01$
Sr	$(0{,}76 \pm 0{,}05).10^{-2}$	$1{,}247 \pm 0{,}06$

Ces mesures amènent les conclusions suivantes :

1° l'énergie d'activation croît légèrement avec la taille de l'ion;

2° le terme de fréquence augmente aussi avec la taille de l'ion, ce qui est à rapprocher des résultats obtenus avec les cations monovalents [14] qui montrent que dans l'expression de la fréquence $\omega = (k/M)^{1/2}/2\pi$, la croissance de la constante de force, lorsque le rayon de l'ion augmente, l'emporte sur l'augmentation de masse;

3° la constatation essentielle est que dans le domaine de température étudié, s'étendant dans le cas du strontium entre 700 et 500°C, on n'observe pas de coude analogue à celui de l'autodiffusion du sodium, dont la courbe est portée sur la figure 2 à titre de comparaison. En effet, ce coude était interprété en considérant que dans le domaine intrinsèque, la concentration de lacunes est égale à exp $- G_s/2kT$, alors qu'aux basses températures la proportion de lacunes dues aux impuretés prédomine et devient, par conséquent, indépendante de la température. L'absence d'un tel changement de pente dans le cas des ions bivalents montre que la diffusion de ces espèces s'effectue par un mécanisme unique dans tout l'intervalle de température étudié.

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) M. Chemla, *Thèse*, Paris, 1954.
(2) B. G. Lur'e, A. N. Murin et R. F. Brigevich, *Fiz. Tverd. Tela*, 4, 1962, p. 1432.
(3) S. N. Banasevich, B. G. Lur'e et A. N. Murin, *Fiz. Tverd. Tela*, 2, 1960, p. 80.
(4) Y. Lida et Y. Tomono, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 1264.
(5) A. Kessler, E. Mariani et V. Pauliny-Tothova, *Czeck. J. Phys.*, 14, 1964, p. 34.
(6) S. J. Rothman, L. W. Barr, A. H. Rowe et P. G. Selvood, *Phil. Mag.*, 14, 1966, p. 50.
(7) A. R. Allnatt et P. Pantelis, *Trans. Faraday Soc.*, 548, 1968, p. 2100.
(8) L. Slifkin et G. Brebec, Rapport C. E. A. ; DM/1750, 1968.
(9) C. A. Allen, D. T. Ireland et W. J. Fredericks, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 3068.
(10) W. A. Mannion, C. A. Allen et W. J. Fredericks, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1537.
(11) T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 858.
(12) W. H. Stewart et C. A. Reed, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2890.
(13) A. B. Lidiard, *Handbuch der Physik*, 20, 1957, p. 338.
(14) F. Bénière, M. Bénière et M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, 1969 (à paraître).
(15) F. Bénière et M. Chemla, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 660.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'électrophorèse d'un monoacide faible.* Note (*) de MM. **Francis Lancelot** et **Jacques Gilbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Un modèle mathématique de l'électrophorèse à courant constant a été établi pour un monoacide faible, en tenant compte des phénomènes de diffusion. Il permet la mesure de la mobilité de l'anion correspondant par la méthode des sondes. Les résultats ont été vérifiés expérimentalement.

Nous avons précédemment décrit [1] un modèle mathématique schématisant l'électrophorèse à courant constant d'un monoacide fort. La présente Note décrit un modèle plus général, valable pour un monoacide faible.

Considérons un tube contenant un monoacide faible dilué AH, parcouru à température fixe par un courant constant de densité δ, l'origine des abscisses s étant placée à l'anode ($\delta > 0$). Les seules espèces ioniques ou moléculaires présentes dans la solution sont A^-, H^+, OH^- et AH; comme l'acide est dilué, les mobilités u_i et les coefficients de diffusion D_i peuvent être considérés comme des constantes, positives à l'exception de u_A et u_{AH} qui sont négatives et de u_{AH} qui est nulle. Le champ électrique E, les concentrations C_i et les flux unitaires J_i sont au contraire des fonctions inconnues du temps t et de l'abscisse s; on se propose de déterminer la concentration *totale* de l'acide $C(s, t)$, c'est-à-dire la somme $(C + C_{AH})$ des concentrations en anion A^- et en acide non dissocié AH.

Chaque flux unitaire J_i est la somme d'un terme relatif à l'électrophorèse et d'un terme relatif à la diffusion

$$J_i = u_i C_i E - D_i \frac{\partial C_i}{\partial s}. \tag{I}$$

En admettant [2] que les coefficients D_A et D_{AH} soient égaux à une même valeur D, les équations (I) conduisent [1], en faisant $J_C = J_A + J_{AH}$, aux relations

$$J_C = u_A C_A E - D \frac{\partial C}{\partial s}$$

$$E = \frac{\dfrac{\delta}{F} + \left(D_H \dfrac{\partial C_H}{\partial s} - D_A \dfrac{\partial C_A}{\partial s} - D_{OH} \dfrac{\partial C_{OH}}{\partial s}\right)}{u_H C_H - u_A C_A - u_{OH} C_{OH}}.$$

Or il y a conservation du groupe d'atomes A, qu'il soit à l'état d'anion A^- ou de molécule non dissociée AH. D'où l'équation

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_C}{\partial s} \tag{II}$$

Les lois sur les équilibres électrochimiques permettent de calculer C_H, C_{OH} et C_A ainsi que $\partial C_H/\partial s$, $\partial C_{OH}/\partial s$ et $\partial C_A/\partial s$ en fonction de C et $\partial C/\partial s$. On en déduit E, puis J_C, et en reportant dans la relation (II), on obtient finalement une équation aux dérivées partielles portant sur la fonction inconnue $C(s, t)$. Cette équation est valable partout, sauf aux électrodes qui se comportent vis-à-vis de l'acide comme des parois imperméables, à supposer du moins que ce soit bien les ions OH^-, et non les ions A^-, qui se déchargent à l'anode.

Nous avons calculé numériquement sur ordinateur $C(s, t)$ pour un grand nombre de cas. Tous les réseaux de courbes isochrones $C_t(s)$ sont analogues, et semblables à ceux que nous avions obtenus pour les acides forts [1]. En désignant par E_0 le champ initial dans la colonne acide et par α_0 le coefficient de dissociation de l'acide à la concentration initiale C^0, nous pouvons énoncer les résultats suivants :

1° *il se forme une zone frontière relativement mince, séparant la colonne acide d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante;*

2° *après un régime transitoire dû à la proximité de la cathode, il est impossible de mettre en évidence un écart entre le comportement réel de la zone frontière et un simple déplacement par translation à une vitesse* EU_0 *telle que*

$$U = \alpha_0 u_A. \tag{III}$$

En fait, les expériences de vérification montrent que divers phénomènes perturbateurs interviennent de façon aléatoire, remplaçant la couche d'eau cathodique par une couche d'acide très diluée de concentration moyenne résiduelle C^r. Nous avons donc perfectionné notre modèle mathématique : tout en respectant la loi de conservation de la matière, nous remplaçons par C^r toute concentration calculée $C(s, t)$ qui lui serait inférieure. *Les calculs montrent alors que la zone frontière se déplace en une translation d'ensemble à la vitesse* UE_0 *où* U *est telle que*

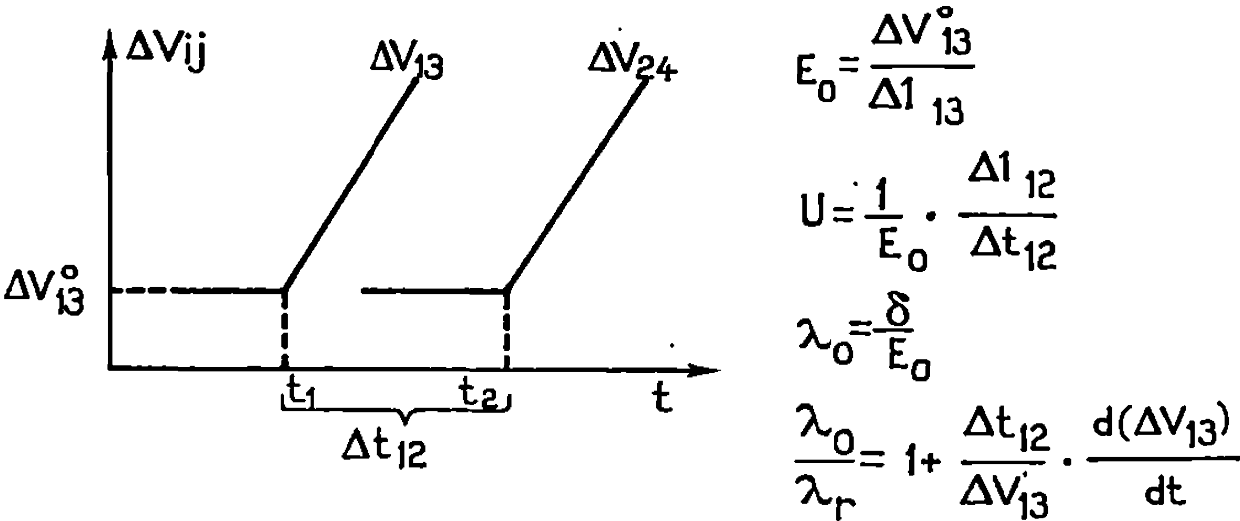
$$u_A = \frac{1}{\alpha_0} U \left(1 - \frac{C^r}{C^0}\right). \tag{IV}$$

Sachant maintenant que la zone frontière existe et qu'elle se déplace par translation, nous pouvons retrouver la formule (IV) par un raisonnement simple. La quantité d'ions ayant quitté par électrophorèse pendant le temps Δt la branche cathodique d'un tube en U correspond à la quantité d'acide disparue par suite du déplacement de la zone frontière pendant le même temps, d'où

$$C_A^0 E_0 u_A S \Delta t = (C^0 - C^r) E_0 U S \Delta t$$

ce qui nous redonne la formule (IV), dans le cas particulier où la concentration résiduelle C^r serait nulle. Mais ce n'est pas une démonstration complète, car on a supposé *a priori* l'existence d'une frontière se déplaçant par translation.

Comme pour les acides forts, nous avons procédé à une vérification expérimentale indirecte : on fait passer un courant constant à travers un tube en U contenant un monoacide dilué et on enregistre en fonction du temps les différences de potentiel ΔV_{13} et ΔV_{24} entre deux couples de points fixes 1-3 et 2-4, c'est-à-dire en pratique entre deux couples de sondes en platine fixées sur la paroi latérale du tube. Les courbes ont bien l'allure prévue (*figure*) et elles permettent de déterminer la mobilité U de la zone frontière, ainsi que la conductivité λ_r de la couche cathodique, grâce aux formules suivantes ([3]), où Δl_{ij} désigne la distance séparant les sondes i et j :



Connaissant λ_r, on en déduit la concentration résiduelle C^r; le coefficient de dissociation α_0 se calcule à partir de la constante d'acidité k supposée connue. Le tableau ci-dessous montre un accord satisfaisant entre la mobilité u_A calculée par la formule (IV) et les données des tables électrochimiques.

	Acide monochloracétique à 25°C.			Acide acétique à 25°C.
C^0 (mole/l)	$1{,}96.10^{-3}$	$0{,}98.10^{-3}$	$0{,}49.10^{-3}$	$1{,}25.10^{-3}$
k	$1{,}40.10^{-3}$	$1{,}40.10^{-3}$	$1{,}40.10^{-3}$	$1{,}76.10^{-5}$
α_0	0,56	0,68	0,78	0,11
E_0 (V/cm)	9,80	9,84	9,82	22,2
U (cm²/V.s)	$2{,}34.10^{-4}$	$2{,}89.10^{-4}$	$3{,}26.10^{-4}$	$0{,}515.10^{-4}$
C^r (mole/l)	$3{,}5.10^{-5}$	$4{,}2.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-5}$	$1{,}5.10^{-5}$
u_A (cm²/V.s)	$4{,}10.10^{-4}$	$4{,}08.10^{-4}$	$3.94.10^{-4}$	$4.50.10^{-4}$
Valeur expérimentale moyenne de u_A		$4{,}04.10^{-4}$		$4{,}50.10^{-4}$
Valeur théorique		$4{,}12.10^{-4}$		$4{,}24.10^{-4}$

Nous avons établi un fait nouveau : quelle que soit la constante d'acidité k, l'électrophorèse d'un monoacide se traduit *toujours* par l'apparition d'une frontière se déplaçant par translation avec une mobilité U liée à

celle de l'anion u_A par la formule (IV). D'où la possibilité de mesurer u_A par la méthode des sondes ([3]), même si le monoacide AH est faible. Deux expériences d'électrophorèse faites à des concentrations différentes permettraient même de déterminer simultanément la mobilité d'un anion u_A et la constante de dissociation k du monoacide correspondant AH. Ces résultats s'étendent naturellement au cas des monobases.

(*) Séance du 31 mars 1969.

([1]) F. Lancelot et J. Gilbert, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 306.
([2]) Kolthoff et Lingane, *Polarography*, Interscience, New-York, London, 1952, p. 59
([3]) J. Gilbert, *Thèse*, Paris, 1945.

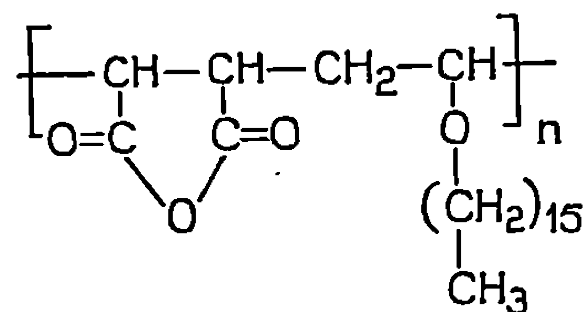
(Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Obtention de phases mésomorphes dans les solutions aqueuses concentrées d'un polyélectrolyte amphipathique.* Note (*) de MM. **Adrien Schmitt, Raphaël Varoqui** et **Antoine Skoulios**, transmise par M. Georges Champetier.

On a montré, au moyen de la diffraction des rayons X, que le copolymère alterné acide maléique-hexadécylvinyléther, neutralisé par la soude à des degrés divers, présente le caractère amphipathique; et qu'en solution aqueuse concentrée, il fournit des phases mésomorphes, en cylindres ou en feuillets, identiques à celles observées avec les savons.

Dans cette Note, nous nous proposons d'exposer brièvement les premiers résultats d'une étude que nous avons entreprise de la structure des solutions aqueuses concentrées de « polysavons » anioniques. Ce travail se situe dans le prolongement des recherches menées, d'une part sur les phases mésomorphes des gels aqueux de savon ([1]), et d'autre part sur les propriétés des polyélectrolytes et des membranes ([2]). Notre but est de montrer que les macromolécules qui portent le long de leur squelette un grand nombre de groupes ionogènes et de chaînes paraffiniques régulièrement espacés, sont bien douées du caractère amphipathique et sont capables de s'organiser en phases mésomorphes, comme les molécules de savon.

Le polyélectrolyte, auquel nous avons fait appel dans cette étude, provient d'un copolymère alterné de l'anhydride maléique et de l'hexadécylvinyléther :

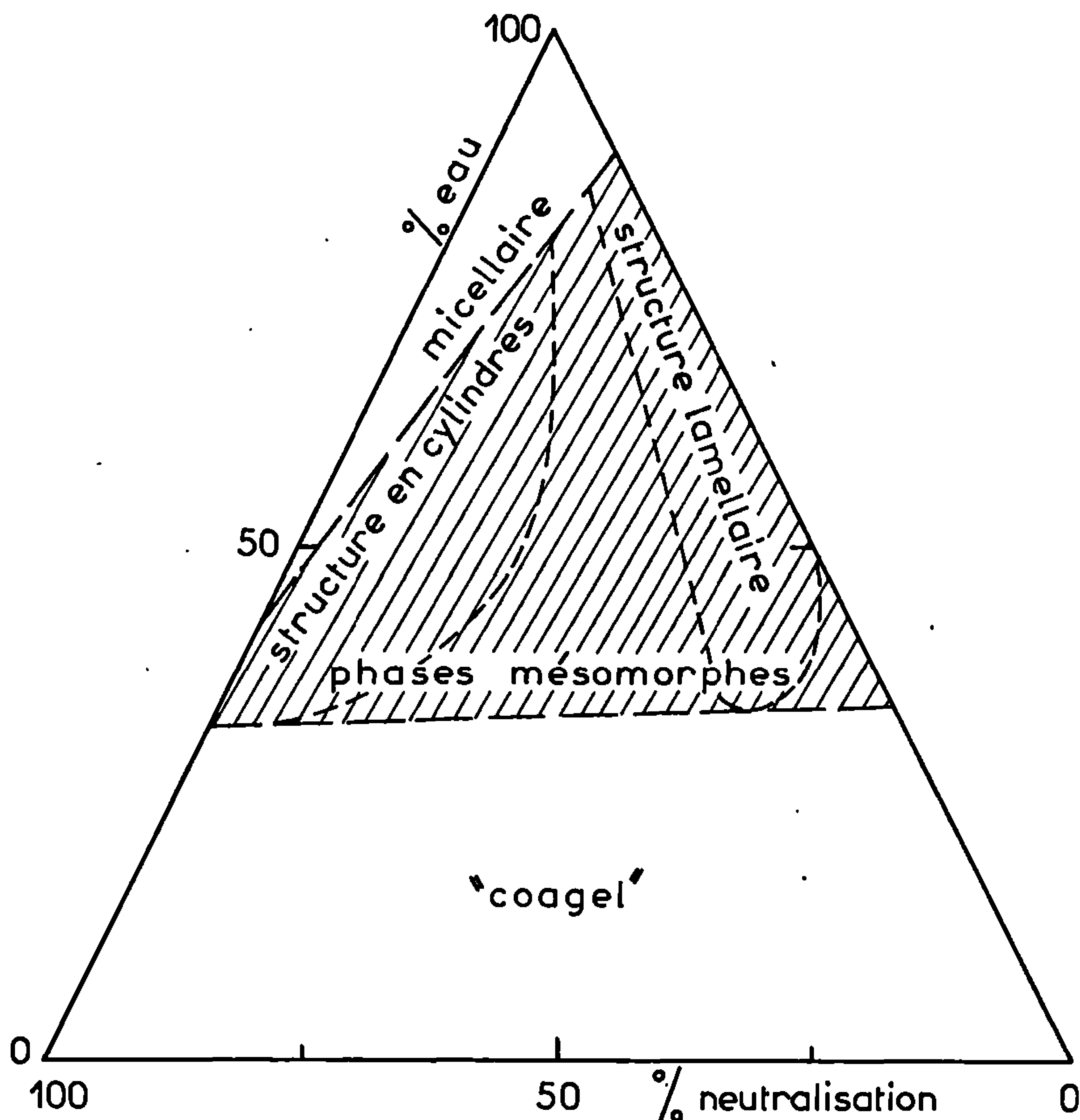


de masse moléculaire : $M_w \sim 10^6$. D'abord hydrolysé, ce copolymère est ensuite neutralisé par la soude à des taux divers, compris entre 0 et 100 % ([2]). Les solutions aqueuses concentrées ont été préparées par mélange direct des constituants et rendues homogènes par chauffage prolongé (1 sem.) à température élevée (50°C). Les expériences de diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg ont été effectuées à 70°C ([3]).

Identiques à ceux relatifs aux systèmes, désormais bien connus, savon-eau ([1]), les clichés de diffraction enregistrés montrent clairement que, du point de vue de la structure, le « polysavon » considéré se comporte, en solution aqueuse concentrée, d'une manière analogue aux savons ordinaires

et aux amphiphiles. Pour des teneurs en eau élevées, ils révèlent l'existence d'une organisation micellaire; pour des teneurs en eau inférieures à 35 % environ, ils indiquent une structure lamellaire paracristalline, de type « coagel », caractérisée principalement par l'état cristallin des chaînes paraffiniques; pour des teneurs en eau moyennes enfin (*fig.*), ils dévoilent la présence de phases mésomorphes.

En tous points similaires à celles observées avec les savons, ces phases mésomorphes sont caractérisées par la localisation des chaînes hydro-



phobes « liquides » dans des domaines distincts de ceux qui contiennent l'eau et les ions. Il est évident toutefois que les interfaces paraffine-eau, qui dans le cas des savons sont tapissées uniformément des seuls groupes hydrophiles, contiennent ici, outre les groupes ionogènes, les chaînes macromoléculaires elles-mêmes.

Par analyse des diagrammes de diffraction, nous avons constaté que, pour les degrés de neutralisation inférieurs à 25 % (*fig.*), la structure des phases mésomorphes est lamellaire. Suivant la teneur en eau, l'épaisseur des couches aqueuses varie de 25 à plus de 100 Å, alors que celle des couches paraffiniques demeure aux environs de 35 Å. Quant à la surface spécifique, définie ici comme l'encombrement moyen d'une chaîne paraffinique au

niveau des interfaces paraffine-eau (soit l'encombrement de deux groupes carboxyliques), elle est voisine de 35 Å².

Pour des taux de neutralisation dépassant 50 %, la structure est en cylindres (*fig*). Le diamètre de ceux-ci est voisin de 45 Å, et la surface spécifique se situe aux environs de 45 Å².

Pour des taux de neutralisation intermédiaires, le système résulte de la démixtion entre deux ou trois phases, prises parmi les deux phases que nous venons de décrire, la phase micellaire et la phase paracristalline de type « coagel ».

Bien que préliminaires, ces résultats permettent néanmoins de préciser un certain nombre de points. Il est tout d'abord intéressant de constater que la réunion de motifs similaires aux molécules de savon, au sein d'une même macomolécule, n'enlève rien à leur labilité et n'empêche pas la ségrégation des groupes polaires et des chaînes hydrophobes en des domaines distincts de l'espace. En réalité, loin de manifester un caractère amphipathique atténué, les polymères que nous avons étudiés sont capables, non seulement de former des édifices mésomorphes bien ordonnés, mais d'y parvenir *spontanément* [4]. Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'en se localisant à l'interface, les groupes polaires entraînent avec eux les chaînes macromoléculaires tout entières et perturbent ainsi profondément la statistique de leur conformation.

Ensuite, le domaine d'existence des phases mésomorphes couvre tous les degrés de neutralisation du polymère, et notamment les degrés de neutralisation très faibles. Ce résultat peut surprendre quand on songe que pour les savons ordinaires, la forme acide, qui est l'acide gras lui-même, est insoluble dans l'eau. Dans ce contexte, il est intéressant de relever une autre différence entre le polymère que nous venons d'étudier et les savons : le passage de la structure lamellaire à la structure en cylindres, qui s'effectue par dilution pour les savons, s'effectue ici par neutralisation progressive des groupes carboxyliques.

Un dernier point mérite enfin notre attention. La surface moyenne qu'occupe un groupe polaire à l'interface est environ deux fois plus grande pour les savons (50 Å²) [1] que pour le « polysavon » que nous avons considéré (∼ 20 Å²). Cette densité plus élevée des groupes hydrophiles du polymère reflète de toute évidence des contraintes d'origine stérique : portés par la chaîne macromoléculaire, ces groupes sont situés les uns par rapport aux autres à des distances qui ne peuvent excéder 2,5 Å en moyenne.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) A. Skoulios, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, Elsevier, 1, 1967, p. 79.

(2) R. Varoqui et U. P. Strauss, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2507; E. Pefferkorn, A. Schmitt et R. Varoqui, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 349.

(3) M. Helffer nous a apporté sa collaboration dans l'enregistrement des diagrammes de diffraction.

([4]) J. Herz (*Thèse*, Strasbourg, 1963) a polymérisé des savons se trouvant dans une phase mésomorphe, sans détruire la qualité de l'organisation : il a ainsi obtenu des systèmes présentant la même structure que celle que nous venons de décrire. Notons cependant que dans ces systèmes, le squelette macromoléculaire relie les molécules de savon par leur extrémité hydrophobe et laisse l'extrémité portant le groupe polaire assez libre de ses mouvements. De plus, les phases mésomorphes obtenues ne sont pas toujours stables au sens thermodynamique du terme : la structure en cylindres par exemple, après élimination de l'eau et réhydratation, n'apparaît plus spontanément.

(*Centre National*
de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Association en chaîne de l'iode lors de sa complexation avec l'iodure de potassium en solution aqueuse.* Note (*) de M. A. BERNARD LINDENBERG, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que la solubilité de l'iode augmente avec la concentration molaire en iodure suivant l'équation :

$$[I_2] - S_0 = \frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}} + \left(\frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}}\right)^2,$$

S_0 étant la concentration saturante de l'iode libre moléculaire, k la constante de masse de la réaction d'équilibre

$$\frac{[KI]_{\text{libre}}}{[KI]_{\text{complexé}}} S_0 = k.$$

On en déduit la formation d'un complexe KI, I_{2n} à teneur variable en iode, l'indice $n \geqq 1$ évoluant comme l'inverse du coefficient d'activité molaire de l'iode complexé en solution.

Jakowkin ([1]) a été le premier, à notre connaissance, à envisager que l'iode se dissout dans des solutions diluées d'iodure de potassium en donnant naissance au composé d'addition KI, I_2 ionisé en solution sous forme de $K^+I_3^-$ au même titre que K^+I^- suivant la réaction d'équilibre : $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$. La loi d'action de masse fournit alors :

$$\frac{([KI] - [KI_3])([I_2] - [KI_3])}{[KI_3]} = k = \frac{[KI]_{\text{libre}} \times [I_2]_{\text{libre}}}{[KI_3]}.$$

La constante de dissociation k ci-dessus définie varie cependant, contrairement à la loi d'action de masse, avec la concentration des solutions, sans qu'on ait donné de cette anomalie une explication suffisante (Pascal, 1960) ([2]). Ainsi, la solubilité de l'iode dans des solutions de concentration croissante en KI augmente plus rapidement que ne le laisse prévoir l'équation précédente, qui dans ce cas s'écrirait

$$\frac{([KI] - [KI_3]).S_0}{[KI_3]} = k; \qquad [KI_3] = \frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}} = [I_2] - S_0 = [I_{2c}],$$

et que l'expérience ne vérifie que d'une manière approchée, même en solution diluée, l'écart par rapport à la théorie se manifestant constamment par un excès d'iode dissous d'autant plus accusé que la concentration en iodure est plus grande à l'origine.

De nombreuses tentatives ont été faites par la suite pour expliquer cet important écart à la théorie, les hypothèses avancées présentant toutes la caractéristique commune d'envisager l'existence, à côté du complexe primaire KI_3, d'autres complexes iodurés plus riches en iode.

L'objet de la présente Note est de montrer que la réaction entre l'iode et l'iodure n'engendre qu'un seul et unique complexe KI, $n\,I_2$ mais à teneur variable en iode, l'indice stœchiométrique n, inverse du coefficient d'activité molaire de l'iode complexe, évoluant linéairement en fonction de la concentration en obéissance à la relation :

$$\frac{[I_{2c}]}{[KI_c]} = n = 1 + \frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}}.$$

D'emblée on se rend compte qu'il n'y a jamais en fait de KI_3 dans une solution réelle; ce n'est qu'en solution infiniment diluée, quand la concentration de KI tend vers zéro, que n tend vers l'unité.

A la base de ce concept se trouve le fait, présentement mis en évidence, que l'accumulation de l'iode en solution de toute concentration en iodure obéit à la relation

$$[I_2] - S_0 = [I_{2c}] = [KI_c] + [KI_c]^2 = \frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}} + \left(\frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}}\right)^2,$$

comme le prouvent les données de la littérature concernant la solubilité de l'iode dans les solutions d'iodure de potassium, à 25°C, reproduites et analysées dans le tableau qui suit.

TABLEAU.

Valeur de la constante k, à 25°C, dégagée à l'aide de la relation

$$[I_2] - S_0 = \frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}}\left(1 + \frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}}\right) \qquad (S_0 = 1{,}32.10^{-3}).$$

[KI].	$[I_2]$.	k.	[KI].	$[I_2]$.	k.
Réf. (3).			Réf. (5) (*).		
0,001	0,001 788	1,502	0,4136	0,2313	1,512
0,002	0,002 266	1,473	0,5959	0,3538	1,528
0,005	0,003 728	1,4275	0,8065	0,5176	1,516
0,01	0,006 185	1,4065	1,0246	0,7079	1,509
0,02	0,011 13	1,403	Réf. (6).		
0,05	0,025 75	1,444			
0,1	0,051 35	1,4445	1,3026	0,9828	1,500
Réf. (4).			1,7995	1,5626	1,4875
			2,4381	2,5153	1,4495
0,037 11	0,019 63	1,405	2,7095	3,0489	1,398
0,043 04	0,022 58	1,408	5,1934	8,8959	1,396
0,050 67	0,026 55	1,396			
0,054 63	0,028 22	1,431			
0,068 84	0,035 45	1,4225			
0,073 02	0,037 89	1,409			
0,080 90	0,041 90	1,414			

(*) Concentrations en mol.g par 1000 g d'eau.

On voit que la valeur de la constante k, dégagée à l'aide de l'équation ci-dessus, à partir des résultats embrassant les domaines des solutions diluées, moyennes et concentrées, allant jusqu'à la saturation de la solution à la fois en iode et en iodure, n'oscille qu'entre $1,5.10^{-3}$ et $1,4.10^{-3}$, les concentrations étant exprimées en mol. g par litre.

Formellement, notons-le, l'équation parabolique dégagée peut encore être mise sous la forme :

$$[I_{2c}] = [KI_3] + [KI_3]^2,$$

susceptible de suggérer l'idée de l'existence simultanée en solution de monomères et de dimères liés entre eux par une constante d'équilibre — pierre d'achoppement de nombreux écrits dans le passé en ce domaine — mais qu'une analyse plus poussée, portant sur l'ensemble des résultats expérimentaux, ne supporte point. En fait, ce symbolisme inadéquat doit être remplacé par

$$[I_{2c}] = [I_{2c\infty}] + [I_{2c\infty}]^2,$$

signifiant que l'iode complexé *total* peut être regardé comme étant constitué par la quantité d'iode qu'aurait dû se complexer proportionnellement à [KI], si la solution était infiniment diluée, mais à laquelle s'ajoute le carré de cette quantité, en solution réelle.

En plus clair, $I_{2c\infty}$ représente l'activité (molaire) de l'iode complexé à la dilution infinie, quand son coefficient d'activité est égal à 1 par définition; mais en solution réelle, on a $\gamma . I_{2c} = a_{I_{2c}} = I_{2c\infty}$; d'où

$$\frac{1}{\gamma} = n = 1 + [I_{2c\infty}] = 1 + [KI_c] = 1 + \frac{[KI]}{1 + \frac{k}{S_0}}.$$

Dès lors, la réaction d'équilibre entre l'iode et l'iodure s'écrirait : $KI + I_{2n} \rightleftharpoons KI, I_{2n}$, la loi d'action de masse s'appliquant sous deux formes

$$\frac{([KI] - [KI_c])S_0}{[KI_c]} = k = \frac{([KI] - [KI_c])S_0}{[I_{2c}]\gamma}.$$

En définitive, le mécanisme moléculaire présidant à la formation du complexe iodo-ioduré repose sur les trois propositions suivantes : 1° Le coefficient d'activité molaire des ions iodure, qu'il soit ou non variable avec la concentration, conserve la même valeur à l'état libre et à l'état complexé avec l'iode, si bien que le rapport d'équilibre $[KI]_{libre}/[KI]_{complexé}$ demeure indépendant de la concentration; 2° Le coefficient d'activité de l'iode libre moléculaire est indépendant de la composition du milieu réactionnel; S_0 conserve, par conséquent, la valeur de $1,32.10^{-3}$ molaire en toute solution saturée en iode, à 25°C, comme dans l'eau pure; 3° En revanche, le coefficient d'activité molaire de l'iode complexé diminue constamment sous l'effet même de sa propre concentration (volumique) dans le milieu réactionnel, en suivant la relation ci-dessus spécifiée. Il en

découle que seule la concentration de l'iode complexé nécessite une correction due à son manque de proportionnalité d'avec l'activité thermodynamique.

Voici à présent, à titre d'orientation, l'évolution de l'indice n en fonction de la concentration molaire de l'iodure de potassium, en adoptant pour k la valeur de $1,4.10^{-3}$, à 25°C.

[KI].	$[I_{2c}]$.	KI_{2n+1}.	[KI].	$[I_{2c}]$.	KI_{2n+1}.
∞ petite	∞ petite	KI_3	1,03	0,75	KI_4
0,0515	0,025 625	$KI_{3,025}$	2,06	2,0	KI_5
0,103	0,052 5	$KI_{3,05}$	3,09	3,75	KI_6
0,206	0,11	$KI_{3,1}$	4,12	6,0	KI_7
0,5015	0,312 5	$KI_{3,5}$	5,15	8,75	KI_8

Notons encore que l'abaissement linéaire du coefficient d'activité postulé pour l'iode complexé en fonction de sa propre concentration dans le milieu relève du phénomène général d'autosolubilisation (self salting-in), que nous avons antérieurement décrit à propos d'un non électrolyte organique — le phénol en solution dans les solvants peu polaires (7) — et dont le mécanisme moléculaire se ramène à l'autoassociation du soluté. Dans le cas du phénol à fonction OH, l'association se fait par liaison hydrogène; dans le cas présent, l'association s'opère entre atomes d'iode, polarisés par les ions iodure. Dans les deux cas, l'association engendre des chaînes droites, ouvertes, dites multimériques. L'ion tri-iodure présente en effet une structure linéaire I—I—I..., susceptible de s'alonger en se coordonnant encore d'autres atomes d'iode polarisés. Ce fait a été par ailleurs visualisé sur des images de diffraction aux rayons X des complexes iodés dans les dextrines (8), comme aussi dans les amidons et les celluloses. Nous confirmons aujourd'hui que des chaînes iodées préexistent en solution, la longueur de la chaîne étant fonction de la concentration des ions polarisants.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) A. A. Jakovkin, *Z. physik. Chem.*, 20, 1896, p. 19.
(2) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 16, 1960, p. 548.
(3) W. C. Bray et G. M. J. Mac Kay, *J. Amer. chem. Soc.*, 32, 1910, p. 914.
(4) L. I. Katzin et E. Gebert, *Ibid.*, 77, 1955, p. 5814.
(5) G. A. Linhart, *Ibid.*, 40, 1918, p. 158.
(6) C. L. Parsons et C. F. Whittmore, *Ibid.*, 33, 1911, p. 1933.
(7) A. B. Lindenberg et M. Massin, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 112.
(8) F. Cramer, *Einschluss-Verbindungen*, Springer Verlag, 1954, p. 72.

(*Laboratoire de Biochimie physique,
Centre Delépine,
C. N. R. S.,
45-Orléans-La Source, Loiret.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur la préparation de marqueurs* Mn^{2+} *et* Mn^{4+} *dans* MgO. Note (*) de Mme **Marie-Françoise Grenié**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'auteur précise des modes de préparation de marqueurs Mn^{2+} et Mn^{4+} dans MgO en poudre polycristalline.

Les six pics de structure hyperfine de M^{2+} dans la poudre polycristalline de MgO dopé, constituent une échelle de marquage très pratique en R. P. E. Leur espacement a été d'abord étudié par W. Low [1], puis par bien d'autres auteurs [2].

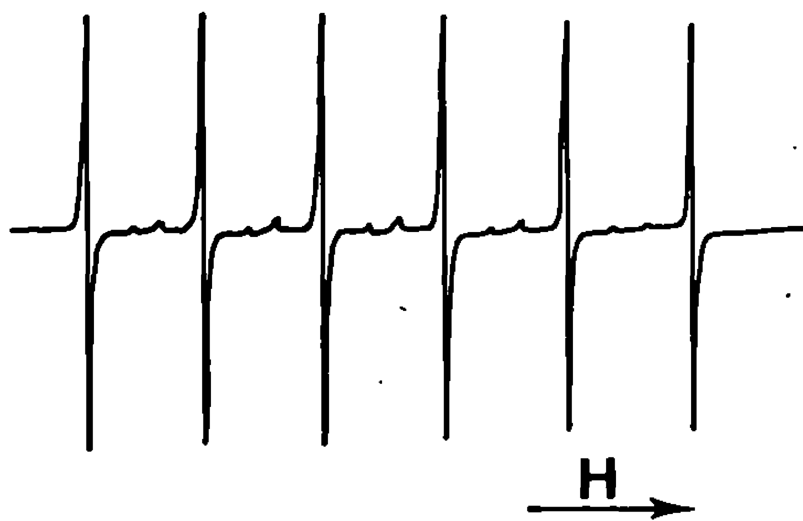


Fig. 1.



Fig. 2 *a*.

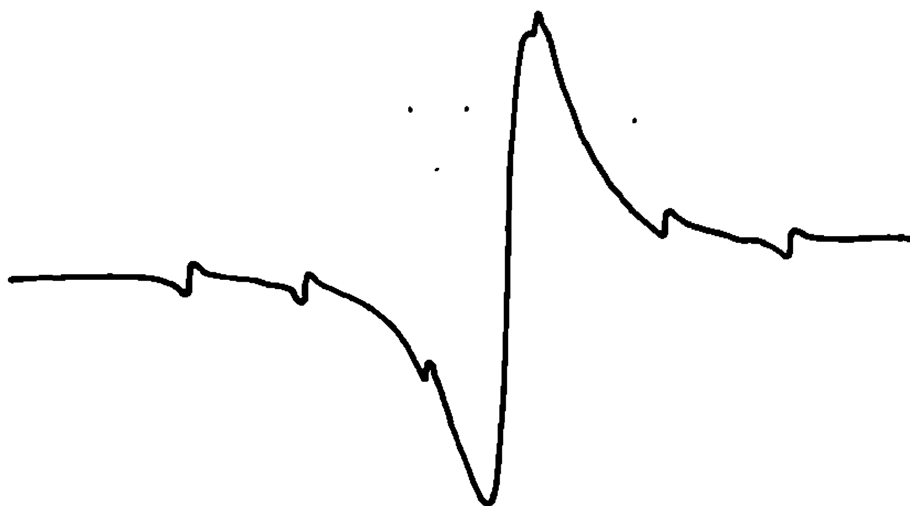


Fig. 2 *b*.

Ce marqueur est généralement obtenu à partir d'un mélange aqueux de nitrate de magnésium et de chlorure de manganèse que l'on déshydrate et que l'on traite au chalumeau [3].

Il m'a paru intéressant de faire une étude systématique de cette préparation en utilisant cette fois un four électrique, et en variant la dose initiale de sel de manganèse et les modes de traitements thermiques.

Je suis finalement arrivée à la conclusion que, pour avoir des résultats valables et reproductibles, le mieux était de partir d'une proportion relative voisine de 0,67/1000 d'ions Mn^{2+} par rapport aux ions Mg^{2+}, et un traitement à 1300°C (*fig.* 1).

Pour des concentrations plus fortes de manganèse, un traitement thermique progressif conduirait à une mauvaise résolution (*fig.* 2 *a*), à moins



Fig. 3.

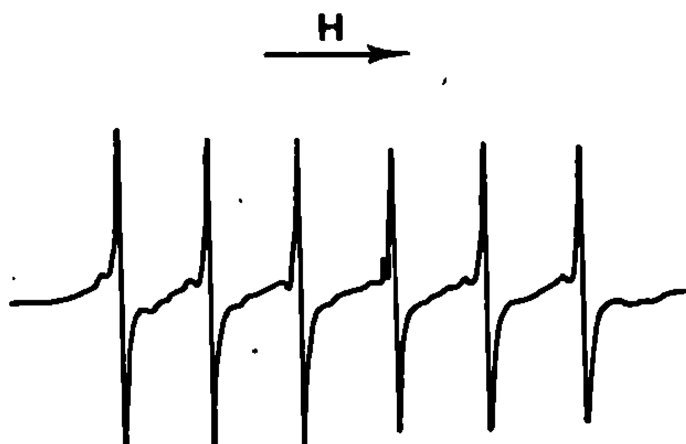


Fig. 4.

qu'après déshydratation on réalise une sorte de trempe thermique à 1000°C, auquel cas (*fig.* 2 *b*), on a bien le sextet du Mn^{2+} (comme s'il y avait une diminution du dopage effectif) mais avec un signal supplémentaire de largeur 42 Gs (entre pics du signal dérivé) à $g = 2{,}0027$.

L'ensemble du signal s'efface progressivement au bout de quelques semaines.

Ce signal à $g = 2{,}0027$ est sans doute à rapprocher de celui trouvé par B. Henderson (4) pour la poudre polycristalline de zirconiate de calcium dopée au manganèse.

D'autre part, sur le spectre de la figure 1 on aperçoit les raies interdites $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$, signalées à l'origine par B. Bleaney et D. J. E. Ingram (5) et retrouvées par divers auteurs comme B. Henderson (4).

On voit aussi le sextet du Mn^{4+}.

Certaines des raies de ces deux groupes peuvent être confondues soit entre elles, soit avec celles du Mn^{2+}.

On peut exalter ces signaux, en partant d'une concentration de dopage plus faible (0,50/1000) (*fig.* 3).

Mais alors, la sensibilité accrue, nécessaire pour enregistrer l'ensemble du signal, fait apparaître la raie du Cr^{3+} (le chrome se trouve à l'état d'impureté dans les produits).

Cette raie a été signalée en particulier par J. E. Wertz et P. Auzins (6).

Il m'a paru intéressant, pour contrôler directement la position des raies du Mn^{4+} obtenues sur la figure 3, de préparer séparément un marqueur à Mn^{4+}. Les modes d'obtention de ce marqueur ont bien été signalés (7), mais je crois pouvoir indiquer un mode commode d'obtention : on part d'une solution aqueuse de [$MnCl_2$, 4 H_2O], [$Mg(NO_3)_2$, 6 H_2O] et Li_2CO_3, les rapports des concentrations étant les suivants :

$$Mn^{2+}/Mg^{2+} = 1/1000,$$
$$Li^{+}/Mg^{2+} = 5/100.$$

La solution est déshydratée et portée à 1000°C.

Le spectre obtenu est celui de la figure 4.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) W. Low, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 793.
(2) B. Guldbrandsen et A. Nielsen, in *Proceedings of the XIVth Colloque Ampère, Ljubljana*, Amsterdam, 1967, p. 269.
(3) P. Auzins, J. W. Orton et J. E. Wertz, *Proceedings of the first international conference held in Jerusalem*, W. Low, New York, 1963, p. 90.
(4) B. Henderson, *Proc. Phys. Soc.*, 92, 1967, p. 1064.
(5) B. Bleaney and D. J. E. Ingeram, *Proc. Roy. Soc.*, London, A, 205, 1951, p. 336.
(6) J. E. Wertz et P. Auzins, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 484.
(7) M. Nakada, K. Awazu et S. Ibuki, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 781.

(*Laboratoire d'Optique ultra-hertzienne
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,*
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions chimiques de composés fluorés adsorbés.* Note (*) de MM. **René Veyre**, **Maurice Quenault** et **Charles Eyraud**, présentée par M. Maurice Ponte.

Un schéma de réaction en phase adsorbée est donné :
Le fluorure de carbonyle gazeux COF_2 réagit sur ClF_3 adsorbé avec formation de CF_4, ClO_2F et ClF. Une réaction secondaire se développe entre ClF et COF_2 donnant naissance au premier terme des hypochlorites perfluorocarbonés CF_3OCl, composé gazeux à la température ambiante dont la caractérisation paraît originale. Ce schéma permet de mettre en évidence le ClF_3 adsorbé dans un milieu complexe adsorbé.

La caractérisation d'un adsorbat à l'aide d'un réactif spécifique, permet de juger l'état d'évolution ou de conservation de l'individualité chimique adsorbée, en particulier lorsque cette dernière est hautement réactive. Tel est le cas du trifluorure de chlore [(1), (2), (3)].

La méthode consiste à développer une réaction chimique en phase adsorbée entre un réactif et l'adsorbat avec libération d'un produit gazeux non adsorbable dans les conditions de l'expérience. Le produit est dosé par la méthode physicochimique la mieux appropriée. Divers auteurs [(4), (5)] ont réalisé la fluoration du fluorure de carbonyle, afin de préparer le premier terme des hypofluorites perfluorocarbonés (CF_3OF) ou premier terme des composés dénommés « fluoroxy » par Thompson (6), en accord avec « the ACS Committee on Nomenclature of Highly Fluorinated Molecules ». La réaction globale est



$$COF_2 + F_2 \rightarrow CF_3OF.$$

Notre étude met en évidence le premier terme des hypochlorites perfluorocarbonés CF_3OCl, selon le schéma réactionnel



$$COF_2 + ClF \rightarrow CF_3OCl.$$

Nous avons employé pour les mesures, la microsublimation (7), la spectrométrie de masse, la spectroscopie d'absorption infrarouge et la thermogravimétrie. Les réacteurs sont constitués par deux cellules d'absorption infrarouge, équipées de dispositifs de mise sous vide, de chauffage et de mesure de température. L'une des enceintes (*fig.* 1) permet d'observer le développement des réactions sur la surface adsorbante (parcours optique : 14 mm), l'autre permet l'identification et le dosage des espèces gazeuses (parcours optique : 1 m). Les matériaux sont compatibles avec l'utilisation du trifluorure de chlore (nickel inconel, téflon, fenêtre en fluorine ou en chlorure d'argent, selon le domaine spectral étudié).

L'adsorbant est une alumine γ de surface spécifique 140 m^2/g, fluorée superficiellement à l'aide de ClF_3 jusqu'à stabilité chimique de ce dernier, à la température de 300°C.

La pureté des réactifs ClF_3, COF_2, ClF est meilleure que 99 % molaire.

Deux réactions ont été étudiées, celle du fluorure de carbonyle sur le monofluorure de chlore et celle du fluorure de carbonyle sur le trifluorure de chlore.

Pour la première, un mélange équimoléculaire de COF_2 et ClF gaz ne présente pas de réactivité notable à la température ambiante et sous la pression de 20 mm de mercure.

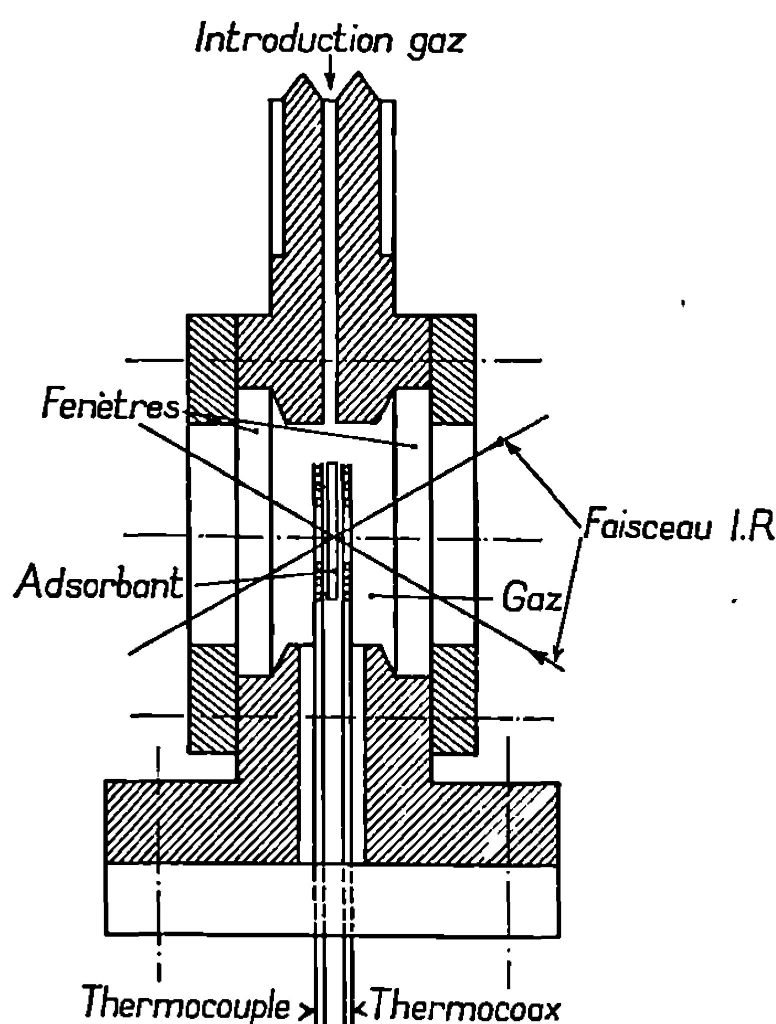


Fig. 1. — Schéma de principe de la cellule de spectroscopie d'absorption infrarouge.

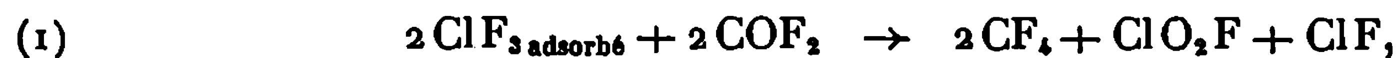
Le même mélange, en présence d'adsorbant, donne naissance à l'hypochlorite de trifluorométhyle,



$$ClF + COF_{2\,\text{adsorbé}} \rightarrow CF_3OCl,$$

composé gazeux, à la température ambiante. Ses propriétés physiques et chimiques n'ont pas été déterminées. Le spectre infrarouge et le spectre de masse font l'objet de la figure 2. Les fragments de masse et leurs intensités sont donnés à titre indicatif, des mesures préciseront les résultats. La réaction de formation du CF_3OCl est catalysée par la présence de l'adsorbant.

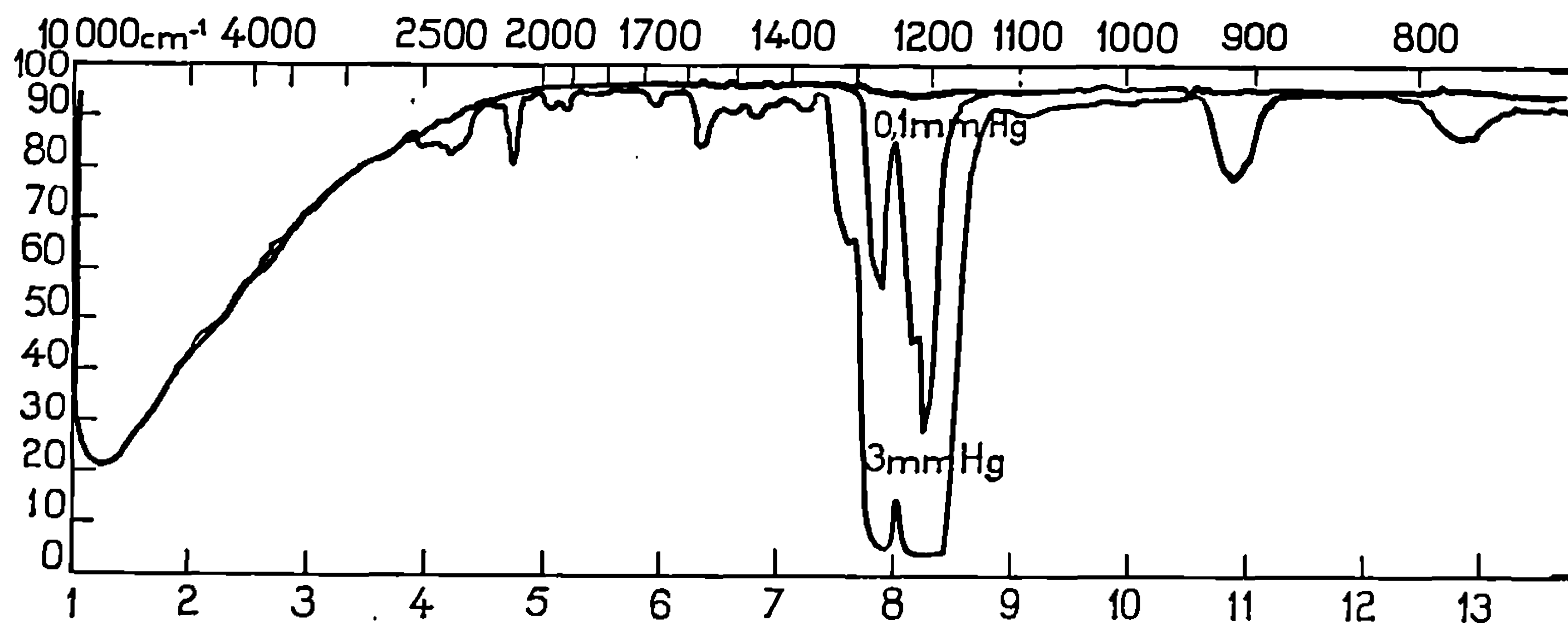
Pour la seconde, le trifluorure de chlore adsorbé peut être mis en évidence, et dosé par le fluorure de carbonyle gazeux à l'aide du schéma réactionnel suivant :



$$(1)\qquad 2\,ClF_{3\,\text{adsorbé}} + 2\,COF_2 \rightarrow 2\,CF_4 + ClO_2F + ClF,$$



$$(2)\qquad ClF + COF_2 \rightarrow CF_3OCl.$$



Produit : CF_3OCl; Température : 25°C; État : vapeur; Cellule : 92 cm; Prisme : NaCl.

Spectre de masse de CF_3OCl.

Fragment.	Masse.	Intensité.
$CF_3O\,^{35}Cl^+$	120	F
$CF_3O\,^{37}Cl^+$	122	F
$CF_2O\,^{35}Cl^+$	101	M
$CF_2O\,^{37}Cl^+$	103	M
$CFO\,^{35}Cl^+$	82	f
$CFO\,^{37}Cl^+$	–	Non détecté
CF_3^+	69	F
CF_2^+	50	f
CF^+	31	f
CF_3O^+	85	f
CF_2O^+	66	M
CFO^+	47	F
$O\,^{35}Cl^+$	51	f
$O\,^{37}Cl^+$	53	f
CO^+	28	M

F, fort; M, moyen; f, faible.

Fig. 2.

Le développement de la réaction (2) est conditionné par le passage du fluorure de carbonyle de l'état gaz à l'état de gaz adsorbé.

Le schéma décrit, pratiqué à 70°C, permet le dosage indirect de trifluorure de chlore adsorbé à très faible pression relative (inférieure à 10^{-5}). Le produit CF_4, non adsorbable à la température du dosage (vérifié par thermogravimétrie) est déterminé par spectroscopie d'absorption infrarouge à 1282 et 2180 cm^{-1}. COF_2 ne réagit pas avec les adsorbats susceptibles d'être coadsorbés avec ClF_3, tels que ClO_2F et HF, dans les conditions décrites.

La réaction analytique décrite est applicable à différents types d'adsorbants, à condition que ClF_3 conserve son individualité chimique à l'état adsorbé.

Par ailleurs, la réaction (2), peut être considérée comme une réaction préparative du premier terme des hypochlorites perfluorocarbonés, qui à notre connaissance n'est pas signalé dans la littérature.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) R. Lynn-Farrar, A. E. C. Report K-1416, novembre 1960.
(2) L. M. Vincent et J. Gillardeau, Rapport C. E. A. n° 2360, 1963.
(3) R. Bougon, M. Carles et J. Aubert, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 179.
(4) K. B. Kellog et G. H. Cady, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3986.
(5) P. J. Aymonino, *Proc. Chem. Soc.*, octobre 1964.
(6) J. H. Prager et P. J. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 230.
(7) P. Delvalle, Rapport C. E. A. n° 2308, 1963.

(*S. F. E. C.*, B. P. n° 33,
84-*Bollène, Vaucluse.*)

CATALYSE. — *Effet de support sur les catalyseurs à base d'oxydes de vanadium et molybdène.* Note (*) de M. **Louis Ponsolle**, Mme **Geneviève Wrobel** et M. **Jean-Eugène Germain**, transmise par M. Marcel Prettre.

On montre par différentes méthodes l'influence du verre « pyrex » sur les propriétés physicochimiques de catalyseurs V-Mo-O employés dans l'oxydation du benzène en anhydride maléique.

Les propriétés texturales et structurales de catalyseurs V-Mo-O ont été étudiées [1] et leur activité et sélectivité dans l'oxydation du benzène en anhydride maléique en phase vapeur vers 400°C décrites [2] dans des publications antérieures.

Au cours de ces travaux, il a été noté que la dilution de la charge de catalyseur en poudre par du verre « pyrex », essayé dans le but d'étaler l'effet thermique le long du réacteur, modifie notablement la sélectivité [2] par rapport aux expériences faites sans diluant ou avec de la poudre de quartz.

Catalyseur n° (V_2O_5-MoO_3).	% MoO_3 (molaire).	Rendement en anhydride maléique (%).	
		Diluant pyrex.	Diluant quartz.
1	0	27	32
2	14,5	36	56
3	24,3	44	62

Les catalyseurs expérimentés sont obtenus par coprécipitation à partir de solutions d'anhydride vanadique et de paramolybdate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique concentré.

On place dans le réacteur en verre « pyrex », 100 mg de catalyseur et 20 g de verre pulvérisé et tamisé à la granulométrie 25-50 (AFNOR), soigneusement mélangés. La masse de contact est supportée par un fritté dans un tube de 24 mm.

Le mélange air-benzène (rapport 80 en volumes) passe à une pression voisine de l'atmosphère et une température de 420°C avec un débit de 100 Nl.h^{-1} au moins. Dans ces conditions, le taux de conversion du benzène ne dépasse pas 2 % (réacteur différentiel), et la mise en régime est très rapide. L'activité du catalyseur reste constante pendant toute la durée des essais (plus de 20 h). En fin d'essai, le catalyseur est refroidi sous courant d'air.

Pour l'étude du catalyseur après emploi, la matière active est séparée de la poudre de verre par lavage au méthanol.

Étude structurale. — Les catalyseurs neufs renfermant moins de 25 moles % MoO_3 sont des solutions solides des deux oxydes V_2O_5 et MoO_3.

On retrouve dans les catalyseurs usés la même phase, avec deux nouveaux constituants : un composé qui paraît être identique au vanadyl-

vanadate de sodium $Na_2O, V_2O_4, 5V_2O_5$, déjà signalé par Butt et coll. ([3]) dans l'oxyde de vanadium déposé sur ponce, et un oxyde inférieur $VO_x (1,7 < x < 1,84)$, en très faible quantité.

L'examen au microscope électronique montre que la modification structurale est accompagnée d'une modification texturale particulièrement nette pour l'oxyde V_2O_5 pur (échantillon n° 1) : les grains d'oxyde ont donné naissance à des aiguilles à texture fibreuse (*fig.* 1 et 2).

Les distances réticulaires déterminées pour ces fibres par microdiffraction électronique coïncident avec celles attribuées en diffraction X au



Fig. 1.

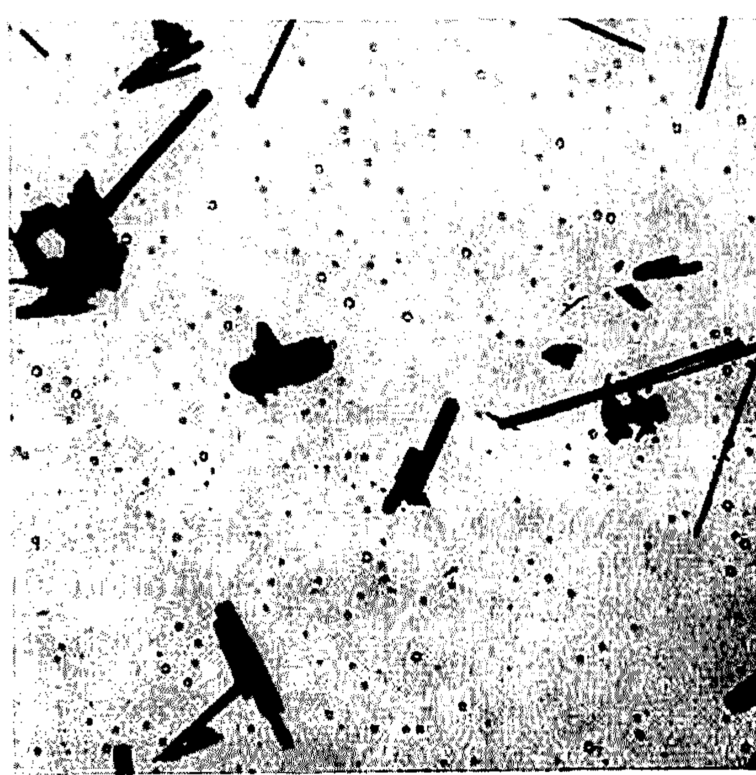


Fig. 2.

Fig. 1. — Catalyseur n° 1 neuf.

Fig. 2. — Catalyseur n° 1 usé.

vanadyl-vanadate de sodium. Néanmoins, les données structurales complètes sur ce composé manquent dans la littérature. C'est pourquoi il nous a semblé nécessaire de confirmer par d'autres méthodes la présence de sodium dans les catalyseurs usés.

Dosage et localisation du sodium. — Le sodium est dosé par spectrophotométrie de flamme, après dissolution de la prise dans l'acide sulfurique pur 3 N. Nous avons auparavant vérifié les points suivants :

1° Le méthanol utilisé pour la séparation de la matière active ne contient pas de sodium, et le lavage de poudre de « pyrex » par le méthanol n'en fait pas apparaître.

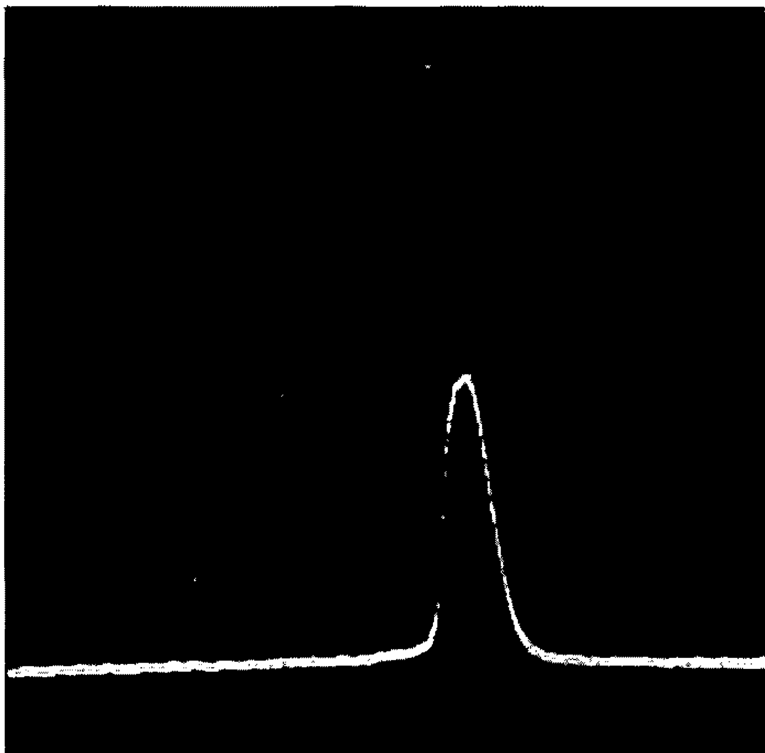
2° Les catalyseurs neufs ne contiennent pas de sodium.

Les résultats de ces dosages sont les suivants :

Catalyseur n°	% MoO_3 (molaire).	% Na (masse).
1	0	1,32
2	14,5	0,97
3	24,3	0,37

A titre de comparaison, le vanadyl-vanadate de sodium renferme 4 % Na. Les quantités dosées sont très supérieures à l'erreur de dosage.

Les catalyseurs utilisés avec la poudre de quartz comme diluant, dans un réacteur en quartz, ne renferment pas de sodium, tandis qu'on en



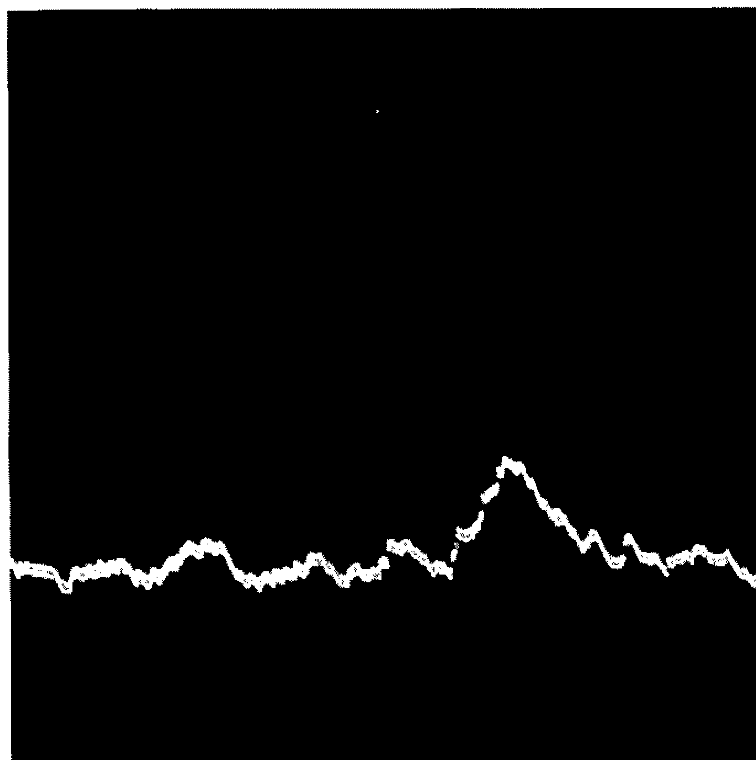


Fig. 3. Fig. 4.

Analyse des éléments d'une particule par microsonde électronique.

Fig. 3. — Vanadium. Raie K_α, sensibilité 10^5.

Fig. 4. — Sodium. Raie K_α, sensibilité 10^6.



Fig. 5. — Image par absorption d'électrons. (G × 1200.)

décèle des traces dans les catalyseurs utilisés avec un diluant quartz dans un réacteur verre « pyrex ».

Il semble bien établi que le sodium migre du verre vers le catalyseur à son contact et fait apparaître le vanadyl-vanadate de sodium par une réaction entre phases solides. On sait que le « pyrex » renferme environ 3,5 % Na_2O en poids.

La présence simultanée dans un des cristallites des deux éléments Na et V a été finalement montrée au moyen d'un microanalyseur à rayons X

selon une méthode déjà exposée [(4), (5)]. Le faisceau électronique de la sonde balayant la prise d'essai, on enregistre les émissions K_α de vanadium et de sodium (*fig.* 3 et 4) et on observe des pics concordants lors du passage (*fig.* 5) sur une particule de catalyseur.

En conclusion, la formation de vanadyl-vanadate de sodium dans les catalyseurs V-Mo-O travaillant au contact du verre dans la réaction d'oxydation du benzène par l'air à 420° a été montrée. Nous nous proposons d'étudier la vitesse de ce processus en phase solide et l'influence du gaz ambiant sur cette vitesse.

Il est bien connu que le sodium est un poison de sélectivité dans ces réactions (6).

(*) Séance du 14 avril 1969.

(1) L. PONSOLLE, G. WROBEL et J. E. GERMAIN, *J. Microscopie*, 7, 1968, p. 938.
(2) J. C. PEUCH, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Lyon, 1968.
(3) N. S. BUTT, A. FISH et F. E. SALEEB, *J. Catalysis*, 5, 1966, p. 580-516.
(4) L. PONSOLLE, G. WROBEL et T. KUSUGE, *J. Microscopie*, 5, 1966, p. 23 *a*.
(5) L. PONSOLLE et J. E. GERMAIN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 465.
(6) L. YA. MARGOLIS, *Advances in Catalysis*, 14, Academic Press, 1963, p. 458.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,*
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord*
et *École Supérieure de Chimie industrielle de Lyon,*
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE — *Étude de la réduction électrochimique de la pyrimidine en solution aqueuse par polarographie à stillation commandée.* Note (*) de MM. **Daniel Thévenot, Gilbert Hammouya** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation de la polarographie à stillation commandée montre que la concentration et le pH des solutions aqueuses de pyrimidine jouent un rôle essentiel dans la définition des propriétés électrochimiques de ce produit.

A des pH compris entre 3,0 et 5,0 on observe en solution aqueuse très diluée deux vagues de réduction; lorsque la concentration est supérieure à environ 10^{-3} mole.l^{-1} la deuxième vague est remplacée par deux vagues, la première ayant un courant de diffusion indépendant de la concentration.

En relation avec les développements récents des travaux concernant l'étude thermodynamique et cinétique des réactions qui ont dû intervenir au cours de l'évolution chimique prébiologique [(1), (2)] ou qui interviennent dans les processus biologiques actuels, nous avons abordé l'étude des propriétés électrochimiques des composés hétérocycliques polyconjugués dérivés de la pyridine, de la pyrimidine et de la purine. Différents auteurs [(3) à (7)] ont étudié ces propriétés par polarographie classique et dans une gamme assez étroite de concentrations (0,1 à 5.10^{-3} mole.l^{-1}). Pour notre part, nous avons entrepris l'étude systématique de l'influence de la concentration de pyrimidine sur la position, la forme et la hauteur de ses vagues de réduction par polarographie à stillation commandée. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un montage potentiostatique à trois électrodes, sur des solutions de pH fixé à l'aide de mélanges tampons de nature et de concentrations différentes.

Nous décrirons tout d'abord les résultats obtenus en solution très diluée de pyrimidine à des pH compris entre 3,0 et 6,6. La comparaison des courbes intensité-potentiel tracées avec la même concentration de pyrimidine de 10^{-4} mole.l^{-1} (*fig.* 1) conduit à distinguer selon le pH deux types de courbes. Pour les pH compris entre 3,0 et 5,0, on note deux vagues de réduction : le potentiel de demi-vague de la première (vague I) varie avec le pH selon

$$\left(E_{\frac{1}{2}}\right)_{I} = (-321 - 102.\text{pH} \pm 10)\ \text{mV/E.N.H.},$$

alors que la deuxième (vague II) reste à tout pH située au même potentiel :

$$\left(E_{\frac{1}{2}}\right)_{II} = (-986 \pm 4)\ \text{mV/E.N.H.}$$

Dans la totalité du domaine de pH où elles sont observables les vagues I et II ont des paliers de diffusion de hauteurs constantes avec le pH et comparables l'une à l'autre. A pH 3,0 les deux vagues sont nettement séparées l'une de l'autre : leurs hauteurs sont alors voisines à 20 % environ

et sont proportionnelles à la concentration lorsque celle-ci varie entre 10^{-5} et 2.10^{-3} mole.l^{-1}.

Pour les pH 6,0 et 6,6 les polarogrammes obtenus à la concentration de 10^{-4} mole.l^{-1} ne montrent plus qu'une seule vague de réduction (vague III) dont la hauteur est égale à la somme des hauteurs des vagues I et II. Il faut également noter qu'à pH 6,6 apparaît une vague IV dont le potentiel de demi-vague est beaucoup plus négatif que les précédents et

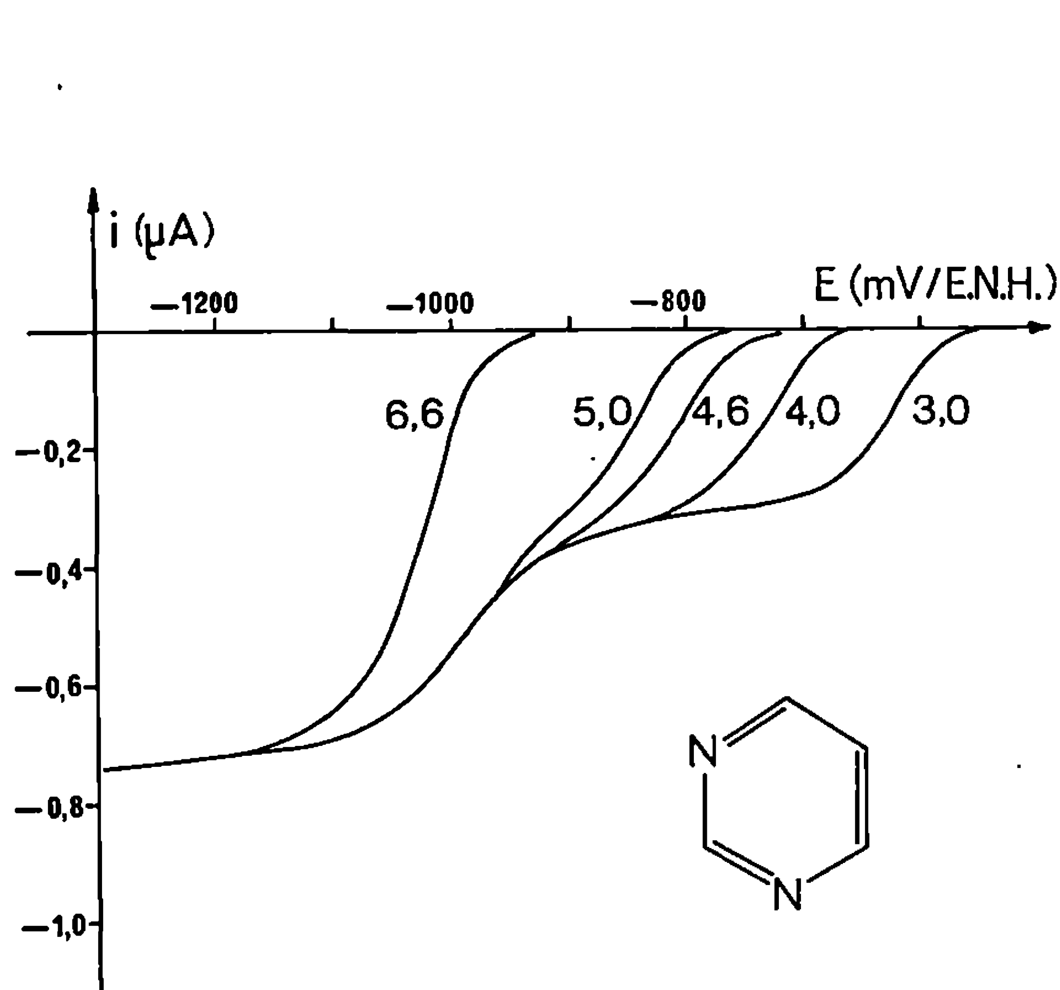


Fig. 1.

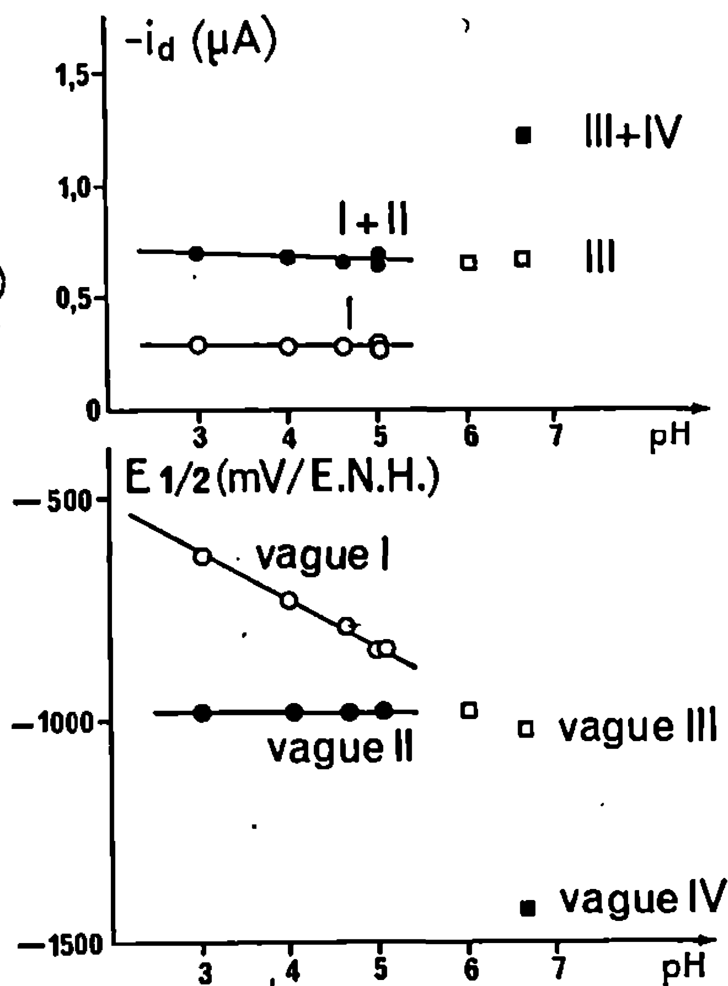


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Réduction électrochimique de la pyrimidine en solution aqueuse très diluée (10^{-4} mole.l^{-1}) par polarographie à stillation commandée.

Fig. 1. — Polarogrammes à pH 3,0, 4,0, 4,6, 5,0 et 6,6.

Fig. 2. — Diagrammes obtenus entre pH 3,0 et 6,6 :
— Potentiel de demi-vague : ○ vague I, ● vague II, □ vague III et ■ vague IV.
— Courant de diffusion correspondant à : ○ la vague I seule, ● la somme des vagues II et I, □ la vague III seule et ■ la somme des vagues III et IV.

dont la hauteur est du même ordre que celle de la vague III. L'ensemble de ces résultats est résumé sur la figure 2 : le diagramme $E_{1/2}$/pH montre bien que les vagues I et II fusionnent pour donner la vague III à un pH voisin de 6,3 et le diagramme $-i_d$/pH confirme ce résultat.

La concentration de pyrimidine en solution, en présence d'une quantité de substance tampon beaucoup plus élevée que celle de pyrimidine constitue un facteur déterminant dans la définition des propriétés électrochimiques de ce composé. En effet, les figures 3 et 4 montrent que la valeur de la concentration de pyrimidine dans une solution de pH donné, conditionne non seulement la position et la hauteur des vagues de réduction mais aussi leur nombre. Lorsque cette concentration est supérieure à environ

3.10⁻³ mole.l⁻¹, la vague II se dédouble en donnant deux vagues de caractéristiques tout à fait différentes. La vague II_a présente un potentiel de demi-vague indépendant de la concentration :

$$\left(E_{\frac{1}{2}}\right)_{II_a} = (-1000 \pm 4) \text{ mV/E.N.H. à pH } 4{,}6$$

et une pente beaucoup plus importante que celle observée sur la vague II. $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ a pour valeur 25 ± 2 mV pour la vague II_a au lieu de 50 ± 5 mV pour la vague II. Le courant de diffusion correspondant à la vague II_a

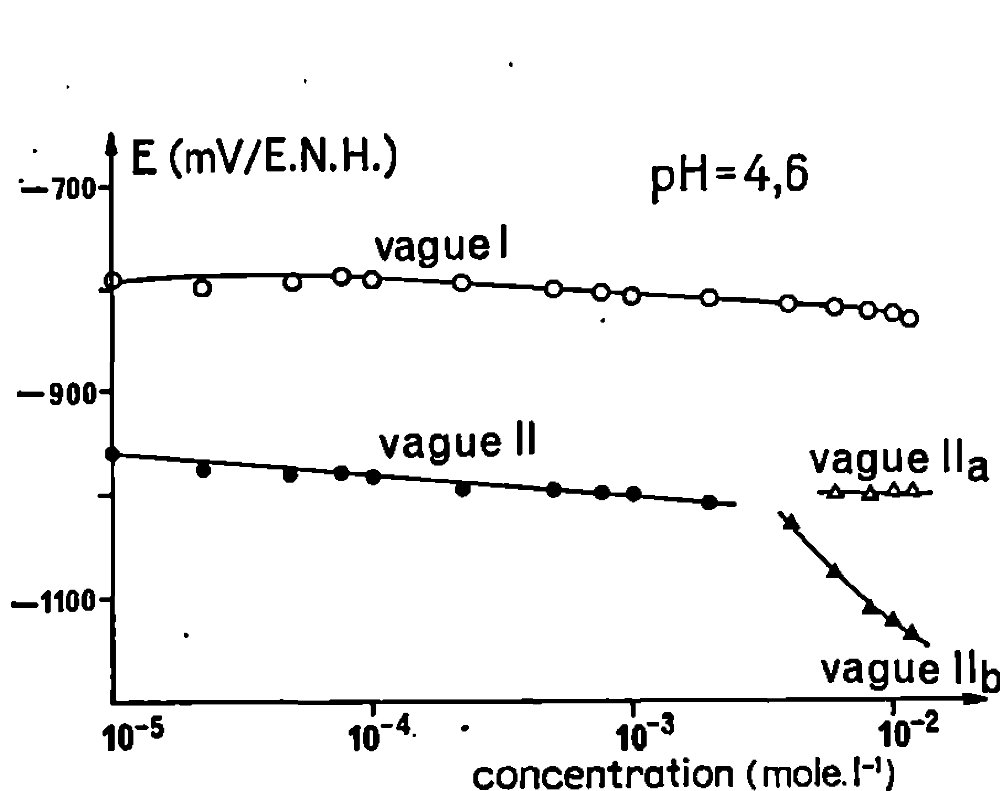


Fig. 3.

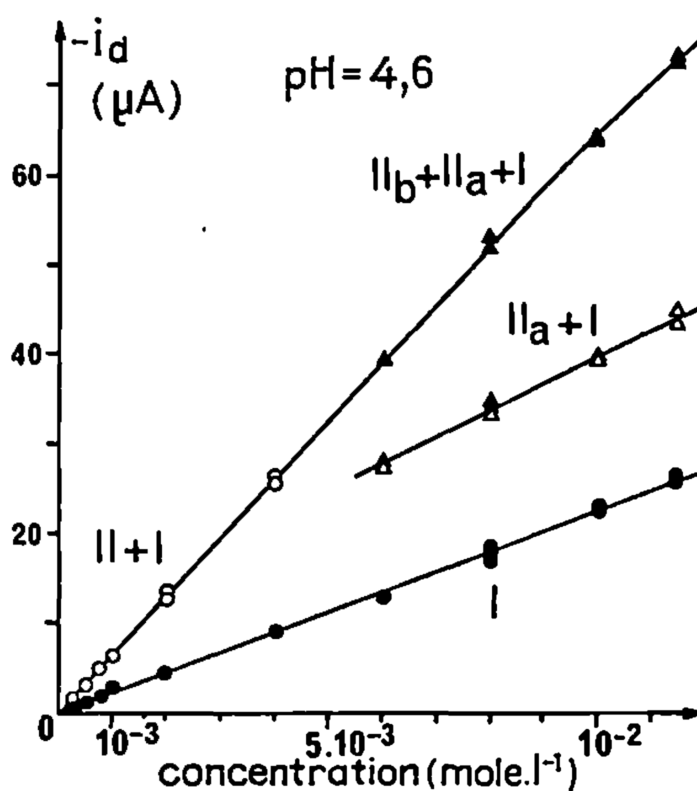


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Influence de la concentration des solutions aqueuses de pyrimidine sur leur réduction électrochimique à pH 4,6 en polarographie à stillation commandée.

Fig. 3. — Potentiel de demi-vague à concentration comprise entre 10^{-5} et 10^{-2} mole.l⁻¹ : ○ vague I, ● vague II, △ vague II_a et ▲ vague II_b.

Fig. 4. — Courant de diffusion à concentration comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} mole.l⁻¹ correspondant à : ● la vague I seule, ○ la somme des vagues II et I, △ la somme des vagues II_a et I et ▲ la somme des vagues II_b, II_a et I.

seule est, d'autre part, indépendant de la concentration de pyrimidine entre 5 et 12.10⁻³ mole.l⁻¹. La vague II_b contrairement aux vagues II et II_a a un potentiel de demi-vague et une forme qui dépendent fortement de la concentration (*fig.* 3) alors que la hauteur de son palier de diffusion est proportionnelle à la concentration. Cet ensemble de phénomènes est observable dans toute la gamme de pH où la vague II existe; cependant lorsque les vagues I et II sont voisines, comme c'est le cas à pH 5,0, les vagues I et II_a se confondent et l'étude des phénomènes précédents s'en trouve rendue plus complexe.

Les résultats que nous venons de décrire montrent qu'il ne saurait être question d'émettre d'hypothèse relative aux mécanismes de la réduction

électrochimique de la pyrimidine sans étude préalable de l'influence de la concentration de réactif et celle de la nature et de la concentration de la substance tampon ainsi que de la température, des conditions d'apport de réactif à l'électrode indicatrice et de la nature de celle-ci.

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) R. Buvet, P. Leduc et F. Godin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 49, n° 6, 1967, p. 683-694.
(2) C. Ponnamperuma, C. Sagan et R. Mariner, *Nature*, 199, 1963, p. 222-226.
(3) L. F. Cavalieri et B. A. Lowy, *Arch. Biochem. Biophys.*, 35, 1952, p. 83-92.
(4) D. L. Smith et P. J. Elving, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2741-2747.
(5) D. L. Smith et P. J. Elving, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 930-936.
(6) P. J. Elving, W. A. Struck et D. L. Smith, *Mises au point de Chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique*, 14, 1965, p. 141-179.
(7) B. Janik et P. J. Elving, *Chem. Rev.*, 68, n° 3, 1968, p. 295-319.

*(Laboratoire d'Énergétique Électrochimique
de la Faculté des Sciences de Paris,
associé au C. N. R. S.,*
10, *rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une nouvelle classe de piles électriques et le phénomène de la « diffusion compensée »*. Note (*) de M. **Mathieu Marinesco**, transmise par M. Louis Néel.

Les faits. — Si l'on prend deux rondelles en graphite, l'une à surface polie et l'autre à surface poreuse et qu'on les fait plonger dans de l'eau distillée ou dans un électrolyte (acide ou base), qui n'attaque pas le graphite, on obtient une pile dont la f. é. m. est d'environ 0,2 V, l'électrode polie étant le pôle positif.

Propriétés de la pile. Absence de réaction chimique. — De nombreux faits parmi lesquels : la polarisation rapide, la parfaite réversibilité, la régénération avec retour à l'état initial après un certain temps de repos, viennent appuyer l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas de réaction chimique à l'intérieur de la pile (attaque du graphite par l'électrolyte).

Présentation d'une théorie de la pile. — Les propriétés ci-dessus et d'autres encore, s'expliquent parfaitement en supposant qu'on a affaire à une pile de concentration à l'oxygène, provenant de l'air dissous dans l'électrolyte, avec la seule différence, essentielle d'ailleurs par rapport à une pile de concentration à l'oxygène classique, et qui consiste en ce que cette différence de concentration se réalise et se maintient dans le cas de notre pile, automatiquement, sans intervention de l'extérieur (dépense d'un travail mécanique pour maintenir une différence de pression du gaz aux deux électrodes).

C'est ainsi qu'au voisinage de l'électrode à surface polie, la concentration de l'oxygène due à l'absorption est plus grande qu'au voisinage de l'électrode poreuse ou par l'effet d'absorption, la concentration de surface, de l'oxygène est moindre.

Pendant le passage du courant les concentrations s'égalisent; pendant le repos elles reviennent à leur valeur initiale par diffusion et à la suite de l'effet d'adsorption à la cathode et d'absorption à l'anode, ainsi qu'on vient de l'expliquer.

Expression de la f. é. m. de la pile. Courbes de polarisation. — La f. é. m. de la pile, assimilée à une pile de concentration à l'oxygène, à la différence près que c'est ici la « diffusion compensée » qui intervient au niveau de la surface de séparation des deux phases « non miscibles » $|O_2|_1$ et $|O_2|_2$, pour annuler ou presque la d. d. p. entre ces deux phases, sera donnée par

$$E = K \frac{RT}{4} \ln \frac{|O_2|_1}{|O_2|_2}, \tag{1}$$

où K est un facteur égal à l'unité pour toute pile à concentration, à l'exclusion de la pile à oxygène, pour laquelle on a $K = 6{,}3$ (valeur établie expérimentalement dans les travaux de V. Karpen [(4), (5)], pour la pile à concentration d'oxygène, classique).

On verra, par la suite, une vérification de cette valeur.

Pendant le fonctionnement l'on aura, évidemment, pour un courant i, débité :

$$E(t) = K\frac{RT}{4}\ln\frac{|O_2|_1 - \alpha_1 it}{|O_2|_2 + \alpha_2 it} = K\frac{RT}{4}\ln\frac{|O_2|_1}{|O_2|_2}\frac{1-\Sigma_1 it}{1+\Sigma_2 it}$$

avec :

$$\Sigma_1 = \frac{\alpha_1}{|O_2|_1}, \qquad \Sigma_2 = \frac{\alpha_2}{|O_2|_2}$$

ou approximativement :

$$\text{(1 bis)} \qquad E(t) = K\frac{RT}{4}\ln\frac{|O_2|_1}{|O_2|_2}\frac{1}{1+\Sigma_2 it} \qquad (\Sigma_1 \ll \Sigma_2),$$

D'autre part, on a

$$\text{(2)} \qquad i(t) = \frac{E(t)}{R_i + R_e},$$

posant

$$a = K\frac{RT}{4}\ln\frac{|O_2|_1}{|O_2|_2}, \qquad b = \frac{\Sigma_2}{R_i + R_e},$$

et éliminant i entre (1) et (2), on obtient

$$\text{(3)} \qquad \ln[1 + bE(t), t] = \frac{4}{KRT}(E_0 - E(t)),$$

relation qui devra être vérifiée quel que soit t; d'où l'on tire

$$\text{(4)} \qquad \left(\frac{dE}{dt}\right)_{t=0} = -K\frac{RT}{4}bE_0$$

et la valeur de la sous-tangente t_0 à l'origine, de la courbe $E(t)$, définie par (3), sera

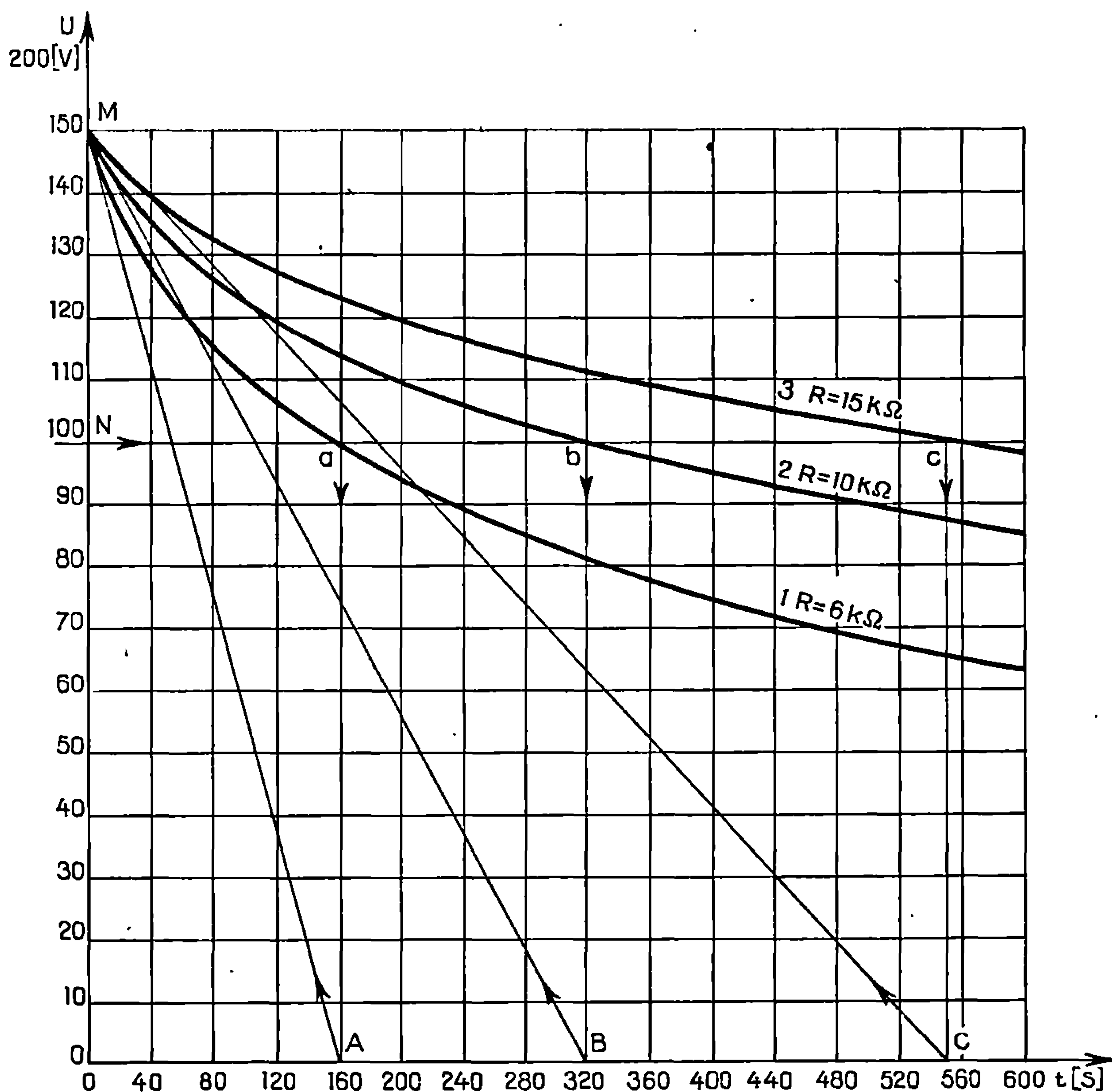
$$\text{(5)} \qquad t_0 = \frac{4}{KRTb}.$$

Éliminant b entre (3) et (5) on obtient pour $t = t_0$:

$$\text{(6)} \qquad \ln\left[1 + \frac{4E(t_0)}{KRT}\right] = \left(1 - \frac{E(t_0)}{E_0}\right)\frac{4E_0}{KRT},$$

relation qui devra être vérifiée par toute courbe de polarisation $E(t)$, relevée expérimentalement sur la pile. En particulier, pour une même valeur de E_0, elle ne pourra être vérifiée que pour une seule valeur de $E(t_0)$.

Cette relation exprime donc une propriété remarquable des courbes de polarisation de notre pile et qui peut s'exprimer comme suit : les *ordonnées* des points d'une famille de courbes de polarisation $E(t)$, ayant comme paramètre la résistance de charge R_e, partant toutes de la même f. é. m. initiale E_0, et dont l'abscisse est égale à la sous-tangente à l'origine de chacune d'elles, ont *toutes la même valeur*.



VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES. — Trois courbes de polarisation ont été relevées, pour $R_e = 6\,k\Omega$, 10 et $15\,k\Omega$, respectivement et partant de $E_0 = 0{,}15$ V.

Les valeurs des sous-tangentes (*figure*) sont dans ce cas : $t_0 = 160''$, $318''$, $550''$; la valeur de $E(t_0) = 0{,}1$ V est, ainsi qu'on le voit, la même pour chacune de ces courbes; avec ces valeurs la vérification de (6) se trouve satisfaite à 1 % près, pour $K = 6{,}3$; en prenant $K = 1$, la vérification de (6) *n'est pas possible*.

Des recherches avec des piles semblables, à électrodes *inattaquables* (or, platine, etc.) de structure physique superficielle ou interne *différente*, ont toutes donné des résultats identiques.

Il s'agit donc bien d'une nouvelle classe de piles, à concentration, fonctionnant selon notre conception, sur la base des phénomènes d'adsorption et d'absorption et de celui de la « diffusion compensée ».

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) M. Marinesco, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 307.

(2) M. Marinesco, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1762.

(3) M. Marinesco, *Rev. gén. Électr.*, 77, 1968, p. 1064.

(4) V. Karpen, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 231.

(5) V. Karpen, *Phénomènes et théories nouvelles en électrochimie et chimie physique*, Edit. Acad. Roum., 1957.

(*rue Julius Fucic 27, seclor II, Bucarest, République Socialiste de Roumanie.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Catalyse homogène et catalyse hétérogène dans la transformation des ions paratungstiques* A *en ions métatungstiques.* Note (*) de MM. **Charles-Michel Wolff** et **Jean-Paul Schwing**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

On étudie l'évolution de solutions de paratungstate A, M/10 en tungstène, en fonction du temps, à 88,5°C. Les ions H^+ d'une part, la surface du verre en contact avec la solution, d'autre part, influent fortement sur le mode de cette évolution. On propose une explication des phénomènes observés.

Dans un mélange d'isopolyanions tungstiques seul l'ion paratungstique A réagit rapidement avec la soude [1] : on peut de cette façon, en opérant en présence de phtaléine du phénol, doser facilement cet ion. Cette méthode a été utilisée pour suivre la concentration de l'ion paratungstique A dans des solutions tungstiques maintenues à 88,5°C. Les solutions utilisées étaient M/10 en tungstène; préparées à partir de WO_4^{2-}, elles contenaient au temps $t = 0$ (début de la période de chauffage à 88,5°C) une proportion d'ions paratungstiques A proportionnelle [2] au degré d'acidité x ($x =$ nombre de moles de HCl/nombre de moles de Na_2WO_4), que nous avons fixé pour différentes expérience aux valeurs $x = 0,1$, 0,3, 0,5, 0,7 et 1,0. Compte tenu de ces valeurs de x, il restait dans ces solutions des ions WO_4^{2-} non condensés, en particulier pour les faibles valeurs de x.

Les courbes de la figure 1 représentent en fonction du temps la concentration de l'ion paratungstique A pour différentes valeurs de x. Pour $x = 1$ cette concentration tend vers une limite atteinte après 20 h environ : un examen électrophorétique [3] de cette solution après établissement de l'équilibre indique la présence de tungstate normal, de paratungstate A et de métatungstate. Pour $x = 0,5$, 0,3 et 0,1 cette réaction d'équilibre ne se manifeste plus et nous avons une réaction, d'ordre zéro par rapport au paratungstate A, conduisant pour ces valeurs de x à la disparition totale de l'ion paratungstique A. Pour $x = 0,7$ le début de la courbe a une allure comparable à celle que l'on observe pour $x = 1$ alors que la fin de la courbe ($t > 60$ h) indique une réaction d'ordre zéro par rapport au paratungstate A. La vitesse de réaction élevée qui se manifeste en début de réaction pour $x = 0,7$ et $x = 1$ doit être attribuée, selon Glemser [4], à l'action catalytique des ions H^+ : la transformation du paratungstate A en métatungstate, consommant des ions H^+, s'accompagne d'un accroissement mesurable du pH et d'un ralentissement sensible de la vitesse de transformation. Nous avons pu préciser ailleurs [5] que la transformation du paratungstate A en métatungstate (du moins pour $x = 1$) se fait par l'intermédiaire d'un ion paratungstate B.

La constance de la vitesse de réaction pour $x = 0,1$ 0,3 et 0,5 (c'est-à-dire dans un milieu où la concentration en H^+ libres est faible) suggère un

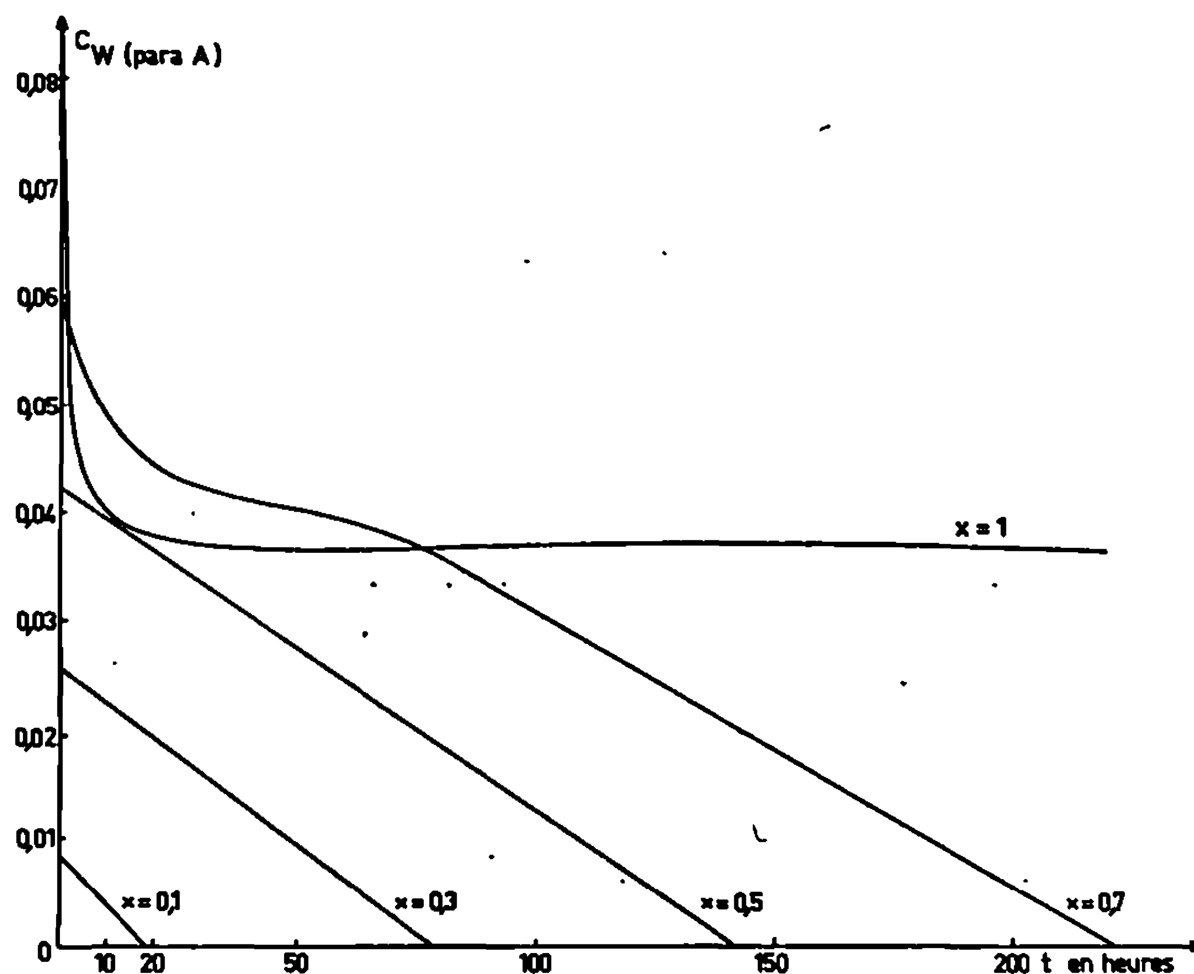


Fig. 1. — Concentration, en atomes-grammes de tungstène, en fonction du temps, du paratungstate A dans des solutions M/10 en tungstène, à 88,5°C. Les solutions de départ (t = 0) sont des solutions de WO_4^{2-} auxquelles ont été ajoutés des ions H^+ de façon à avoir un degré d'acidité x égal à la valeur figurant sur chacune des courbes correspondantes.

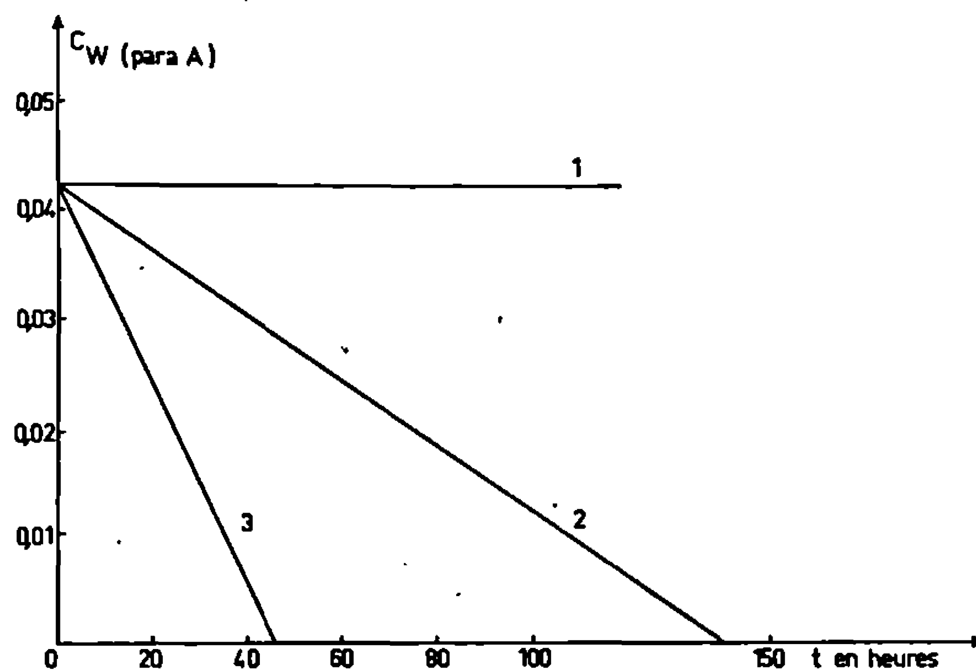


Fig. 2. — Concentration, en atomes-grammes de tungstène, en fonction du temps du paratungstate A dans des solutions d'acidité x = 0,5, à 88,5°C.

Courbe 1 : récipient en polypropylène.
» 2 : récipient en verre « pyrex ».
» 3 : récipient en verre « pyrex » contenant des baguettes de « pyrex » en plus de la solution.

effet de catalyse hérétogène qui ne pourrait être dû qu'à la paroi de verre du récipient utilisé. Pour étayer cette hypothêse nous avons maintenu une solution d'ions paratungstiques A (x = 0,5) à 88,5°C pendant 80 h dans un récipient en polypropylène : aucune transformation n'est décelable dans ces conditions (courbe 1, *fig.* 2). Au contraire, comme le montrent les courbes 2 et 3 (*fig.* 2), la vitesse est nettement augmentée par l'intro-

duction de baguettes de verre « pyrex » dans la solution. Il est donc vraisemblable que, pour des pH suffisamment élevés, la réaction de transformation du paratungstate A soit catalysée par le verre dont l'ensemble des sites actifs seraient en permanence occupés par le réactif. Nous avons d'ailleurs mis en évidence par une méthode radiométrique directe (6) l'adsorption rapide des tungstates sur le verre, en particulier dans le cas du verre « Corning » 015.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) P. Souchay, *Ann. Chim.* (Paris), 18, 1943, p. 73.

(2) G. Goldstein, *Thèse* n° 474 E, Strasbourg, 1968.

(3) Ch. M. Wolff et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 571.

(4) O. Glemser, W. Holtznagel, W. Höltje et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 725.

(5) Ch. M. Wolff et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1339.

(6) J. P. Adloff, G. Goldstein et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1670.

(Laboratoire de Chimie physique
et d'Électroanalyse,
Physicochimie des composés de coordination
et des solutions électrolytiques,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Institut de Chimie,
1, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude cinématographique de l'oxydation du zirconium sous pression réduite d'oxygène.* Note (*) de MM. **Michel Dechamps, Jean Debuigne** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation du zirconium sous circulation d'oxygène à pression fixée a été suivie à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Les processus de croissance du film superficiel de zircone ont été étudiés ainsi que la dissolution ultérieure de l'oxyde formé au cours de maintiens sous vide.

Cette étude met en évidence une importante anisotropie d'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans le réseau métallique.

L'oxydation du zirconium en phase α, par l'oxygène à la pression atmosphérique, se traduit globalement par la formation d'une couche superficielle d'oxyde, la zircone ZrO_2, et par la diffusion d'oxygène au sein du métal sous-jacent [1]. Le gradient de concentration de l'oxygène décroît depuis l'interface métal-oxyde jusqu'au cœur du métal. D'après le diagramme d'équilibre, la concentration en oxygène du métal en équilibre avec la zircone est de 29 atomes %. Par ailleurs, on sait que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde est plus élevé que dans le métal [1]. Il en résulte, en l'absence de facteur limitant le flux extérieur d'oxygène, une croissance de la couche d'oxyde par progression de l'interface métal-oxyde vers le cœur de l'échantillon. Si, par contre, on limite l'apport d'oxygène en opérant sous basse pression par exemple, il est possible de réduire la vitesse de croissance de la couche d'oxyde voire de la faire se résorber, au moins partiellement. C'est ainsi le cas lorsque le flux d'oxygène à l'interface métal-oxyde devient insuffisant pour compenser la quantité d'oxygène qui diffuse vers les zones de plus faibles concentrations.

La structure hexagonale compacte du zirconium α ($\theta < 860^\circ C$) implique une anisotropie des caractéristiques physicochimiques qui sont alors dépendantes de l'orientation de la face cristalline considérée. Cette remarque s'applique, en particulier, à la diffusion de l'oxygène et à la vitesse d'oxydation. Des travaux antérieurs [(2) à (9)], tous effectués au-dessous de 585°C, il ressort que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium varie d'un facteur 2 selon l'orientation de la face cristalline exposée au flux d'oxygène. L'accord n'est cependant pas établi sur les orientations les plus propices à une oxydation rapide ni sur les relations épitaxiques entre métal et oxyde.

Notre but était d'étudier l'oxydation d'éprouvettes de zirconium sous pression réduite d'oxygène, puis d'analyser la dissolution de l'oxyde ainsi formé en poursuivant le traitement thermique à la même température, mais sous une pression inférieure. Les processus sont suivis par microscopie à chaud. Le microscope métallographique utilisé « Reichert » est équipé d'une platine chauffante permettant d'obtenir un vide limite de l'ordre

de 5.10^{-7} torr. Grâce à une fuite réglable, on peut opérer sous circulation d'oxygène à la pression désirée. L'évolution de l'oxydation est suivie par cinématographie. Les six clichés de la planche de figures, extraites d'un film de format 16 mm ([10]), résument un cycle complet d'oxydation-dissolution. La figure 1 montre l'état initial de la surface du métal à 800°C avant introduction de l'oxygène. Les effets de polarisation généralement employés pour accuser le contraste entre les différents grains sont ici inopérants du fait de l'émission lumineuse propre à l'échantillon. Seule, une légère gravure des joints permet de les distinguer.

Quelques minutes après l'introduction d'oxygène (*fig.* 2), certains grains se recouvrent d'une couche d'oxyde alors que d'autres restent apparemment intacts. Simultanément, on observe l'apparition d'une ponctuation ainsi qu'un marquage très accentué de certains joints.

Après environ 10 mn (*fig.* 3), la quasi-totalité de la surface est recouverte d'une couche d'oxyde et le contraste entre les différents grains disparaît peu à peu.

A ce stade, on supprime l'admission d'oxygène et la pression est abaissée en dessous de 10^{-6} torr. L'apport d'oxygène n'étant plus suffisant pour entretenir le développement de l'oxyde (*fig.* 4), celui-ci se résorbe progressivement par dissolution dans le métal sous-jacent.

Cette résorption (*fig.* 5), se poursuit affectant prioritairement certains grains. La ponctuation disparaît également progressivement.

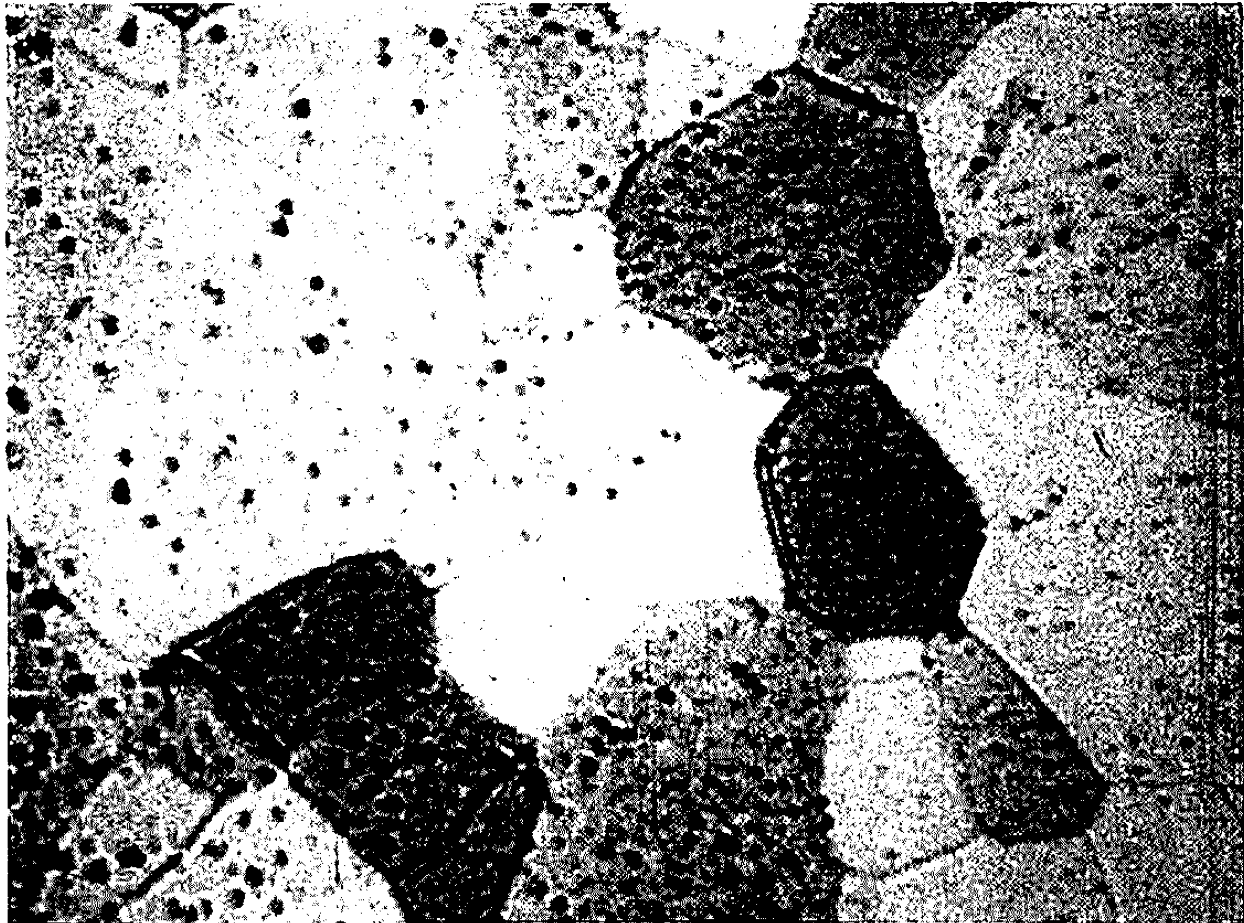
La figure 6 représente l'état final du métal à 800°C.

La similitude des figures 1 et 6 montre la réversibilité apparente des phénomènes observés. Toutefois, après dissolution de la couche d'oxyde, les joints de grains restent nettement plus marqués. On peut penser que l'oxydation préférentielle dont sont l'objet beaucoup de joints de grains, favorise l'établissement rapide du profil d'équilibre du sillon intergranulaire en facilitant la diffusion superficielle. Cette sélection de micrographies donne une vue trop schématique du processus d'oxydation et de dissolution ultérieure du film d'oxyde. Mais l'examen du film complet montre que la couche d'oxyde se forme préférentiellement sur certaines orientations favorables, puis s'étend progressivement, mais grain par grain, à l'ensemble de la surface. En outre, si l'on classe les grains suivant l'ordre dans lequel apparaît le film d'oxyde, on constate que c'est exactement l'ordre inverse qui préside lors du processus de dissolution. C'est-à-dire que les grains les derniers oxydés sont les premiers à dissoudre leur oxyde. *Ces faits mettent en évidence une importante anisotropie d'oxydation et de diffusion de l'oxygène dans le métal.*

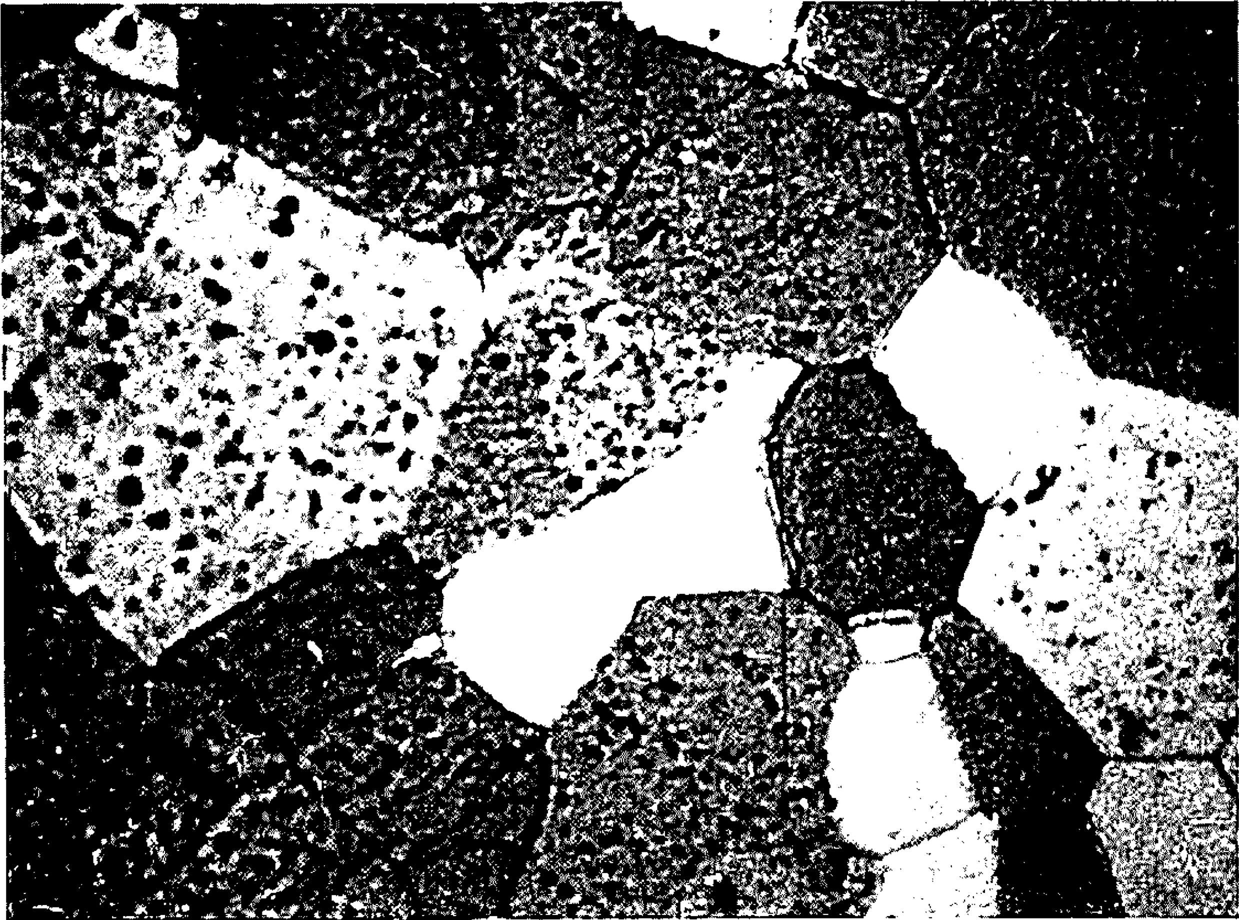
L'analyse du phénomène d'oxydation sous basse pression peut se faire à partir de la théorie cinétique des gaz qui nous permet d'exprimer le flux gazeux frappant la surface en fonction de la température et de la pression.

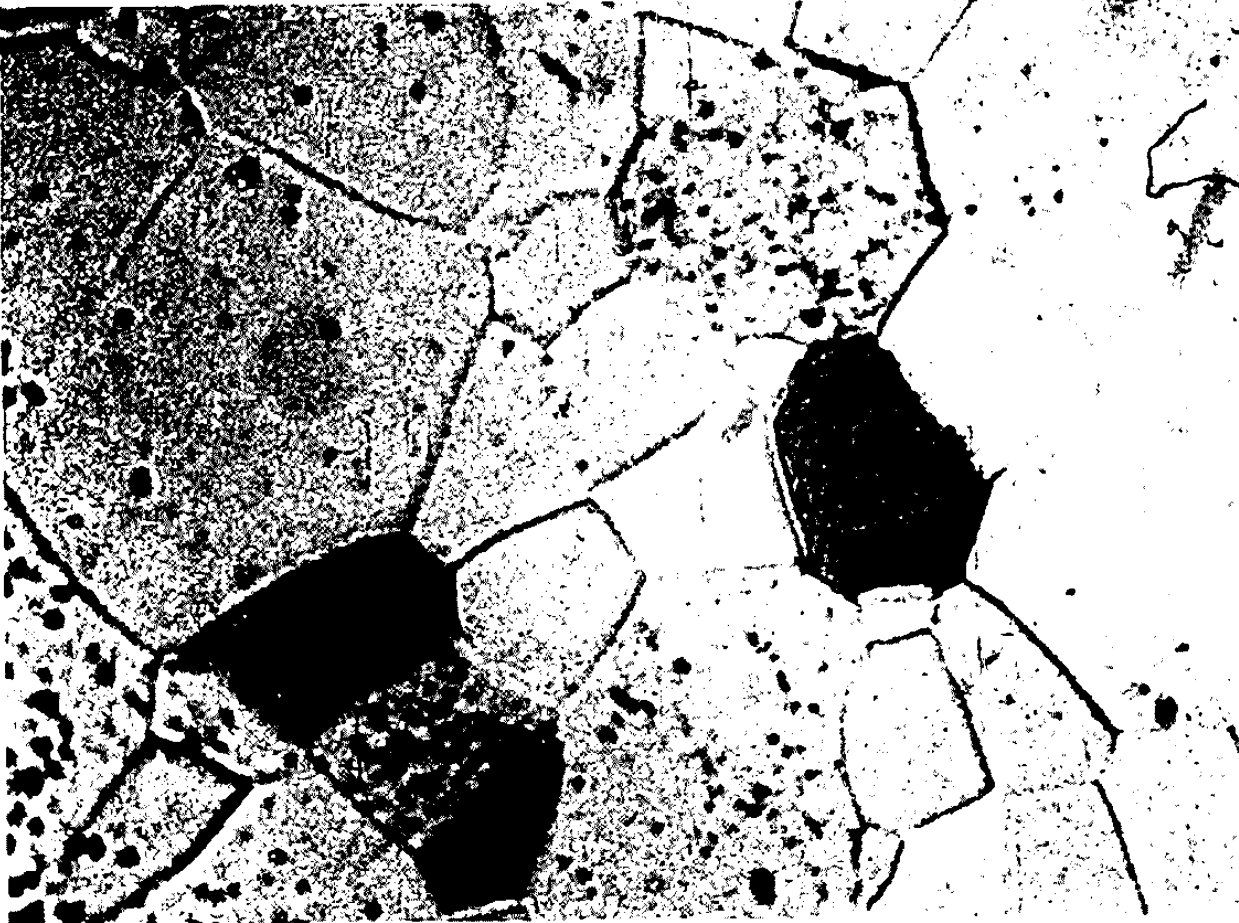
$$\Phi = P\sqrt{\frac{N}{2\pi k M T}},$$

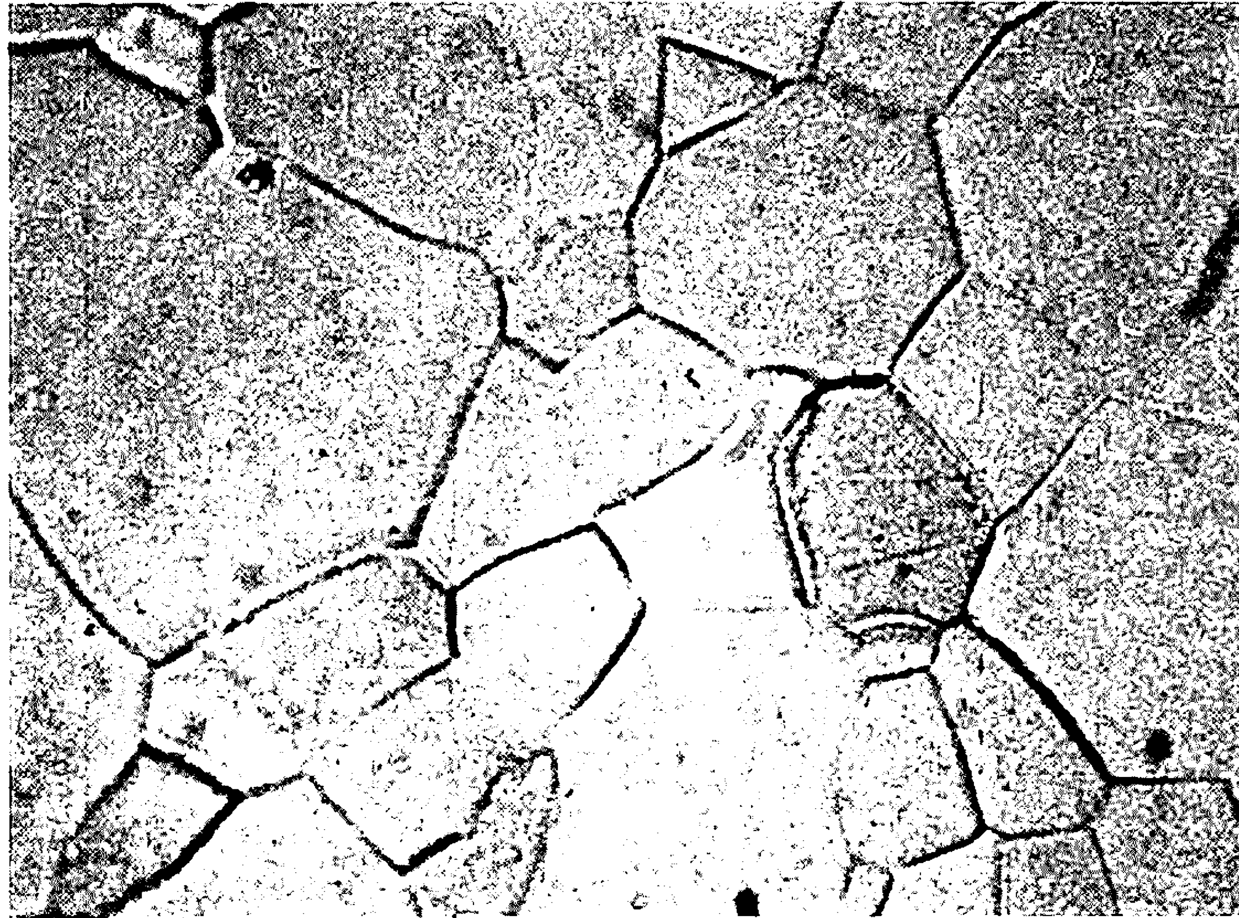

1


2


3


4


5


6

où Φ est le flux exprimé en nombre de chocs par unité de temps et de surface; P, la pression; M, la masse moléculaire du gaz; T, la température absolue; N, le nombre d'Avogadro et k la constante de Boltzman.

Cependant, tous les chocs ne sont pas efficaces et l'on peut définir un rendement de réaction $\rho = \Phi_0/\Phi$, qui sera le rapport du flux d'oxygène effectivement fixé Φ_0 au flux total Φ. Ce rendement dépend de l'état de surface, de la nature de l'échantillon, de la température et de la pression. On constate qu'il croît lorsque la température s'élève ou lorsque la pression diminue. Si l'on admet que ce rendement de réaction reste constant en première approximation, tant que la surface n'est pas recouverte d'une couche d'oxyde, on peut assimiler le processus à un problème de diffusion dans un milieu semi-infini, dont la surface libre est soumise à un flux efficace constant Φ_0. Dans ce cas, la concentration en oxygène du métal $C_{(x)}$, à l'abscisse x mesurée à partir de la surface libre est donnée au temps t, par l'expression

$$C_{(x)} = \frac{\Phi_0}{D} \int_x^\infty \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\, dx,$$

où D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal à la température considérée. La concentration superficielle C_s a alors pour expression

$$C_s = 2\Phi_0 \sqrt{\frac{t}{D}}.$$

La concentration superficielle varie comme $D^{-1/2}$. *Par conséquent, pour une température* T *et un flux* Φ_0 *donnés, la concentration superficielle atteindra la valeur à saturation* (29 atomes % *d'oxygène*), *correspondant à l'apparition du film d'oxyde, d'autant plus vite que les orientations des faces cristallines considérées sont caractérisées par un coefficient de diffusion plus faible.*

(*) Séance du 17 mars 1969.

(1) J. Debuigne et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 12, 1963, p. 911; J. Debuigne, *Thèse* (*Métaux-Corrosion-Industrie*, 499, mai 1967; 501, mai 1967; 502, juin 1967).

(2) Pemsler, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 315.

(3) Bibb et Fascia, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 415.

(4) Wanklin, *Corrosion of zirconium alloys*, A. S. T. M. special publication n° 368, 1964, p. 66.

(5) Wilson, *Oak Ridge National Laboratories Metals and Ceramic Division Annual Progress*, Report O. R. N. L. 3570, 1965, p. 182.

(6) J. E. Bailey, *J. Nuclear Mat.*, 8, 1963, p. 259.

(7) F. W. Waldhiek, *J. Less Common Metal*, 12, 1967, p. 19.

(8) M. Denoux et J. J. Trillat, 9e *Colloque de Métallurgie de Saclay*, 1965, p. 173.

(9) R. A. Ploc, *J. Nucl. Mat.*, 28, 1968, p. 48.

(10) J. Debuigne, M. Dechamps et P. Lehr, *Oxydation du zirconium sous pression réduite d'oxygène*, Film 16 mm, sonore magnétique, 175 m. Service du film de Recherche scientifique, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.

(*C. N. R. S.*,
Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Au sujet de l'élimination des traces de carbone au cours des traitements thermiques du fer sous hydrogène et sous hélium.* Note (*) de MM. **Bernard Rondot**, **Jean-Claude Durand** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les laboratoires de Métallurgie, les traitements thermiques du fer pur, qu'il s'agisse d'opérations de fusion ou de chauffage en phase solide, sont très généralement réalisés sous atmosphère d'hydrogène; le but recherché est double : d'une part, mettre le métal à l'abri de l'oxydation et d'autre part, provoquer une élimination aussi poussée que possible des impuretés non métalliques. Ainsi, par exemple, c'est pour ces raisons que la purification du fer par fusion de zone est réalisée le plus souvent sous atmosphère d'hydrogène [1]; on souhaite de cette façon ajouter à l'effet de zone fondue, une certaine purification par action de l'atmosphère sur le métal liquide. Toutefois, en ce qui concerne le carbone, il ne semble pas possible actuellement de réduire sa concentration à une valeur inférieure à 6.10^{-6} dans les meilleurs cas, par la seule application de la fusion de zone sous hydrogène; l'origine de cette « teneur résiduelle » en carbone n'est pas encore clairement connue et a fait l'objet d'un certain nombre d'hypothèses [[1], [2]].

Nous nous sommes proposés d'utiliser la chromatographie en phase gazeuse pour étudier systématiquement l'élimination du carbone lors des traitements thermiques du fer. Dans ce but, un chromatographe est relié à la sortie d'une petite enceinte en verre « pyrex » dans laquelle circule un courant d'hydrogène pur et sec; un échantillon de fer (500 mg environ), présentant initialement une teneur en carbone parfaitement connue et de l'ordre de 100.10^{-6}, est placé sur une petite sole en cuivre refroidi par l'eau et peut être chauffé par induction de courants de haute fréquence. L'hydrogène « U », sous un débit de 4 l/h, est purifié avant son admission dans l'enceinte par passage sur une colonne de tamis moléculaire 5 A à — 196°C (les concentrations résiduelles en volume sont respectivement de 1.10^{-6} pour l'oxygène, 3.10^{-6} pour l'azote et ne sont pas dosables pour la vapeur d'eau, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique et le méthane. Les produits de réaction sont tout d'abord concentrés sur une boucle garnie de tamis moléculaire 5 A, maintenue à — 196°C et placée entre l'enceinte de traitement thermique et le chromatographe, puis analysés par voie chromatographique après désorption du tamis à 100°C. Enfin, on détermine, grâce à une méthode d'analyse chromatographique que nous avons déjà proposée [3], la concentration « résiduelle » en carbone du fer; cette détermination, rapprochée de l'analyse des produits de réaction, permet de contrôler le bilan de la décarburation du métal obtenue par le traitement thermique considéré.

Dans un souci de simplification, nous avons utilisé un fer pur dont la teneur en oxygène est aussi faible que possible (3.10^{-6} environ) et dont la concentration en carbone a été ajustée à 75.10^{-6} ([4]).

Après chauffage du fer pendant 1 h 30 mn à 1500°C sous hydrogène, on a recueilli un mélange gazeux qui, en ce qui concerne les combinaisons avec le carbone, a la composition suivante : 91,5 % CO, 2,5 % CO_2, 6 % CH_4; il correspond à l'élimination de 65 % du carbone présent initialement dans le fer. L'analyse finale du carbone résiduel du fer, soit 25.10^{-6} permet de confirmer ce bilan.

Il apparaît donc clairement que la décarburation du fer est due exclusivement à l'action de l'oxygène sur le carbone dissous et non pas à l'action directe de l'hydrogène sur le carbone. En effet, la quantité de méthane recueillie est très faible (6 %) et ne correspond qu'à une réaction secondaire de la vapeur d'eau sur l'oxyde de carbone. Dans le cas général, l'oxygène responsable de la décarburation peut provenir, soit d'une purification incomplète de l'hydrogène, soit encore de l'oxygène dissous dans le métal traité, soit enfin de l'oxygène adsorbé sur les parois internes du dispositif expérimental; dans le cas particulier de nos expériences, c'est précisément cette dernière « source » d'oxygène qui est prépondérante.

On pouvait penser que la substitution de l'hydrogène par un gaz neutre permettrait également de produire une certaine décarburation du fer au cours des traitements thermiques. C'est pourquoi nous avons réalisé des expériences en tout point identiques à celle précédemment décrite (chauffage de 1 h 30 mn à 1500°C) mais en utilisant cette fois de l'hélium purifié dans les mêmes conditions que l'hydrogène. On constate alors que les produits de réaction contiennent 85 % de CO et 15 % de CO_2 et correspondent à l'élimination d'un peu plus de 93 % du carbone initialement présent dans le métal; la teneur résiduelle du carbone dans le fer n'est plus que 6.10^{-6} après 1 h 30 mn de chauffage. La décarburation du fer par les traces d'oxygène est donc nettement plus rapide sous atmosphère d'hélium que sous celle d'hydrogène. Nous pensons que le facteur qui limite la vitesse de décarburation lors des traitements sous hydrogène est la production de traces de méthane résultant elle-même de la formation d'une petite quantité de vapeur d'eau, comme cela a été dit plus haut; une partie du méthane se craque en effet sur le fer sous forme de carbone qui se retransformera éventuellement en CO si de l'oxygène est toujours disponible, etc. Par contre, la décarburation pourra cesser de progresser si les teneurs en oxygène de l'atmosphère ou du métal deviennent trop faibles. Cette interprétation permet d'expliquer l'origine de la « concentration résiduelle » en carbone relativement élevée qui subsiste dans les fers purifiés par fusion de zone sous atmosphère d'hydrogène.

En résumé, nous montrons que par chauffage du fer sous hydrogène à des températures voisines de celle de fusion du métal, la décarburation

ne se produit que grâce à la présence de traces d'oxygène résiduelles dans le métal ou dans l'atmosphère; cette élimination du carbone peut atteindre une limite par suite de la formation de méthane par une réaction secondaire faisant intervenir la vapeur d'eau. Par contre, en présence d'hélium parfaitement sec, cette réaction parasite n'a pas lieu et la décarburation par les traces d'oxygène est plus rapide et plus complète. C'est pourquoi nous pensons que la purification du fer en carbone au cours de la fusion de zone actuellement réalisée uniquement sous hydrogène pourrait être sans doute bien améliorée en décomposant l'opération en deux temps : le premier passage de la zone fondue serait réalisé sous hélium sec et renfermant un peu d'oxygène de façon à éliminer le carbone sans production de méthane et les passages suivants sous courant d'hydrogène de façon à éliminer l'oxygène.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) Colloque international du C. N. R. S. sur *Les nouvelles propriétés physiques, mécaniques et chimiques du fer de très haute pureté*, Paris, 1966, numéro spécial de la *Revue de Métallurgie*, juin 1968 (*Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 1-437; *voir*, en particulier, les deux sections : analyses et méthodes de purification, p. 1-85).

(2) B. F. Oliver et F. Garofalo, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1318.

(3) J.-C. Durand, Th. Chaudron et J. Montuelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3109.

(4) Ce fer pur est préparé grâce à deux opérations consécutives au four à plasma (5) : dans une première fusion de fer OH au four à plasma, les concentrations en carbone et oxygène sont réduites au minimum (3.10^{-6} environ); dans une seconde fusion, le métal est chargé en carbone en injectant dans le fluide plasmagène ($Ar + H_2$) une quantité connue de méthane.

(5) B. Rondot, P. Antoniucci, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 363.

(*Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C. N. R. S.,*
15, *rue Georges Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Quelques résultats récents concernant le greffage par désactivation carbanionique.* Note (*) de Mmes **Véra Lazarewska**, **Monique Scheer** et M. **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode de greffage par désactivation carbanionique a été appliquée au greffage de polystyrène de faible masse moléculaire sur du polyméthacrylate de méthyle de polydispersité élevée. Il apparaît que le taux de greffage limite est déterminé presque exclusivement par la longueur des greffons.

On sait que divers copolymères greffés ont pu être préparés par réaction d'un polystyrène « vivant » monocarbanionique sur les fonctions électrophiles portées par une autre chaîne macromoléculaire. Cette méthode de greffage « par désactivation carbanionique » a été appliquée à divers systèmes, et notamment au greffage de polystyrène sur des chaînes de polyméthacrylate de méthyle [(1), (2)].

Nous avions signalé (3) que la proportion de fonctions ester touchées par la réaction de greffage (taux de greffage) demeure dans la plupart des cas inférieure à 10 %; nous avions remarqué en outre que lorsque le squelette est polydispersé ce sont les molécules les plus courtes qui présentent les taux de greffage les plus élevés. De ce fait le copolymère greffé n'est pas homogène en composition et le processus de greffage ne peut être qualifié de statistique.

Pour expliquer ce résultat deux arguments pouvaient être invoqués : les empêchements stériques considérables dûs à la proximité des greffons sur le squelette, et l'incompatibilité entre squelette et greffons, qui conduit la molécule de copolymère greffé à adopter une conformation « ségrégée » (4) : le squelette est pelotonné sur lui-même et les greffons sont tous orientés vers l'extérieur.

Il importait cependant de reprendre ces expériences en utilisant cette fois des greffons de très faible masse moléculaire — c'est-à-dire d'encombrement réduit — afin de voir si l'on peut obtenir à la fois des taux de greffage plus élevés et des copolymères homogènes en composition.

Le mode opératoire que nous avons utilisé est celui que nous avons décrit précédemment, à ceci près que le solvant est constitué d'un mélange de benzène et de THF (1 : 2), et que la température à laquelle les opérations sont effectuées est voisine de — 35°C. Les proprotions de styrène et de promoteur (cumyl-K) ont été choisies telles que la masse moléculaire du greffon de polystyrène soit faible; nous avons cherché à atteindre des taux de greffage élevés, et nous avons utilisé des échantillons de PMMA très polydispersés afin de pouvoir mettre en évidence plus aisément d'éventuelles fluctuations en composition au sein du copolymère greffé obtenu (pour 1807 le rapport de polydispersité M_w/M_n du squelette est de 3).

TABLEAU.

1784 $M_g = 3\,300$, $M_{\text{cop. brut}} = 744\,000$, $M_{\text{cop. corr.}} = 810\,000$, $M_{sq} = 208\,000$, % PS non greffé (GPC) = 9.

Fraction.	Poids (g).	M (DDL).	% PMM (analyse).	M_{sq} calculée.	Taux de greffage.	Rayon de giration (Å).
1.........	7,9	1 006 000	20,4	205 000	11,8	419
2.........	4,1	850 000	21,4	182 000	11,1	401
3.........	2,8	620 000	20,3	126 000	11,9	–
4-5.......	1,5	375 000	20,0	75 000	12,1	–
6.........	1,1	3 300		PS linéaire		

Rendement du fractionnement : 90 %.
Valeurs calculées à partir des données du fractionnement (fractions 1-5) :

$M_w = 842\,000$; $M_n = 770\,000$; $M_{sq} = 174\,000$.

1807 $M_g = 4\,900$, $M_{\text{cop. brut}} = 1{,}9.10^6$, $M_{\text{cop. corr.}} = 2{,}1.10^6$, $M_{sq} = 333\,000$, % PS non greffé (GPC) = 9,7.

Fraction.	Poids (g).	M (DDL).	% PMM (analyse).	M_{sq} calculée.	Taux de greffage.	Rayon de giration (Å).
1.........	2,66	3 500 000	10,8	380 000	16,5	790
2.........	2,34	1 080 000	10,4	120 000	16,0	357
3.........	1,44	840 000	10,6	89 000	16,8	342
4.........	1,02	380 000	10,7	41 000	16,4	–
5.........	0,41	130 000	–	–	–	–
6.........	0,86			PS linéaire		

Rendement du fractionnement : 88 %.
Valeurs calculées à partir des données du fractionnement (fractions 1-4) :

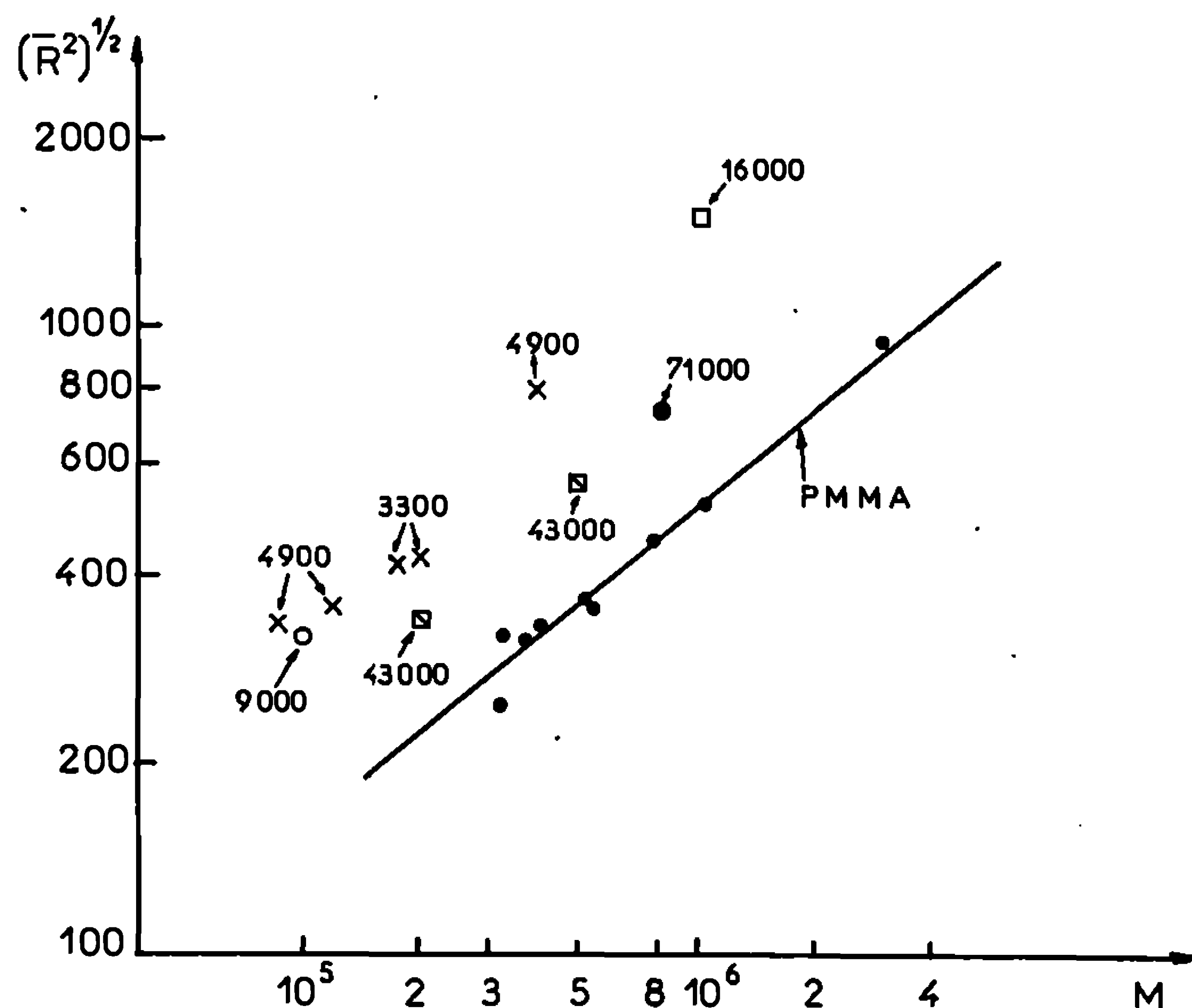
$M_w = 1{,}8.10^6$; $M_n = 1{,}0.10^6$; $M_{sq} = 200\,000$.

Les produits de la réaction sont caractérisés par diffusion de la lumière et la proportion de polystyrène non greffé dans le produit brut est déterminée par chromatographie liquide (GPC). Les échantillons ont été ensuite soumis à une précipitation fractionnée; la composition chimique et la masse moléculaire de chacune des fractions sont déterminées par analyse élémentaire et par diffusion de la lumière, respectivement.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés aux tableau et appellent quelques commentaires :

— Lorsque le greffon est de faible masse, donc d'encombrement réduit, des taux de greffage supérieurs à 10 % peuvent être obtenus sans que les fractions de masses moléculaires différentes se différencient par leurs compositions chimiques. Cela implique que le greffage conserve ici son caractère statistique. Ce résultat diffère donc de ceux que nous avions

obtenus antérieurement avec des greffons plus longs ([3]). Rappelons que lorsque la masse des greffons est de l'ordre de 100 000 le taux de greffage maximal est inférieur à 1 %; lorsqu'elle est de l'ordre de 40 000 il peut atteindre 5 à 6 %; des taux de greffage de l'ordre de 10 % ont été obtenus lorsque la masse du greffon ne dépasse pas 15 000. Le seul cas où des taux de greffage supérieurs à cette valeur avaient été obtenus est celui des « hétérocopolymères », dans lesquels le squelette est un copolymère séquencé PMM-PS-PMM ([3]); mais la masse des greffons de PS était de l'ordre



Variation du rayon de giration des copolymères greffés avec la masse moléculaire de leur squelette. Les nombres indiquent la masse du greffon individuel. Tous les copolymères ont sensiblement la même composition globale (~ 10 % PMM).

de 5 000. Il est remarquable de constater que la longueur des greffons détermine pratiquement à elle seule le taux de greffage, c'est-à-dire le nombre de greffons fixés par unité de longueur de la chaîne principale.

— Une faible dégradation du squelette se manifeste au cours du greffage. Cela apparaît si l'on compare la masse moléculaire du squelette avec la valeur moyenne calculée à partir des données du fractionnement; l'étude des chromatogrammes GPC confirme ce résultat.

— Si l'on examine enfin les valeurs obtenues du rayon de giration — portées sur la figure en fonction de la masse moléculaire du squelette — on constate que l'influence des greffons sur les dimensions de la molécule est loin d'être négligeable. Il n'est pas possible de prétendre à des résultats quantitatifs dans ce domaine, car le rayon de giration est une moyenne z alors que la masse moléculaire est une moyenne en poids, et la comparaison n'est donc valable en toute rigueur que pour des échantillons mono-

dispersés. Cependant il semble qu'à composition globale constante, l'effet d'expansion de la chaîne de PMM soit plus important lorsque les greffons sont petits et nombreux que lorsqu'ils sont plus longs et moins nombreux. Ce résultat peut s'expliquer par les répulsions spécifiques entre chaînes de nature différente : les configurations les plus probables de la molécule sont celles qui défavorisent le plus les hétérocontacts, c'est-à-dire les contacts entre squelette et greffons.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) Y. Gallot, P. Rempp et H. Benoit, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 989.
(2) Y. Gallot, P. Rempp et J. Parrod, *Polymer Letters*, 1, 1963, p. 329.
(3) Y. Gallot, Z. Grubisic, P. Rempp et H. Benoit, *J. Polymer Sci.*, C-22, 1968, p. 527.
(4) A. Dondos, D. Froelich, P. Rempp et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1012.

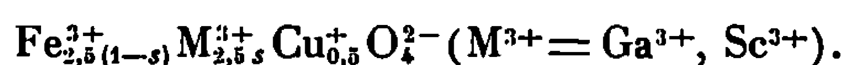
(*Centre de Recherches*
sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes* Fe_5CuO_8-M_5CuO_8 ($M^{3+} = Ga^{3+}$, Sc^{3+}). Note (*) de M. **Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les études cristallographique et thermomagnétique des systèmes Fe_5CuO_8-M_5CuO_8 montrent, d'une part, l'existence d'une série continue de solutions solides entre le ferrite et le gallate cuivreux, d'autre part, celle d'une solution solide limitée entre le ferrite cuivreux et le composé hypothétique Sc_5CuO_8 (taux de substitution limite : 5 %).

Dans une publication récente [1], nous avons mis en évidence par application de l'effet Mössbauer l'état de valence du fer dans le ferrite Fe_5CuO_8. Nous signalons d'autre part l'existence d'un composé nouveau à structure spinelle : le gallate cuivreux Ga_5CuO_8 ($a = 8{,}291$ Å). Parmi les spinelles du type 3-1 où l'ion monovalent est Cu^+, la bibliographie mentionne Al_5CuO_8 étudié par Kordes et Rottig [2] et les sulfospinelles In_5CuS_8 et Al_5CuS_8, préparés par Flahaut, Domange et coll. [3].

Dans le cadre de l'étude générale de la substitution d'ions trivalents aux ions Fe^{3+} du ferrite cuivreux, nous avons préparé les séries de composés mixtes de formule générale :



$$Fe^{3+}_{2,5(1-x)}M^{3+}_{2,5x}Cu^{+}_{0,5}O^{2-}_{4}\ (M^{3+} = Ga^{3+},\ Sc^{3+}).$$

Les spinelles purs sont préparés par calcination à l'air des mélanges des oxydes M_2O_3 et CuO ou des mélanges des oxydes M_2O_3 et Cu_2O. Les recuits sont effectués dans un four tubulaire vertical à 1150°C. Les différents termes des solutions solides ont été préparés par introduction dans le ferrite cuivreux des mélanges M_2O_3 et CuO ou M_2O_3 et Cu_2O pris en proportions calculées. Une seconde méthode consiste à calciner directement à 1150°C les mélanges d'oxydes. Ces deux modes opératoires conduisent à des résultats identiques. A l'issue du dernier recuit, les échantillons subissent une trempe en atmosphère d'azote à partir de la température de préparation.

Les échantillons ont été étudiés par analyse radiocristallographique et thermomagnétique. Les diagrammes de diffraction X sont obtenus avec la radiation K_α du cobalt.

L'analyse paramétrique du système Fe_5CuO_8-Ga_5CuO_8 montre l'existence d'une série continue de solutions solides entre le ferrite et le gallate cuivreux, ainsi que le laissait prévoir le faible écart existant, d'une part entre les rayons ioniques de Fe^{3+} et Ga^{3+} (respectivement 0,67 et 0,62 Å), d'autre part entre les paramètres des spinelles purs. La variation du paramètre en fonction du taux de substitution (*fig.*) est très régulière et suit la loi de Végard.

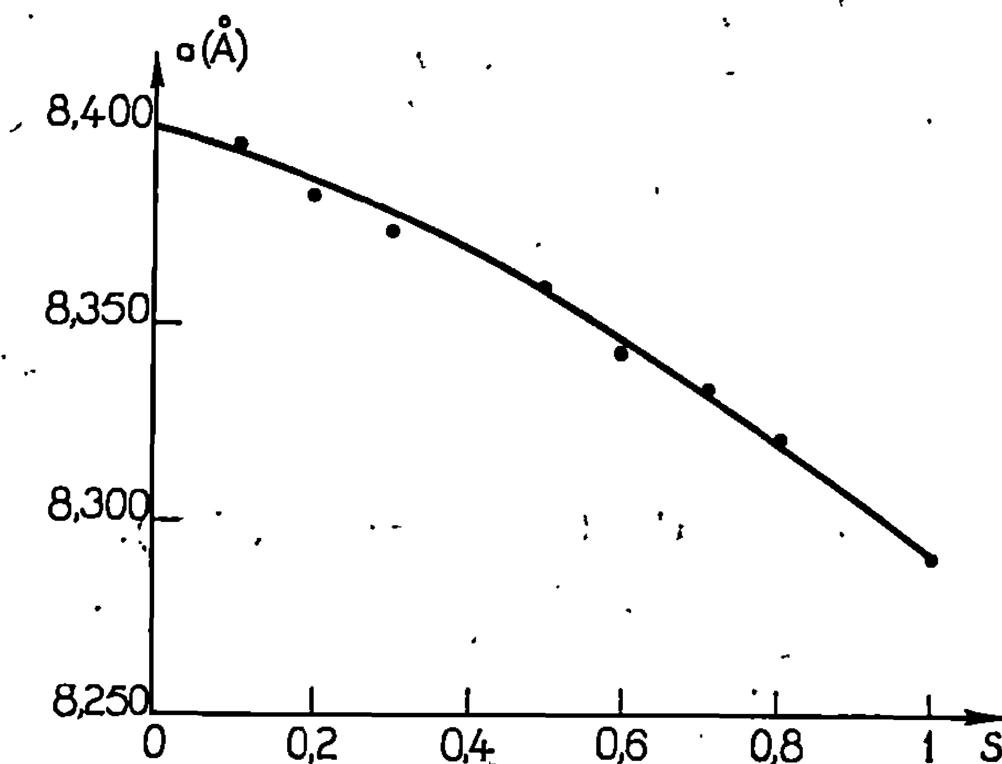
La substitution des ions Sc^{3+} aux ions ferriques du ferrite cuivreux montre qu'entre Fe_5CuO_8 et le composé hypothétique Sc_5CuO_8 s'établit une solution solide limitée; le taux de substitution limite est 0,05 (variation du paramètre de 8,401 à 8,421 Å).

Le tracé des courbes $\theta_c = f(s)$ confirme ces résultats. Le tableau présente les températures du point de Curie des différents ferrites substitués.

TABLEAU.

S	0.	0,03.	0,05.	0,10.	0,15.	0,20.	0,25.	0,30.
Température du point de Curie θ_c (°C) :								
$M^{3+} = Sc^{3+}$	340	313	298	298	–	–	–	–
$M^{3+} = Ga^{3+}$	340	296	270	192	135	78	15	—62

Il est à remarquer que ces résultats sont comparables à ceux que nous avons obtenus [(4), (5)], en étudiant les systèmes $LiFe_5O_8$-$LiGa_5O_8$ et $LiFe_{5(1-s)}Sc_{5s}O_8$.



Cette étude permet de poser les conclusions suivantes :

— Le ferrite cuivreux Fe_5CuO_8 forme avec le gallate cuivreux une série continue de solutions solides. Les variations du paramètre et de la température du point de Curie sont analogues à celles observées dans le système $LiFe_5O_8$-$LiGa_5O_8$.

— L'étude du système $Fe_{5(1-s)}Sc_{5s}CuO_8$ montre qu'il est possible de remplacer 5 % des ions Fe^{3+} du ferrite cuivreux par des ions Sc^{3+}. Ce résultat est identique à celui résultant de l'analyse des ferriscandates de lithium.

(*) Séance du 10 mars 1969.

(1) M. LENGLET, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1169.
(2) E. KORDES et E. ROTTIG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 34.
(3) J. FLAHAUT, L. DOMANGE, H. GUITTARD, H. OURMITCHI et J. KAM SU KOM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2382.
(4) M. LENGLET, *Thèse*, Paris, 1965; *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 217.
(5) M. LENGLET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 468.

(Faculté des Sciences,
1, rue Grandville,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle
et Laboratoire de Travaux pratiques
de Chimie minérale, Faculté des Sciences,
8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les carbonato- et hydrogénocarbonatocuprates (II) de potassium.* Note (*) de Mlle **Francine Fromage** et Mme **Sylviane Fiorina**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré par polarographie et échange d'ions sur résine anionique, l'existence de trois complexes $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$, $[Cu(CO_3)_3]^{4-}$ et $[Cu(HCO_3)_2]^0$ dont les constantes de stabilité sont respectivement $\log\beta_2 = 9{,}8$, $\log\beta_3 = 10{,}5$ ($\mu = 1{,}8$) et $\log\beta'_2 = 5{,}9$ ($\mu = 1$).

Étude polarographique. — La réduction à l'électrode à goutte de mercure de solutions contenant Cu^{2+}, CO_3^{2-} et HCO_3^- s'effectue en une seule étape biélectronique et d'une manière réversible.

1° *En présence de carbonate.* — Afin d'éviter la formation de précipités dus à une valeur trop élevée du pH, nous avons opéré avec un mélange de CO_3^{2-} et HCO_3^- tel que $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 6$, après avoir vérifié que l'introduction de HCO_3^- n'engendre pas de variation de $E_{1/2}$ en présence de CO_3^{2-}. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

$[Cu(NO_3)_2] = 2.10^{-4}$ M, $[K_2CO_3]$ varie de 3.10^{-2} à 6.10^{-1} M (précipitation en dessous de 3.10^{-2} et réduction irréversible au-dessus de 6.10^{-1} M). La force ionique est maintenue à 1,8 par addition de solutions saturées de KNO_3. D'après les courbes $E_{1/2} = f(\log[CO_3^{2-}])$ (*fig.* 1), on obtient les résultats suivants en appliquant les relations de Souchay-Faucherre [1] :

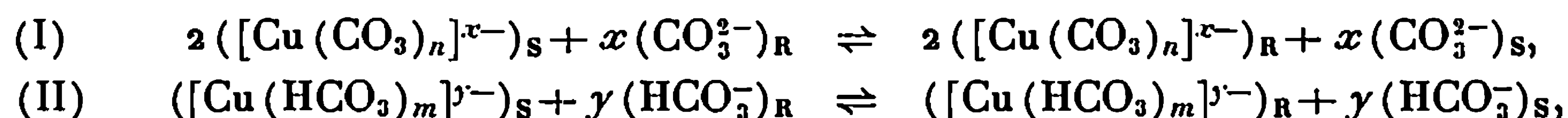
— Pour $3.10^{-2} < [CO_3^{2-}] < 2.10^{-1}$ M, la pente de la droite de — 0,059 V implique l'existence de l'anion complexe $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$. Sa constante de stabilité apparente est $\log\beta_2 = 9{,}8$ pour $\mu = 1{,}8$.

— Pour $[CO_3^{2-}] > 2.10^{-1}$ M, la pente de — 0,087 V correspond à un autre anion complexe du type $[Cu(CO_3)_3]^{4-}$ dont la constante de stabilité apparente est $\log\beta_3 = 10{,}5$ pour $\mu = 1{,}8$.

2° *En présence d'hydrogénocarbonate.* — $[Cu(NO_3)_2] = 2.10^{-4}$ M, $[KHCO_3]$ varie de 4.10^{-2} M à 1 M. La force ionique est maintenue à 1,0 par addition de KNO_3. La pente de la droite $E_{1/2} = f(\log[HCO_3^-])$ (— 0,057 V sur la figure 1) implique l'existence du complexe $[Cu(HCO_3)_2]^0$ dont la constante de stabilité apparente est $\log\beta'_2 = 5{,}9$ pour $\mu = 1$. La stabilité beaucoup plus faible de ce complexe explique pourquoi l'introduction de petites quantités d'ions HCO_3^- ne perturbe pas les équilibres en présence d'ions CO_3^{2-}. En changeant la force ionique, pour $|HCO_3^-| > 1$ M, nous n'avons pas obtenu d'autres complexes.

Étude par résine échangeuse d'ions. — Par une méthode identique à celle que nous avons utilisée lors de l'étude des carbonates complexes

des lanthanides [(2), (3)], nous pouvons envisager les réactions d'échange suivantes :



$$\text{(I)}\quad 2([\mathrm{Cu}(\mathrm{CO}_3)_n]^{x-})_\mathrm{S} + x(\mathrm{CO}_3^{2-})_\mathrm{R} \rightleftharpoons 2([\mathrm{Cu}(\mathrm{CO}_3)_n]^{x-})_\mathrm{R} + x(\mathrm{CO}_3^{2-})_\mathrm{S},$$

$$\text{(II)}\quad ([\mathrm{Cu}(\mathrm{HCO}_3)_m]^{y-})_\mathrm{S} + y(\mathrm{HCO}_3^{-})_\mathrm{R} \rightleftharpoons ([\mathrm{Cu}(\mathrm{HCO}_3)_m]^{y-})_\mathrm{R} + y(\mathrm{HCO}_3^{-})_\mathrm{S},$$

où R et S symbolisent les phases résine et solution. Pour un complexe donné, la courbe $\log K_\mathrm{D} = f(\log[\mathrm{CO}_3^{2-}]_\mathrm{S}$ ou $[\mathrm{HCO}_3^-]_\mathrm{S})$ est une droite dont la pente est égale respectivement à $-x/2$ et $-y$. Les mesures des coeffi-

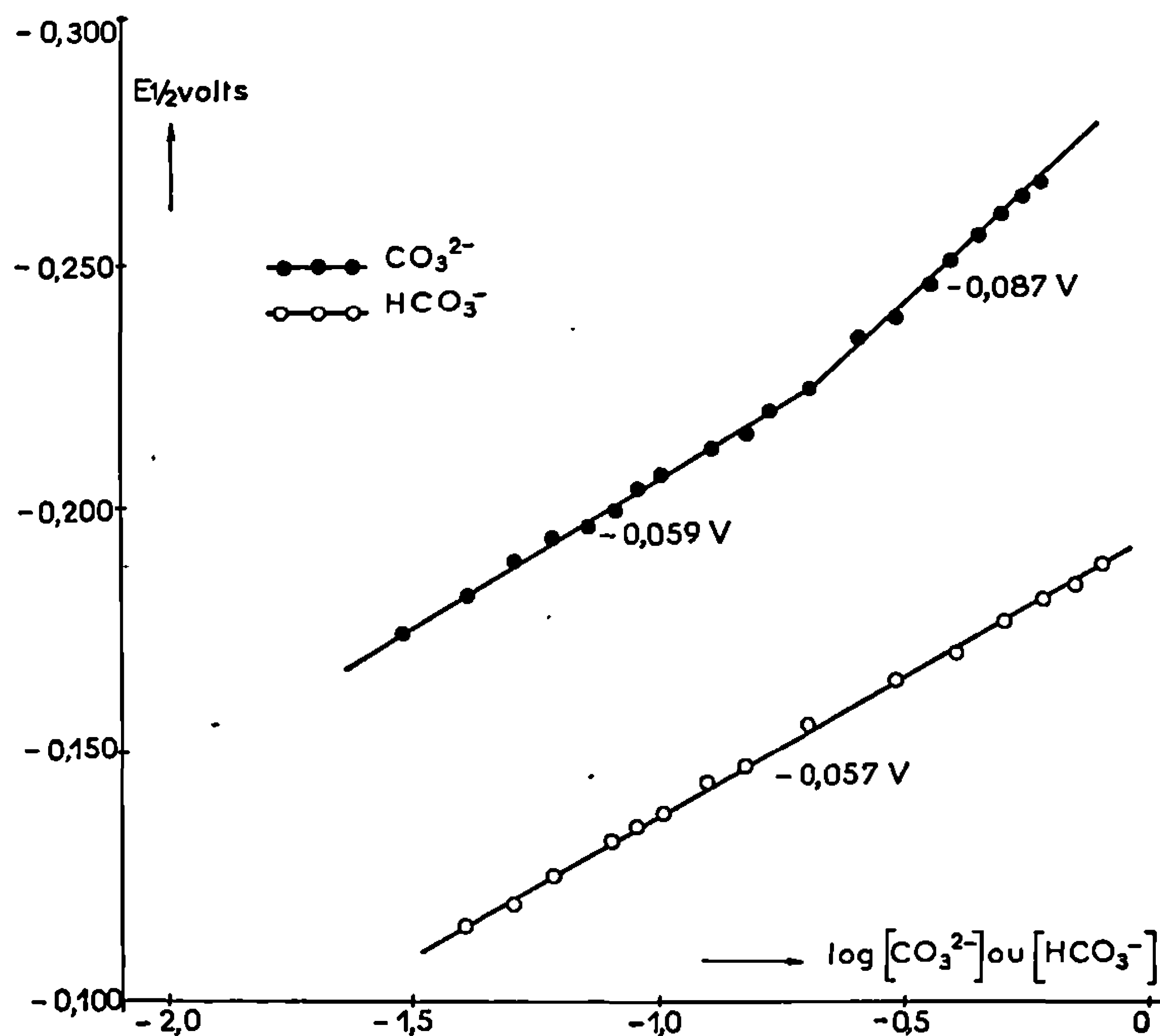


Fig. 1.

cients de distribution K_D permettent donc de déterminer les charges x et y des complexes formés en présence de CO_3^{2-} et HCO_3^-.

1° *En présence de carbonate.* — Les conditions opératoires sont les suivantes :

$[\mathrm{Cu(NO_3)_2}] = 10^{-3}$ M, $[\mathrm{K_2CO_3}]$ varie de 5.10^{-2} à $6{,}5.10^{-1}$ M [précipitation en dessous de 5.10^{-2} et équilibre (I) détruit au-dessus de $6{,}5.10^{-1}$]. Comme précédemment nous maintenons $[\mathrm{CO}_3^{2-}]/[\mathrm{HCO}_3^-] = 6$. Chaque solution contenant 2 g de résine sèche « Dowex » 1 — X 8 (50-100 mesh) sous forme carbonate est agitée pendant 12 h. Il est nécessaire d'ajouter Cu^{2+} goutte à goutte dans la solution contenant déjà la résine en suspension sur laquelle il se fixe immédiatement partiellement, sinon pour les faibles concentrations en CO_3^{2-} le complexe formé précipite. Le complexe cuivrique élué est dosé par complexométrie avec l'E. D. T. A. 10^{-3} M en milieu ammoniacal et en présence de murexide. Le cuivre en solution est

dosé par polarographie car l'excès d'ions K^+ perturbe le dosage volumétrique.

D'après les courbes de la figure 2 (droites théoriques de pente 1 et 2 en traits discontinus) pour $[CO_3^{2-}]_S < 2{,}7 \cdot 10^{-1}$ M, $x = 2$, et pour $[CO_3^{2-}]_S > 2{,}7 \cdot 10^{-1}$ M, $x = 4$, correspondant respectivement aux ions complexes $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$ et $[Cu(CO_3)_3]^{4-}$.

2° *En présence d'hydrogénocarbonate.* — Les conditions opératoires sont identiques, mais la résine employée est sous forme hydrogénocarbonate.

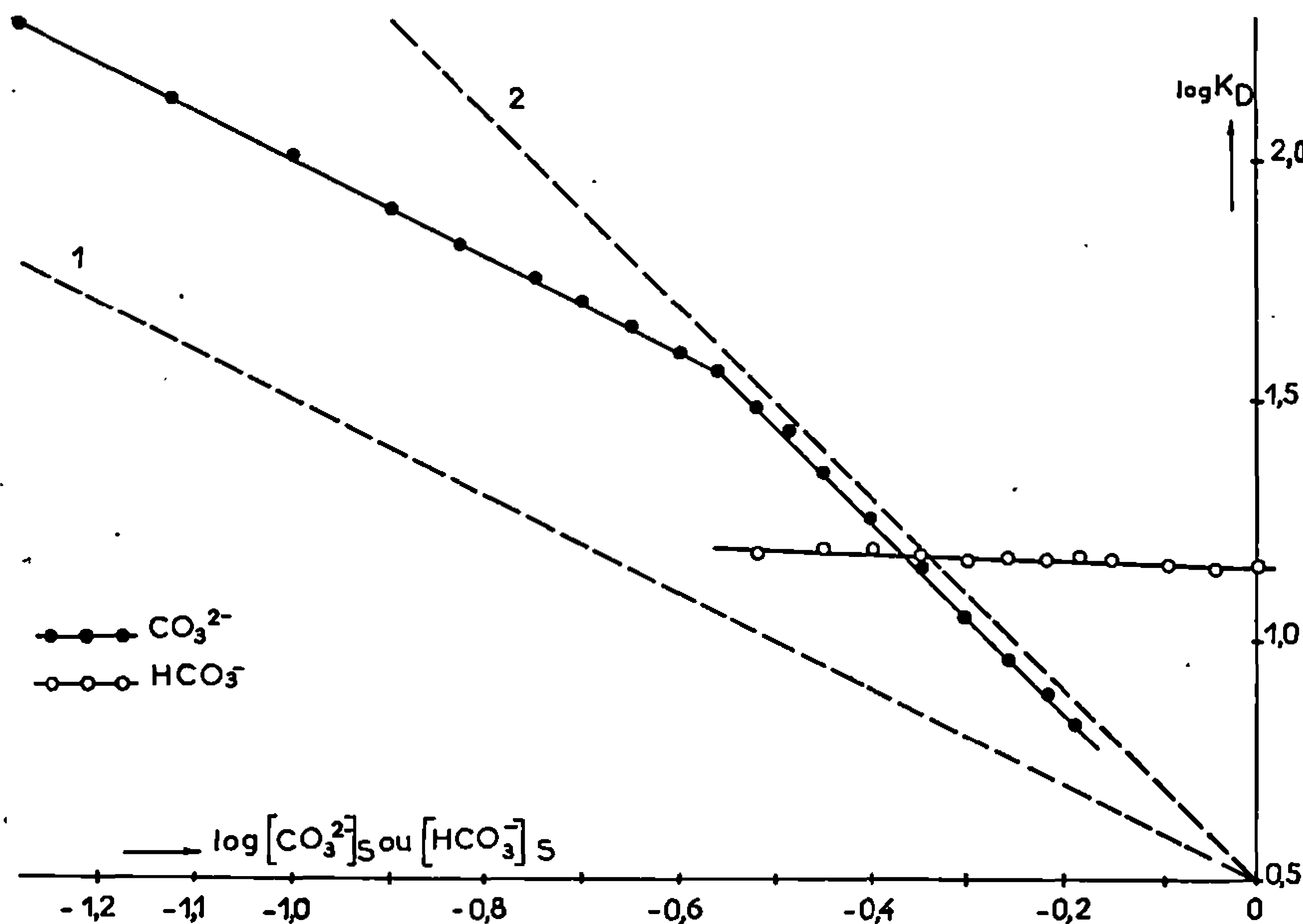


Fig. 2.

Les solutions précipitent lorsque $[HCO_3^-]_S < 3 \cdot 10^{-1}$ M. La droite obtenue (*fig.* 2) a une pente pratiquement nulle, correspondant au composé $[Cu(HCO_3)_2]^0$ ($y = 0$).

Les résultats obtenus par les deux méthodes se recoupent. Ils sont conformes à ceux qui ont déjà été obtenus antérieurement pour le dicarbonatocuprate ([4]) mais diffèrent dans les autres cas [([5]), ([6])].

(*) Séance du 24 mars 1969.

([1]) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 123, 1947, p. 529.
([2]) F. Fromage, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 30.
([3]) F. Fromage, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2052.
([4]) J. Faucherre et Y. Bonnaire, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3075.
([5]) L. Meites, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 184.
([6]) H. Shirai, *J. Chem. Soc. Japan*, 82, 1961, p. 1179.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-Reims, Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme de phases du système* As_2O_3-As_2O_5-H_2O *à* 22°C *et étude des composés* $2As_2O_3.As_2O_5.H_2O$ *et* As_2O_{4-x}. Note (*) de M. **Ferdinand d'Yvoire**, Mme **Françoise Prades** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système As_2O_3-As_2O_5-H_2O à 22°C met en évidence un composé $2As_2O_3.As_2O_5.H_2O$ (A) qui est vraisemblablement un hydrogénoarséniate : $(As^{III}O)_2HAsO_4$. La thermolyse de A conduit à un verre de composition voisine de $2As_2O_3.As_2O_5$ puis à un composé As_2O_{4-x} (B) et enfin à As_2O_5.

As_2O_{4-x} ($0 \leq x \leq 0{,}134$) cristallise dans le système orthorhombique : groupe spatial probable : $Pna2_1$; Z = 4. Pour $x = 0$, les paramètres sont : $a = 8{,}566$, $b = 7{,}271$, $c = 5{,}236$ Å. Une augmentation de x entraîne un léger accroissement du paramètre a.

Plusieurs composés appartenant au système As_2O_3-As_2O_5-H_2O ont été signalés [(1), (2)]. Nous nous sommes proposé de vérifier leur existence et de préciser leurs domaines de stabilité en établissant le diagramme d'équilibre du système à 22°C et en effectuant divers essais de préparation à des températures plus élevées. L'étude de la thermolyse du composé $2As_2O_3.As_2O_5.H_2O$ nous a ensuite amenés à examiner le système As_2O_3-As_2O_5 à 380°C.

1. Diagramme de phases du système As_2O_3-As_2O_5-H_2O a 22°C. — Le diagramme a été établi par la méthode des restes. Il ne met en évidence qu'un composé ternaire, A, de formule $2As_2O_3.As_2O_5.H_2O$. Le tableau I donne la composition des solutions saturées aux limites des domaines de cristallisation des différentes phases solides.

Le composé A présente une solubilité non congruente : il est hydrolysé rapidement avec cristallisation de As_4O_6. Nous sommes parvenus à le préparer à l'état pur en lavant à l'éther anhydre des restes longuement essorés. Il cristallise en longues aiguilles flexibles fortement biréfrigentes. On trouvera au tableau II la liste des premières distances réticulaires.

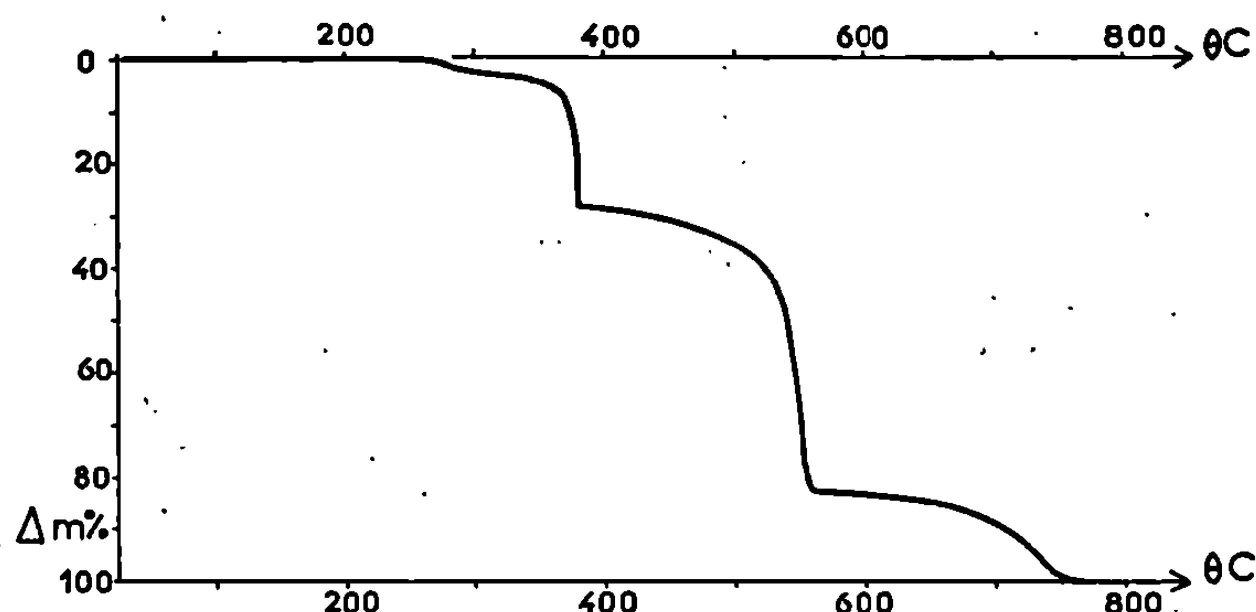
Les conditions de sa préparation, sa composition chimique et son aspect microscopique permettent de l'identifier avec un composé décrit par Joly (1). Mais cet auteur aurait obtenu deux autres composés : $3As_2O_3.2As_2O_5.3H_2O$ et $As_2O_3.As_2O_5.xH_2O$, que nous n'avons caractérisés ni à 22 ni à 100°C. De même, la méthode indiquée par Long et Sackman (2) pour préparer $3As_2O_3.3As_2O_5.5H_2O$ nous a conduits à un produit ayant sensiblement cette composition mais qui est un mélange de A et de $3As_2O_5.5H_2O$.

2. Thermolyse du composé A ($2As_2O_3.As_2O_5.H_2O$). — La courbe d'analyse thermogravimétrique reproduite ci-dessous [obtenue par chauffage à température croissante (32 degrés/h), en courant d'air sec, d'un

échantillon de 120 mg de A disposé en couche de 3 mm d'épaisseur] révèle quatre étapes dans la décomposition :

a. La perte de 2,7 % observée entre 260 et 305°C correspond à un départ d'eau (2,4 %) et d'un peu de As_2O_3 ou As_2O_5. Le produit formé, de composition $2As_2O_3.As_2O_5.\sim 0,1\ H_2O$, est un verre renfermant quelques cristaux d'une phase nouvelle B.

b. Entre 305 et 382°C, la perte, d'abord lente, s'accélère ensuite avant de subir à 382°C un brusque ralentissement. Elle est due au départ de As_2O_3 (24 %), As_2O_5 (1,4 %) et H_2O (0,5 %). A 382°C, le produit est constitué uniquement par la phase B qui s'est développée; sa composition est $1,25\ As_2O_3.As_2O_5$.



c. De 382 à 560°C, B se décompose avec perte simultanée de As_2O_3 et As_2O_5.

d. A 560°C, il reste As_2O_5 qui n'est éliminé totalement qu'à 760°C.

Lorsqu'on modifie les conditions expérimentales (forme du creuset, vitesse de chauffe, etc.) l'allure générale de la courbe est conservée mais l'ordonnée des paliers peut varier. La composition de la phase B varie également : le rapport molaire $r = As_2O_3/As_2O_5$ qui la caractérise est d'autant plus faible que la vitesse de chauffe v est plus grande. Ainsi, pour $v = 8$ et 150 degrés/h, on a trouvé respectivement : $r = 1,30$ et 1,22.

3. Étude du composé B. — Afin de déterminer les compositions limites de B, nous avons préparé des mélanges de A et de $3As_2O_5.5H_2O$ en proportions diverses et les avons portés successivement à 150, 300 et 380°C, chaque traitement thermique étant précédé d'un broyage. Les produits obtenus, de composition $rAs_2O_3.As_2O_5$, ont été examinés par diffraction des rayons X : la phase B est seule présente lorsque $r > 1$; elle est accompagnée de As_2O_5 lorsque $r < 1$. Ces résultats et ceux obtenus au cours de l'étude de la thermolyse de A montrent que la composition de B peut varier de $As_2O_3.As_2O_5$ à $1,31\ As_2O_3.As_2O_5$, soit de As_2O_4 à $As_2O_{3,866}$. Ainsi se trouve confirmée et précisée l'hypothèse émise par Long et Sackman ([2]) selon laquelle l'oxyde As_2O_4 peut présenter des écarts à la stœchiométrie.

TABLEAU I.

Phase solide		As_4O_6.	A.		$3As_2O_5.5H_2O$.
Composition des solutions saturées.	As_2O_3 %	1,8	1,0	0,15	0
	As_2O_5 %	0	48,6	71,3	71,8

TABLEAU II.

$2As_2O_3.As_2O_5.H_2O$.			
d(Å).	i.	d(Å).	i.
5,58	ttf	3,119	m
5,24	tf	3,091	tf
4,86	ttF	3,069	tf
4,54	tf	3,050	f
4,41	tf	3,021	mf
4,26	mf	2,986	f
4,175	m	2,967	f
4,165	m	2,950	f
3,848	mF	2,880	mF
3,676	tF	2,879	mF
3,661	F	2,853	tf
3,527	F	2,830	tf
3,501	tF	2,775	f
3,338	m	2,750	m
3,154	tf	2,743	m
3,138	mF	2,698	ttf

As_2O_4.					
d(Å).	i.	h k l.	d(Å).	i.	h k l.
5,542	m	1 1 0	2,3323	tf	1 3 0
4,284	f	2 0 0	2,2457	mf	3 2 0
4,250	ttf	0 1 1	2,2336	mf	2 0 2
3,8064	F	1 1 1	2,1992	mf	0 3 1
3,6905	tF	2 1 0	2,1347	mf	2 1 2
3,6353	F	0 2 0	2,1304	mF	1 3 1
3,3461	f	1 2 0	2,1243	f	0 2 2
3,3148	f	2 0 1	2,1093	tf	2 3 0
3,0169	ttF	2 1 1	2,0542	f	4 1 0
2,8202	mF	1 2 1	1,9821	m	4 0 1
2,773	ttf	2 2 0	1,9565	m	2 3 1
2,656	ttf	3 1 0	1,9124	mF	4 1 1
2,6179	F	0 0 2	1,9031	f	2 2 2
2,4493	f	2 2 1	1,8477	tf	3 3 0
2,3672	m	(3 1 1)	1,845	ttf	4 2 0
		1 1 2	1,7780	f	1 4 0

Le composé B est hydrolysé très rapidement à l'air avec formation de A. Au microscope, les cristaux sont caractérisés par des formes dépourvues de centre de symétrie et une biréfringence très élevée. Une analyse du diagramme X de poudre (tableau II) montre que B cristallise dans le système orthorhombique. Pour les produits ayant la composition stœchiométrique As_2O_4, les paramètres ont les valeurs suivantes :

$$a = 8,566, \quad b = 7,271, \quad c = 5,236\text{ Å} \quad (\text{précision} : \pm 0,002\text{ Å}).$$

La densité mesurée, 4,28, conduit à un nombre de groupements par maille, $Z = 3,93 \simeq 4$. Les extinctions systématiques observées (raies $0kl : k + l$ impair et raies $h0l : h$ impair) indiquent le groupe spatial $P\,nam(D_{2h}^{16})$ ou $P\,na\,2_1(C_{2v}^{9})$; ce dernier est plus probable en raison de la morphologie des cristaux.

Lorsque la composition s'écarte de la stœchiométrie, le paramètre a augmente légèrement tandis que b et c restent inchangés. Ainsi, pour $As_2O_{3,866}$, nous trouvons $a = 8,618$ Å. Les mesures de densité s'accordent avec l'hypothèse de défauts d'oxygène selon la formule As_2O_{4-x}.

4. HYPOTHÈSES SUR LA STRUCTURE DES COMPOSÉS A ET B. — En appliquant les méthodes décrites plus haut au système As_2O_3-P_2O_5-H_2O, nous sommes parvenus à préparer des phosphates $2As_2O_3.P_2O_5.H_2O$ et

$As^{III}P^{V}O_4$ respectivement isotypes des arséniates A et B. Du fait de la tétracoordinence bien connue du phosphore pentavalant vis-à-vis de l'oxygène, la tétracoordinence de As^{V} dans les deux arséniates paraît très vraisemblable.

D'autre part, une étude du composé A par résonance magnétique protonique (3) permet d'exclure la présence d'eau moléculaire. Dans ces conditions, la formule la plus probable qu'on puisse attribuer à A est celle d'un hydrogénoarséniate $(As^{III}O)_2\ HAs^{V}O_4$.

(*) Séance du 24 mars 1969.
(1) A. Joly, *Comptes rendus*, 100, 1885, p. 1221.
(2) L. H. Long et J. F. Sackman, *J. inorg. nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 79-86.
(3) Étude effectuée par Mme C. Dorémieux-Morin (E. N. S. des Mines de Paris).

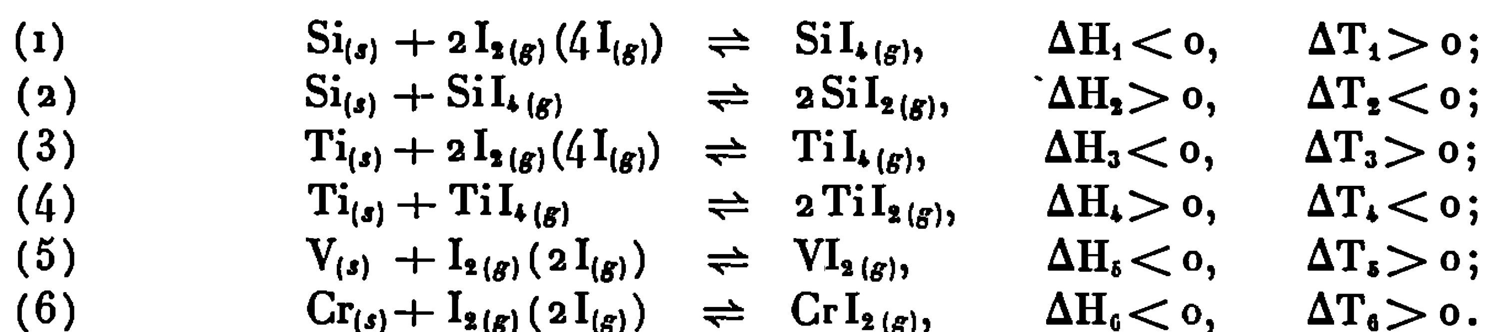
(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles*,
Bâtiment 414,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le transport des siliciures de titane, de vanadium et de chrome, par réaction avec l'iode.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Albrecht, Jacques Ouvrard, Roland Wandji** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les alliages binaires à base de silicium et de l'un quelconque des métaux ci-après : titane, vanadium et chrome, donnent lieu à des réactions chimiques de transport avec l'iode. Ces réactions ont été étudiées en fonction du gradient de température, de la pression initiale d'iode et de l'activité des constituants des alliages.

Le silicium, le titane, le vanadium et le chrome peuvent être transportés à l'état d'iodures gazeux entre deux zones, qui seront appelées source et puits, maintenues respectivement à des températures T_1 et T_2 convenablement choisies [(1), (2)].

Les réactions réversibles responsables de ces transports chimiques sont indiquées ci-dessous; sont également mentionnés le signe de leur enthalpie et celui du gradient $\Delta T = T_2 - T_1$, qui est imposé par le premier :



(1) $Si_{(s)} + 2 I_{2(g)} (4 I_{(g)}) \rightleftharpoons SiI_{4(g)}$, $\Delta H_1 < 0$, $\Delta T_1 > 0$;

(2) $Si_{(s)} + SiI_{4(g)} \rightleftharpoons 2 SiI_{2(g)}$, $\Delta H_2 > 0$, $\Delta T_2 < 0$;

(3) $Ti_{(s)} + 2 I_{2(g)} (4 I_{(g)}) \rightleftharpoons TiI_{4(g)}$, $\Delta H_3 < 0$, $\Delta T_3 > 0$;

(4) $Ti_{(s)} + TiI_{4(g)} \rightleftharpoons 2 TiI_{2(g)}$, $\Delta H_4 > 0$, $\Delta T_4 < 0$;

(5) $V_{(s)} + I_{2(g)} (2 I_{(g)}) \rightleftharpoons VI_{2(g)}$, $\Delta H_5 < 0$, $\Delta T_5 > 0$;

(6) $Cr_{(s)} + I_{2(g)} (2 I_{(g)}) \rightleftharpoons CrI_{2(g)}$, $\Delta H_6 < 0$, $\Delta T_6 > 0$.

Comme toutes ces réactions se produisent à des températures voisines de 1 000°C, il était permis d'espérer que leurs associations pourraient également assurer le transport des siliciures de chacun des trois métaux. Après avoir vérifié cette supposition, nous avons procédé à une étude systématique sur des alliages biphasés.

Tous les essais ont été effectués suivant un mode opératoire déjà décrit (3), dans des ampoules de quartz dont les extrémités constituaient respectivement la source et le puits.

Leurs résultats, réunis sous forme de tableau, confirment d'abord que l'iode donne lieu à des réactions chimiques de transport avec la plupart des alliages des sytèmes binaires considérés, et que ces réactions se produisent à des températures modérées.

Le plus souvent, les produits présentent deux caractéristiques intéressantes; ce sont des siliciures purs jusqu'à ce que les deux phases de l'alliage traité soient totalement séparées; ils se présentent sous forme de monocristaux, dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs millimètres sans précaution opératoire particulière.

Les réactions étudiées sont donc bien adaptées à la préparation des siliciures et leur réalisation ne présente pas de difficulté dans la mesure où les conditions de température et de pression d'iode sont respectées.

TABLEAU.

Essais de transport d'alliages Ti-Si, V-Si *et* Cr-Si.
(Durée : 8 jours.)

Échantillon traité.	Température (°C). T_1 (source).	T_2 (puits).	Pression d'iode (*) P_0(atm).	Produit au puits.	Résidu à la source.
$TiSi_2$-Si	840	920	0,05 à 1	$TiSi_2$	$TiSi_2$-Si
TiSi-$TiSi_2$	800	920	0,1 à 0,5	TiSi	TiSi-$TiSi_2$
			≥ 1	Néant	TiSi-$TiSi_2$
	920	800	≥ 1	$TiSi_2$	TiSi-$TiSi_2$
Ti_5Si_3-TiSi	880	1000	0,1 à 0,5	Ti_5Si_3	Ti_5Si_3-TiSi
VSi_2-Si	900	1000	$\leq 0,1$	Si	VSi_2-Si
			$\geq 0,2$	Néant	VSi_2-Si
	1000	900	$\geq 0,2$	Si	VSi_2-Si
	1010	1050	$\leq 0,2$	Si	VSi_2-Si
			$\geq 0,5$	Néant	VSi_2-Si
	1050	1010	$\geq 0,5$	Si	VSi_2-Si
V_5Si_3-VSi_2	900	1000	0,05 à 2	VSi_2	V_5Si_3-VSi_2
V_3Si-V_5Si_3	900	1000	0,05 à 2	$V_3Si + \overline{VO}$	V_5Si_3
$CrSi_2$-Si	910	1010	$\leq 0,5$	Si	$CrSi_2$-Si
			≥ 1	Néant	$CrSi_2$-Si
	1010	910	≥ 1	Si	$CrSi_2$-Si
CrSi-$CrSi_2$	910	1010	0,1 à 1	$CrSi_2$	CrSi-$CrSi_2$
Cr_5Si_3-CrSi	910	1010	0,1	Cr_5Si_3	Cr_5Si_3-CrSi
			$\geq 0,5$	CrSi	Cr_5Si_3-CrSi
Cr_3Si-Cr_5Si_3	910	1010	0,1	Cr_3Si	Cr_3Si-Cr_5Si_3
Ti-Ti_5Si_3	Réactions avec SiO_2 →			$Ti_5Si_3 + Ti_2O$ ou Ti_2O_3	
V-V_3Si				$V_3Si + \overline{VO}$	
Cr-Cr_3Si				$Cr_3Si + Cr_2O_3$	

(*) La pression initiale d'iode P_0 est définie comme la pression d'iode moléculaire qui règnerait à la température T_1 dans l'ampoule exempte de siliciure.

En ce qui concerne le sens des transports, l'expérience a permis de vérifier les prévisions fondées sur les caractéristiques thermodynamiques des réactions (1) à (6). Il s'est confirmé que le silicium et le titane pouvaient être transférés vers des zones plus ou moins chaudes que la source suivant la pression d'iode, alors que le transport du vanadium et celui du chrome se produisent uniquement sous l'effet d'un gradient de température positif.

Le choix de la pression d'iode est toujours très important; il peut avoir des effets sur la vitesse et le sens du transport, et même sur la composition du produit.

Enfin, il est intéressant d'examiner le comportement des différents alliages en fonction des activités thermodynamiques de leurs constituants.

Les résultats relatifs aux alliages de titane sont assez particuliers; ils témoignent de la grande réactivité de ce métal vis-à-vis de l'iode et de son aptitude au transport dans des gradients de température positifs.

Dans ces conditions, en effet, le titane est toujours transporté préférentiellement au silicium, même si son activité dans l'alliage traité est très faible; c'est le cas, en particulier, dans les alliages $TiSi_2$-Si, et il est remarquable que ce soit alors le silicium, et non pas le disiliciure, qui constitue le résidu à la source.

Par contre, les résultats obtenus avec les alliages de vanadium ou de chrome font nettement ressortir l'influence des activités des deux constituants.

Dans les alliages VSi_2-Si et $CrSi_2$-Si, c'est le silicium qui est le plus réactif et son transport se déroule en fonction du gradient de température et de la pression d'iode, de la même façon que s'il était seul [4].

A partir des alliages V_5Si_3-VSi_2 et CrSi-$CrSi_2$, ce sont encore les phases les plus riches en silicium qui sont obtenues au puits, mais un phénomène inverse se produit lorsque l'activité du métal augmente encore dans l'échantillon placé à la source; cette inversion est particulièrement nette dans les alliages Cr_5Si_3-CrSi dont l'une ou l'autre des deux phases peut être transportée suivant la pression d'iode.

Des difficultés surviennent d'ailleurs quand l'activité du métal est trop grande, les essais étant perturbés par des réactions parasites sur les parois des ampoules; le titane, le vanadium et le chrome réduisent en effet la silice par l'intermédiaire de leurs iodures et il se forme des dépôts constitués d'oxyde et de siliciure métalliques.

Dans une première étape, le but poursuivi a été d'analyser systématiquement les possibilités de transport simultané des constituants de trois systèmes binaires voisins choisis à titre de comparaison. Les mécanismes réactionnels méritent d'être éclaircis et l'étude sera prolongée dans ce sens.

Ce travail est effectué avec l'aide de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) H. SCHÄFER, *Chemical Transport Reactions*, Academic Press, 1964.
(2) R. F. ROLSTEN, *Metal Iodides and Iodide Metals*, J. Wiley and Sons, 1961.
(3) R. WANDJI, Y. DUSAUSOY, J. PROTAS et B. ROQUES, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1587.
(4) H. SCHÄFER et B. MORCHER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 279.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, 54-Nancy, 1er, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination de la distribution d'un spinelle mixte à quatre cations par diffraction des rayons X et des neutrons.* Note (*) de MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode d'étude par diffraction de la distribution de trois espèces métalliques dans le réseau spinelle, utilisant soit deux longueurs d'onde X, soit une longueur d'onde X et les neutrons, a été étendue au cas de quatre espèces métalliques en employant deux longueurs d'onde X et les neutrons, et appliquée au composé $Cu_{2/3}Fe_{2/3}Cr_{2/3}MnO_4$.

De même que l'on peut, en employant deux longueurs d'onde X, proches des discontinuités d'absorption des espèces métalliques, déterminer la distribution de trois espèces dans le réseau spinelle, on pourrait, en principe, déterminer la distribution de N espèces métalliques dans un spinelle, en employant N — 1 longueurs d'onde convenablement choisies. On peut remplacer, et ceci est très avantageux en ce qui concerne la précision finale obtenue sur les facteurs d'inversion et surtout sur le paramètre de l'oxygène, l'un des spectres de rayons X par un spectre de neutrons [1]. Les solutions graphiques préconisées dans les études sur les séries (Mg Cd) Ga_2O_4 [2], (Mg Co) Ga_2O_4 [3], Mg(Ga Mn)O_4 et Mg(Cr Mn)O_4 [4] restent valables et ont été utilisées, concurremment avec un calcul sur ordinateur, pour l'étude d'un ferrite spinelle complexe de cuivre, chrome et manganèse. Dans le cas des neutrons cependant, une solution graphique plus simple est préférable; nous en donnerons un exemple à propos de la localisation du chrome et du manganèse.

Le composé étudié de formule $Cu_{2/3}Fe_{2/3}Cr_{2/3}MnO_4$ ou encore



$$1/3\ CuCr_2O_4 + 1/3\ CuFe_2O_4 + 1/3\ Mn_3O_4$$

a été préparé par la technique usuelle des réactions en phase solide à partir d'un mélange approprié d'oxydes spectroscopiquement purs CuO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_3O_4 ou des composés binaires de base $CuFe_2O_4$, $CuCr_2O_4$, Mn_3O_4. Ce ferrite se décomposant partiellement à 1050°C a été préparé à température plus basse de la façon suivante : préchauffage de 24 h à 850°C, broyage, et recuit à la même température pendant 100 h suivi d'une trempe à l'air.

Nous avons utilisé pour cette étude structurale deux longueurs d'onde X (Co K_α et Fe K_β) et les neutrons.

La radiation Co K_α permet, en effet, d'attribuer un facteur atomique de diffusion pratiquement identique aux trois cations Fe, Cr, Mn et un facteur différent au cuivre. On détermine ainsi le degré d'inversion du cuivre et le paramètre de position x de l'oxygène.

La radiation Fe K_β, en différentiant le fer de l'ensemble CrMn, permet de localiser le fer par la grandeur α, nombre d'atomes de fer par maille dans les sites tétraédriques.

Les mesures d'intensités ont été faites sur un diffractomètre « Seifert » équipé d'un compteur à scintillation dans le cas de Co K_α; dans le cas de Fe K_β, les mesures, plus difficiles, ont nécessité, d'une part l'emploi

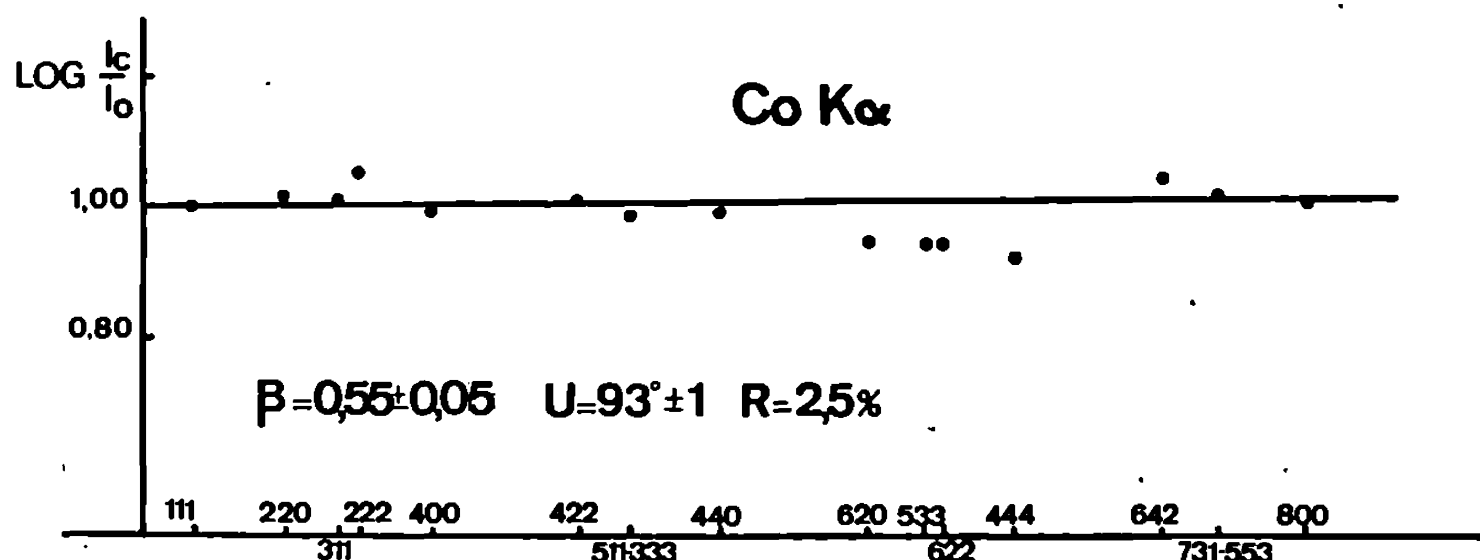


Fig. 1. — Courbe Log I_c/I_o en fonction de $\sin^2\theta$ pour Co K_α.

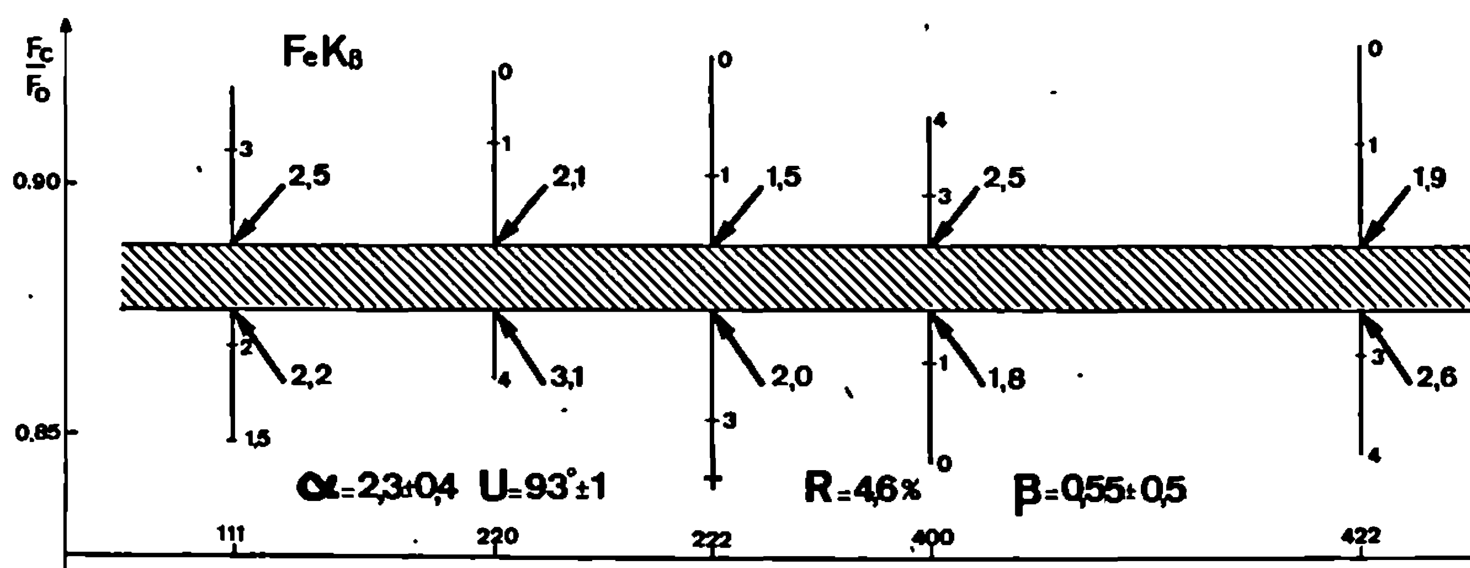


Fig. 2. — Courbe $F_c/F_o(\alpha)$ en fonction de $\sin^2\theta$ pour Fe K_β.

d'un monochromateur placé entre l'échantillon et le compteur et, d'autre part, des comptages point par point; nous nous sommes limités à 35° θ (raie 440).

Les spectres de diffraction de neutrons ont été effectués au Service de Physique du Solide, C. E. N. de Saclay. L'échantillon placé dans un cylindre de vanadium de 8 mm de diamètre a été soumis à un flux de neutrons de longueur d'onde 1,137 Å.

Les spectres de neutrons ont été utilisés pour caractériser le chrome et le manganèse ($b_{Cr} = 0{,}35$, $b_{Mn} = -0{,}37$). γ est le nombre d'atomes de chrome par maille dans les sites tétraédriques.

Le composé étant magnétique, il a été nécessaire de faire deux spectres différents, l'un à champ nul qui donne la somme des composantes nucléaire et magnétique, l'autre à saturation qui fournit la composante nucléaire seule. La géométrie de l'ensemble goniomètre-pièces polaires a limité les mesures aux bas angles (25° θ, raie 511).

LOCALISATION DU CUIVRE ET DU FER PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X. — Un programme de calcul sur ordinateur a été élaboré pour interpréter les résultats obtenus avec Co K_α. Le principe du calcul est basé sur la minimisation du facteur d'accord $R = \sum |F_c - F_o| / \sum |F_o|$, F_c étant le facteur de structure calculé et F_o le facteur de structure observé. Les résultats aboutissent à la courbe Log I_c/I_o (I_c et I_o, intensités calculées et observées) en fonction de $\sin^2\theta$ (*fig.* 1) qui traduit un facteur d'accord R égal à 2,5 % en prenant $\beta = 0{,}55 \pm 0{,}05$ et u (en degrés) $= 2\pi x = 93^\circ \pm 1^\circ$

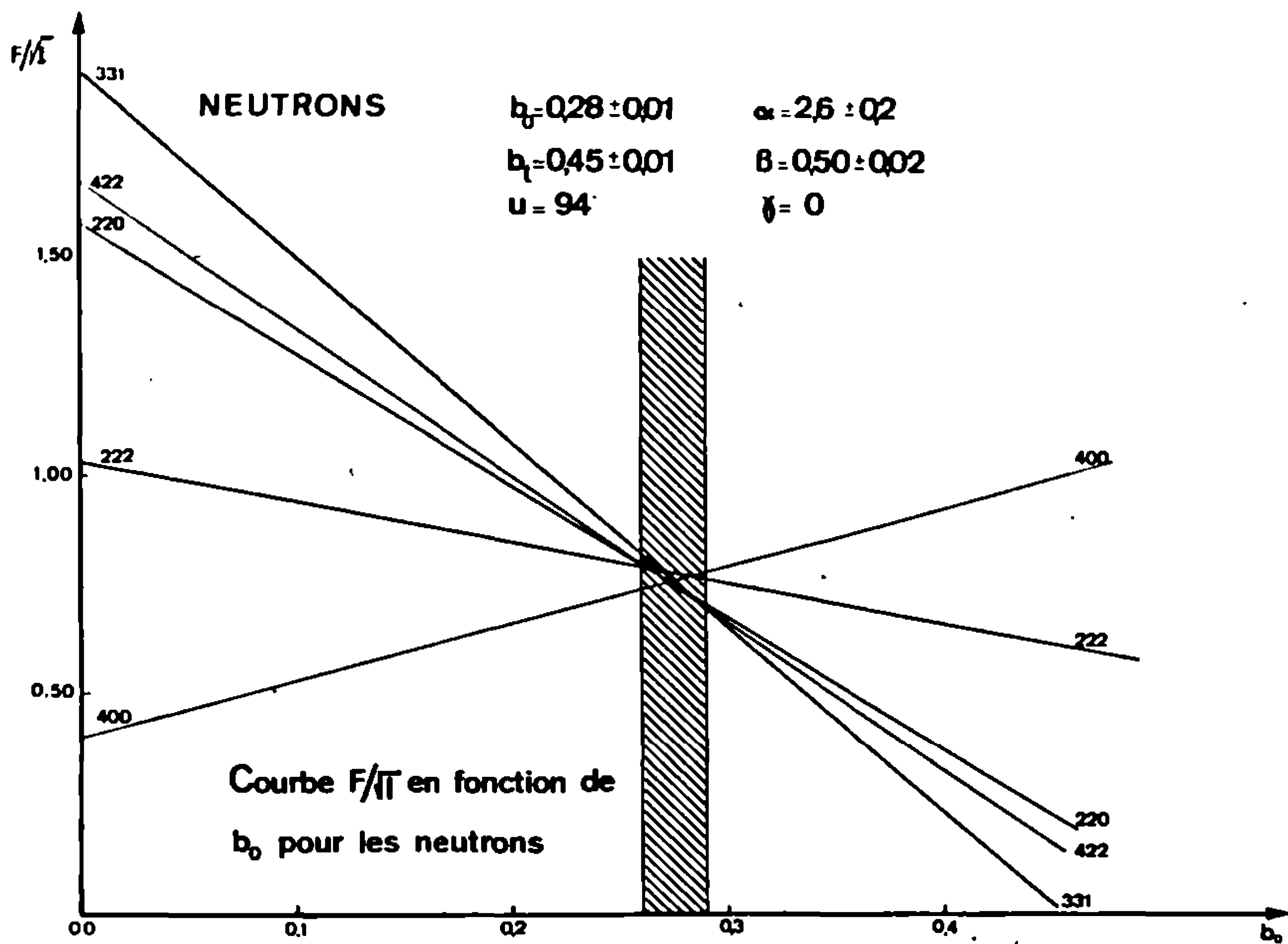


Fig. 3.

La figure 2 — relative au cas de Fe K_β — représente la variation du rapport F_c/F_o pour différentes valeurs de α en fonction de $\sin^2\theta$. Les valeurs optimales sont les suivantes : $\alpha = 2{,}3 \pm 0{,}4$; $\beta = 0{,}55 \pm 0{,}05$; $u = 93^\circ \pm 1^\circ$ avec $R = 4{,}6$ %.

LOCALISATION DU CHROME ET DU MANGANÈSE PAR LA DIFFRACTION DES NEUTRONS. — On peut envisager, pour interpréter les résultats, une méthode identique à celle utilisée pour Fe K_β, γ remplaçant α. Cependant, compte tenu de la constance des amplitudes de diffusion des noyaux avec l'angle θ, il existe une relation linéaire entre les amplitudes de diffusion b_0 et b_t des noyaux occupant respectivement les sites tétraédriques et octaédriques si l'on connaît la formule chimique du composé :

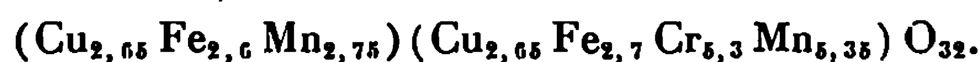
$$2 b_0 + b_t = 2/3\, b_{Cu} + 2/3\, b_{Cr} + 2/3\, b_{Fe} + b_{Mn}.$$

Les facteurs de structure deviennent alors des fonctions de b_0 et du paramètre de l'oxygène uniquement. L'ensemble des droites $F/\sqrt{I}$ en

fonction de b_0 doivent avoir un point commun. La meilleure convergence du faisceau est obtenue pour $b_0 = 0{,}28 \pm 0{,}01$ et $u = 94^{\circ}$, valeurs auxquelles correspondent $\beta = 0{,}50 \pm 0{,}02$; $\alpha = 2{,}6 \pm 0{,}2$; $\gamma = 0$, avec $R = 4{,}1\ \%$ (*fig.* 3).

La précision sur α, β et u est nettement améliorée par l'utilisation des neutrons.

Rapportée à une maille, la distribution métallique du composé est finalement la suivante :


$$(Cu_{2,65}\,Fe_{2,6}\,Mn_{2,75})\,(Cu_{2,65}\,Fe_{2,7}\,Cr_{5,3}\,Mn_{5,35})\,O_{32}.$$

La valeur du facteur d'inversion du cuivre est à rapprocher de celle obtenue par Ohnishi (5) dans l'étude du composé $Cu(Fe, Cr)O_4$: $\beta = 0{,}58 \pm 0{,}05$. Le chrome se trouve en totalité dans les octaèdres, ainsi que l'on pouvait s'y attendre; de ce fait, la localisation du manganèse est plus précise que si l'on était en présence d'un mélange de chrome et de manganèse dans les sites tétraédriques. Le manganèse a d'ailleurs, dans ce mixte, la même distribution que dans Mn_3O_4, ce qui semble normal étant donné la température de préparation [(4), (6)].

La précision des résultats est comparable à celle obtenue sur des spinelles à trois cations, et la méthode doit permettre d'observer les variations de distribution consécutives aux traitements thermiques.

Une étude magnétique du composé, permettant entre autres de vérifier nos résultats obtenus en diffraction, est en cours au laboratoire.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) M. Grenot et M. Huber, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5124.
(2) M. Huber, *J. Chim. Phys.*, 57, n° 3202, 1960, p. 227.
(3) N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2872.
(4) M. Grenot et M. Huber, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3074.
(5) M. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 35.
(6) Sanjana, Biswas et Sinha, *J. Sci. Ind. Res.*, 19 B, 1960, p. 415.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés acétyléniques α-sulfoniques et première synthèse de dérivés acétyléniques α-sulfoniques α'-siliciés.* Note (*) de MM. **Raymond Calas** et **Paul Bourgeois**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Peu de dérivés α-sulfoniques des alcynes sont connus. Les auteurs ont synthétisé le phénylacétylènesulfonate et le chloro-3-propynesulfonate de trialcoylsilyle à partir des acétyléniques α-siliciés correspondants.
En utilisant des dérivés bis-trialcoylsiliciés de l'acétylène, ils préparent des trialcoylsilylacétylènesulfonates siliciés. Par hydrolyse de ces derniers, il a été possible d'isoler les acides sulfoniques siliciés correspondants qui n'avaient jamais été signalés.

L'étude des composés acétyléniques α-sulfoniques a donné lieu jusqu'ici à peu de travaux. Dombrovsky et Prilutsky ([1]) ont obtenu les sels métalliques (Ba, K) des acides acétylènesulfonique et hexyne-1-sulfonique par action du « dioxanne, SO_3 » sur les acétyléniques correspondants. Gladshtein et Soborovskii ([2]) signalent la formation du chlorure de chloracétylènesulfonyle par action du magnésien de l'acétylène sur le chlorure de sulfuryle; enfin, l'acide N-diéthylamino-3-propyne-1-sulfonique a été décrit dans un brevet ([3]).

Nous avons synthétisé quelques esters siliciés d'acides acétyléniques α-sulfoniques par insertion du groupement SO_3 du chlorosulfonate de triméthylsilyle (I) entre les atomes de carbone et de silicium des alcynes α-siliciés.

L'équation de la réaction est la suivante :



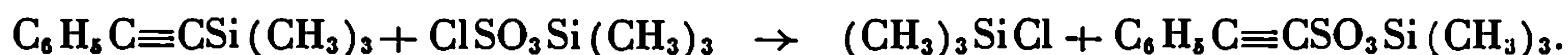
$$\Sigma C{\equiv}CSiR_3 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3SiCl + \Sigma C{\equiv}CSO_3SiR_3.$$

Des réactions d'insertion de SO_3 par ce procédé nous avaient permis de préparer les arylsulfonates, vinylsulfonates et alcoylsulfonates de trialcoylsilyle ([4]).

1. Synthèse d'esters siliciés d'acides acétyléniques α-sulfoniques. — A. Ces composés sont obtenus avec des rendements intéressants lorsqu'on utilise des alcynes siliciés du type $\Sigma C{\equiv}CSiR_3$ dans lesquels $\Sigma = C_6H_5$ ou $ClCH_2$.

Ainsi (I) réagit sur le phényléthynyltriméthylsilane pour donner le phénylacétylènesulfonate de triméthylsilyle (II) (Rdt 55 %).

L'équation de la réaction est la suivante :



$$C_6H_5C{\equiv}CSi(CH_3)_3 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3SiCl + C_6H_5C{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3.$$

$É_2$ 160-162°; n_D^{20} 1,5182; d_4^{20} 1,225.

$C_{11}H_{14}O_3SSi$: calculé %, C 51,96; H 5,51; S 12,59; trouvé %, C 51,10; H 5,41; S 12,65.

La structure a été déterminée par ses caractéristiques physiques et chimiques.

Infrarouge : ν(C≡C) : 2195 cm^{-1}; R. M. N. : C_6H_5, $7{,}45.10^{-6}$; $Si(CH_3)_3$, $0{,}5.10^{-6}$.

La masse moléculaire correspond à celle donnée par la spectrométrie de masse.

Par action d'une solution de soude sur (II), nous n'obtenons pas le phénylacétylènesulfonate de sodium mais le benzoylméthanesulfonate de sodium : la fonction acétylénique a été hydratée pour donner l'acide sulfonique cétonique. Dombrovsky et coll. [1] obtiennent ce même composé par action du « dioxanne, SO_3 » sur le phénylacétylène.

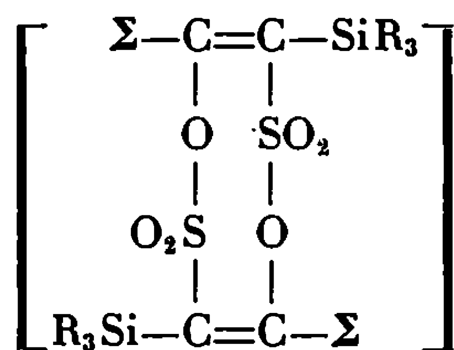
(I) réagit dans les mêmes conditions que précédemment avec le chloro-3-propynyl-1-triméthylsilane pour donner le chloro-3-propyne-1-sulfonate de triméthylsilyle : $ClCH_2C{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3$ (Rdt 55 %).

$É_2$ 111-113°; n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 1,200.

$C_6H_{11}ClO_3SSi$: calculé %, C 31,78; H 4,85; S 14,13; Cl 15,67; trouvé %, C 31,25; H 4,91; S 14,11; Cl 15,20.

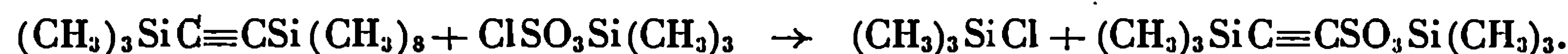
Infrarouge : ν(C≡C) : 2 228 cm^{-1}; R. M. N. : CH_2, $4{,}27.10^{-6}$; $Si(CH_3)_3$, $0{,}48.10^{-6}$.

B. Dans les cas où Σ est un groupement alcoyle, nous n'obtenons pas les esters sulfoniques précédents mais des composés éthyléniques siliciés et sulfoniques bien cristallisés, de structure vraisemblablement cyclique, dont la formule, d'après les caractéristiques physiques et chimiques, paraît être la suivante :



Ils seront décrits ultérieurement d'une manière plus approfondie.

2. Synthèses d'esters siliciés d'acides acétyléniques α-sulfoniques α'-siliciés. — Le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit à température ambiante sur les bis-(trialcoylsilyl) acétylènes. Avec le bis-(triméthylsilyl) acétylène, nous obtenons le triméthylsilylacétylènesulfonate de triméthylsilyle (Rdt 80 %).



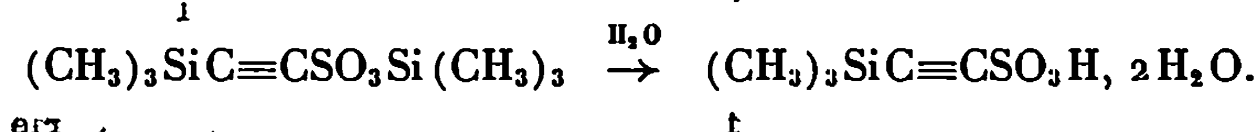
$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSi(CH_3)_3 + ClSO_3Si(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3SiCl + (CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3.$$

$É_1$ 105°; n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 1,015.

$C_8H_{18}O_3SSi_2$: calculé %, C 38,40; H 7,20; S 12,80; Si 22,40; trouvé %, C 38,30; H 7,21; S 12,97; Si 22,97.

Infrarouge : ν(C≡C) : 2142 cm^{-1}; R. M. N. : $Si(CH_3)_3$, $0{,}3.10^{-6}$ et $0{,}42.10^{-6}$.

Par hydrolyse de l'ester silicié précédent, nous obtenons l'acide triméthylsilicié sulfonique correspondant :



$$(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3Si(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3H,\ 2H_2O.$$

F 102°; I. A. : calculé, 261; trouvé, 253.

$C_5H_{14}O_5SSi$: calculé %, C 28,04; H 6,54; S 14,95; Si 13,08; trouvé %, C 28,19; H 6,59; S 15,32; Si 13,04.

Nous vérifions que l'hydrolyse a respecté le groupe $[(CH_3)_3SiC{\equiv}CSO_3]$ en revenant, à partir de l'acide, à l'ester silicié de départ au moyen d'un agent de silylation tel que le phényltriméthylsilane.

Avec le bis-(triéthylsilyl) acétylène, nous synthétisons le triéthylsilylacétylènesulfonate de triéthylsilyle (Rdt 65 %) :



$$(C_2H_5)_3SiC{\equiv}CSO_3Si(C_2H_5)_3.$$

$É_2$ 150-152°; n_D^{20} 1,4682; d_4^{20} 0,994.

$C_{14}H_{30}O_3SSi_2$: calculé %, C 50,29; H 8,98; S 9,58; Si 16,76; trouvé %, C 50,10; H 8,96; S 9,50; Si 16,82.

Infrarouge : $\nu(C{\equiv}C)$: 2140 cm^{-1}; R. M. N. : $Si(C_2H_5)_3$, massif à 1.10^{-6}.

Par hydrolyse, nous isolons l'acide acétylénique sulfonique $(C_2H_5)_3SiC{\equiv}CSO_3H$, $2H_2O$, F 63-64°. I. A. : calculé, 218; trouvé, 216.

En conclusion, il est possible de sulfoner certains dérivés acétyléniques siliciés de la même façon que les aryltrialcoylsilanes, les vinyltrialcoylsilanes et les tétraalcoylsilanes. Notre méthode paraît donc très générale.

Dans le cas des dérivés disiliciés de l'acétylène, nous synthétisons des esters sulfoniques siliciés, hydrolysés en acides acétylène α-sulfoniques α'-trialcoylsiliciés qui n'avaient jamais été préparés.

Nous montrerons ultérieurement que les facteurs électronique et stérique permettent d'interpréter les réactions que nous avons décrites.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) A. V. Dombrovsky et G. M. Prilutsky, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 25, 1955, p. 1887.

(2) B. M. Gladshtein et L. S. Soborovskii, *Zhur. Obshch. Khim*, 30, 1960, p. 1574,

(3) H. M. Heiling et H. Hoffmann, Ger. n° 1.235.101, 1967; *C. A.*, 67, 1967, p. 28 et 776.

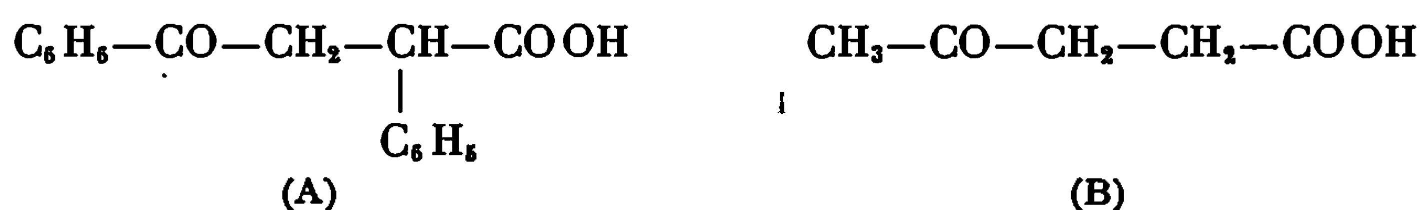
(4) R. Calas, P. Bourgeois et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 243.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques dérivés de l'acide indol-3 acétique*. Note (*) de MM. **Albert Lespagnol**, **Charles Lespagnol** et **Jean-Pierre Henichart**, présentée par M. Jean Roche.

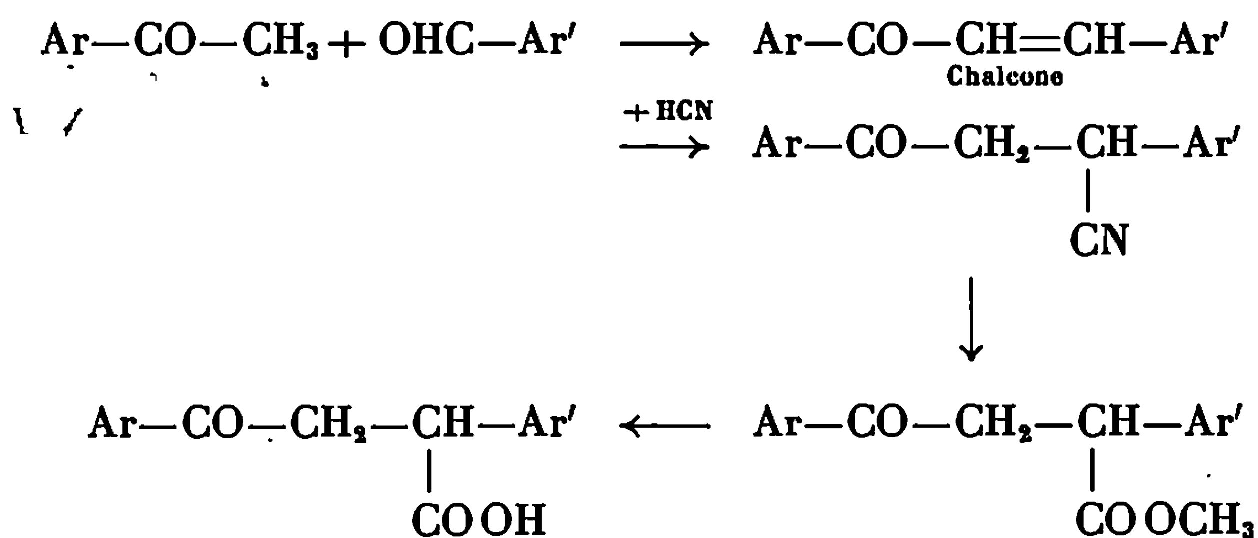
Préparation d'indoles à partir des dérivés plus ou moins substitués de l'acide α-phényl β-benzoyl propionique.

L'introduction en thérapeutique de nouveaux dérivés de l'indole, accentuant l'intérêt de réalisations plus anciennes en relation avec cet hétérocycle, nous a amenés à tirer parti d'acides cétoniques préparés à d'autres fins [(1), (2)] pour les transformer en dérivés indoliques. Nous disposions, en effet, d'une notable quantité d'acide α-phényl β-benzoyl propionique (A), préparé suivant le mode opératoire décrit dans la littérature (1). Ce composé présentant une structure apparentée à celle de l'acide lévulique (B), nous avons étudié son comportement comparativement à celui de ce dernier acide et plus spécialement vers des dérivés de l'indole,



Nous décrivons ici l'action de phénylhydrazines sur l'α-phényl β-benzoyl propionate de méthyle et de certains de ses dérivés de substitution et le passage des phénylhydrazones à des dérivés indoliques.

Partie expérimentale. — 1. Préparation des acides. — La méthode générale est rappelée ci-dessous :



Le nitrile est préparé par action de la cyanhydrine de l'acétone en solution méthanolique et en présence de carbonate de sodium à 10 % (3).

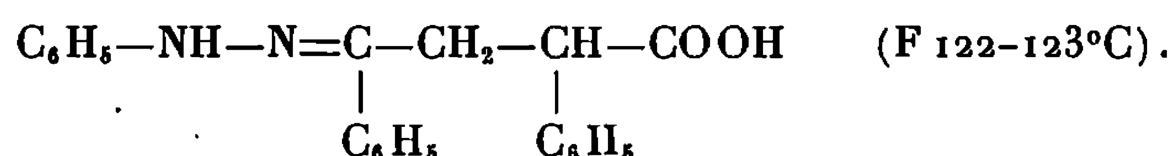
Le nitrile est transformé en ester par l'intermédiaire du chlorhydrate d'iminoester [4].

Points de fusion.

	$Ar = C_6H_5$, $Ar' = C_6H_5$.	$Ar = C_6H_5$, $Ar' = C_6H_4—OCH_3$.	$Ar = C_6H_4—OCH_3$, $Ar' = C_6H_4—OCH_3$.
Ar—CO—CH_2—CH(CN)—Ar'	126°	118°	119°
Ar—CO—CH_2—CH($COOCH_3$)—Ar'	104	106	96
Ar—CO—CH_2—CH(COOH)—Ar'	153	160	170

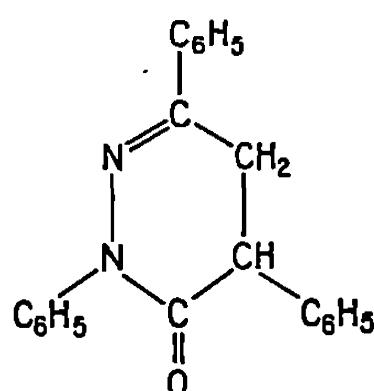
2. Action des phénylhydrazines avec les acides γ-cétoniques et leurs esters. — Nous prendrons comme type de description la condensation de la phénylhydrazine avec l'α-phényl β-benzoyl propionate de méthyle.

1° *Phénylhydrazones et triphénylpyridazinones.* — Quand on agite à froid pendant 12 h un mélange d'acide γ-cétonique en solution dans l'acide acétique et d'une phénylhydrazine [5] en proportions équimoléculaires, il se forme un précipité de la phénylhydrazone correspondante :



Il en est de même avec l'ester de l'acide cétonique.

— Quand on chauffe au bain d'huile, le mélange en quantités équimoléculaires d'ester et de phénylhydrazine à 180°C, en maintenant cette température pendant une heure sans solvant, il y a cyclisation de la phénylhydrazone en triphénylpyridazinone :



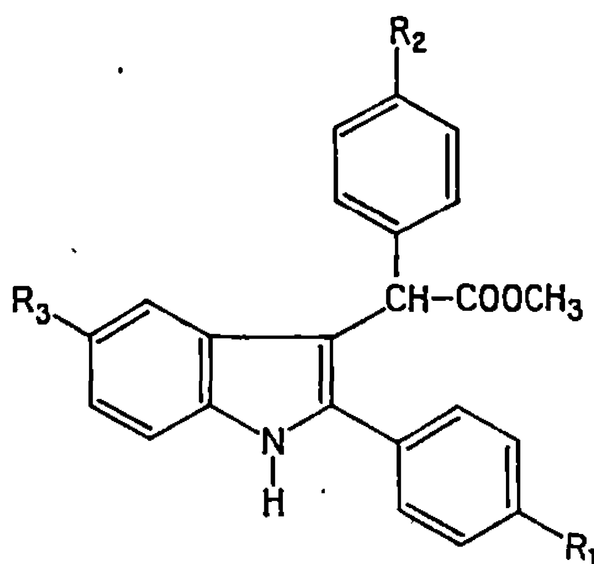
Analyse.

	C.	H.	N.	O.
Calculé %	80,98	5,52	8,59	4,90
Trouvé %	79,84	5,52	8,85	5,33

2° *Passage aux indoles par le procédé de Fischer.* — Cette réaction consiste à cycliser des phénylhydrazones d'aldéhydes ou de cétones en présence de chlorure de zinc pour obtenir des dérivés indoliques avec élimination d'ammoniaque.

[D'autres agents de condensation ont été proposés tels que par exemple, les acides chlorhydrique (6) et sulfurique.]

MODE OPÉRATOIRE. — Nous avons généralement mis en œuvre 1/200 mole de phénylhydrazine et la quantité équimoléculaire des esters phénylbenzoyl-propioniques en présence de 13,5 g de chlorure de zinc. Le chauffage est maintenu vers 190° pendant 30 mn. Pour purifier le produit, on le dissout dans l'éther après l'avoir broyé et on élimine le chlorhydrate de phénylhydrazine et le chlorure de zinc par de l'eau acidulée. On sépare la couche éthérée et l'on concentre cette solution. On précipite le produit par addition progressive d'éther de pétrole et on le recristallise dans l'alcool.



			C.	H.	N.	O.	Cl.
$R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = H$	162°C	Calculé %.........	80,94	5,57	4,11	9,38	–
		Trouvé %.........	81,17	5,48	4,15	9,34	–
$R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = Cl$	156°C	Calculé %.........	73,50	4,79	3,73	8,52	9,45
		Trouvé %.........	73,50	4,97	3,88	8,68	9,24
$R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = H$	184°C	Calculé %.........	77,62	5,67	3,77	12,93	–
		Trouvé %.........	75,85	5,68	3,78	12,91	–
$R_1 = OCH_3$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = Cl$	176°C	Calculé %.........	74,81	5,74	3,49	15,96	–
		Trouvé %.........	74,01	5,72	3,61	15,68	–

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) A. LESPAGNOL, J.-P. HENICHART et J.-C. CAZIN, *Bull. Soc. Pharm. Lille*, n° 1, 1968.

(2) A. LESPAGNOL, J.-P. HENICHART et J.-C. et M. CAZIN, *Bull. Soc. Pharm. Lille*, n° 2, 1968.

(3) BETTS et DAVEY, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4193.

(4) W. DAVEY et D. J. TIVEY, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1230.

(5) *N. B.* : Phénylhydrazine et *p*-chlorophénylhydrazine.

(6) SHAW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4319.

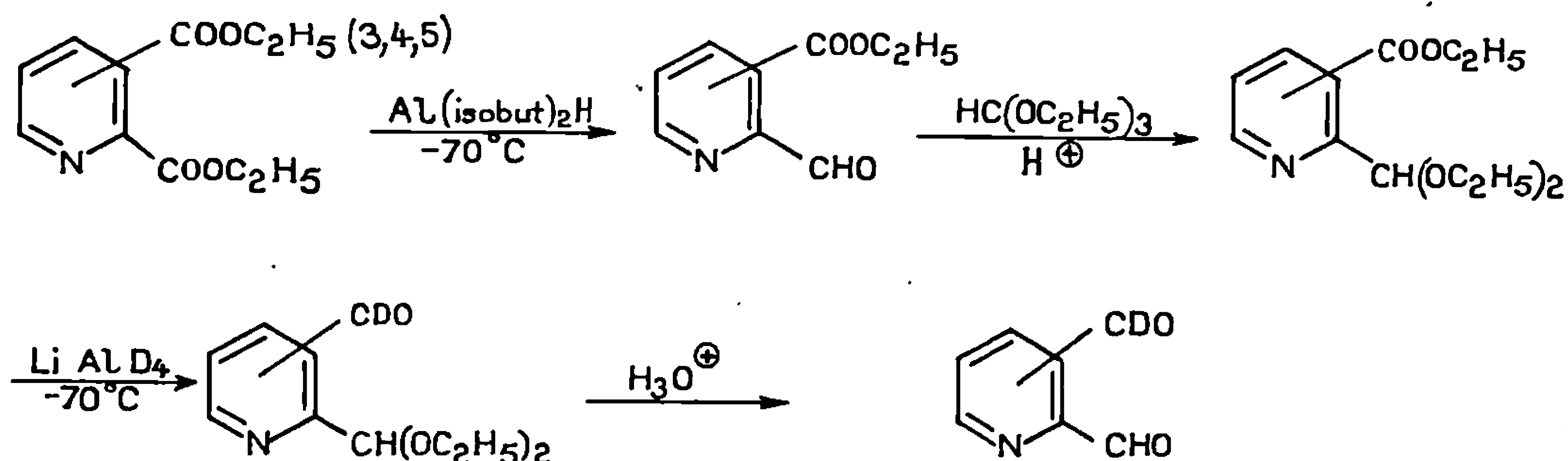
(*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
Faculté de Médecine
et de Pharmacie,
1, *place de Verdun,* 59-*Lille, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de formyl-deutérioformyl-pyridines, de leurs N-oxydes et de la deutério-5 pyrido [2.3-d] pyridazine*. Note (*) de MM. **Guy Quéguiner, Michel Alas** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Les formyl-deutérioformyl-pyridines sont synthétisées par réduction des diéthoxy-méthyl-pyridines carboxylates d'éthyle à l'aide de deutériure d'aluminium et de lithium. Les produits deutériés obtenus permettent d'interpréter les spectres de R. M. N. des diformylpyridines et des diformylpyridines N-oxydes.

1. PRÉPARATION DES FORMYL-DEUTÉRIOFORMYL-PYRIDINES. — Les formyl-2 pyridines carboxylates d'éthyle-*n* ($n = 3, 4, 5$) que nous avions préparées [1] par réduction sélective à basse température des pyridines dicarboxylates d'éthyle-2, *n* sont acétalysées par le mélange orthoformiate d'éthyle, acide chlorhydrique, éthanol, afin d'éviter au cours des réactions ultérieures la réduction de la fonction aldéhyde.

Les diéthoxy-méthyl-2 pyridines carboxylates d'éthyle-*n* ainsi obtenues sont réduites à — 70°C par le deutériure d'aluminium et de lithium en diéthoxy-méthyl-2 deutérioformyl-*n* pyridines qui sont enfin hydrolysées en milieu chlorhydrique aqueux en formyl-2 deutérioformyl-*n* pyridines.



a. Formyl-2 deutérioformyl-3 pyridine. — A partir de la formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-3 nous isolons successivement :

— la diéthoxyméthyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-3. Liquide n_D^{21} 1,485.

Analyse : $C_{13}H_{19}NO_4$, calculé %, C 61,66; H 7,5; N 5,54; trouvé %, C 62,0; H 7,2; N 5,9.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,9.10^{-6}; H_4 8,2; H_5 7,45; H(CH) 6,3; H(CH_2 ester) 4,42; H(CH_2 acétal) 3,65; H(CH_3 ester) 1,4; H(CH_3 acétal) 1,23;

— la deutérioformyl-3 diéthoxy-méthyl-2 pyridine. n_D^{24} 1,490.

Analyse : $C_{11}H_{14}DNO_3$, calculé %, C 62,86; H 7,60; trouvé %, C 63,0; H 7,7.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,7.10^{-6}; H_4 8,3; H_3 7,4; H(CH) 5,62; $H(CH_2)$ 3,72; $H(CH_3)$ 1,2;

— la formyl-2 deutérioformyl-3 pyridine. F 52°C.

Analyse : $C_7H_4DNO_2$, calculé %, C 61,76; H 4,41; N 10,29; trouvé %, C 61,4; H 4,4; N 10,1.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H (CHO) 10,2.10^{-6}; H_6 8,9; H_4 8,3; H_5 7,6.

b. Formyl-2 deutérioformyl-4 pyridine. — La formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-4 est acétalisée en diéthoxyméthyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-4 : liquide incolore, n_D^{24} 1,480.

Analyse : $C_{13}H_{19}NO_4$, calculé %, C 61,66; H 7,50; N 5,54; trouvé %, C 61,3; H 7,5; N 5,11.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,8.10^{-6}; H_3 8,19; H_5 7,84, H(CH), 5,57; H(CH_2 ester) 4,45; H(CH_2 acétal) 3,7; H(CH_3 ester) 1,41; H(CH_3 acétal) 1,26.

Le produit est réduit en diéthoxyméthyl-2 deutérioformyl-4 pyridine. n_D^{20} 1,501.

Analyse : $C_{11}H_{14}DNO_3$, calculé %, C 62,86; H 7,60; N 6,67; trouvé %, C 63,0; H 7,2; N 7,0.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,82.10^{-6}, H_3 7,98; H_5 7,64; H(CH) 5,54; $H(CH_2)$ 3,68; $H(CH_3)$ 1,25.

Par hydrolyse acide on obtient la formyl-2 deutérioformyl-4. F 70°C.

Analyse : $C_7H_4DNO_2$, calculé %, C 61,76; H 4,41; N 10,29; trouvé %, C 61,4; H 4,0; N 10,4.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H(CHO) 10,16.10^{-6}; H_6 9,07; H_3 8,36; H_5 7,97.

c. Formyl-2 deutérioformyl-5 pyridine. — La formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5 s'acétalise en diéthoxyméthyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5 : liquide n_D^{22} 1,488.

Analyse : $C_{13}H_{19}NO_4$, calculé %, C 61,66; H 7,50; N 5,54; trouvé %, C 61,8; H 7,3; N 5,8.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 9,25.10^{-6}; H_4 8,38; H_3 7,73; H(CH) 5,55; H(CH_2 ester) 4,44; H(CH_2 acétal) 3,70; H(CH_3 ester) 1,40; H(CH_3 acétal) 1,23.

La réduction de ce composé par $LiAlD_4$ conduit à la diéthoxyméthyl-2 deutérioformyl-5 pyridine. n_D^{24} 1,493.

Analyse : $C_{11}H_{14}DNO_3$, calculé %, C 62,86; H 7,6; trouvé %, C 62,7; H 7,6.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 9,04.10^{-6}; H_4 8,2; H_5 7,78; H(CH) 5,52; $H(CH_2)$ 3,68; $H(CH_3)$ 1,22.

Enfin ce dernier composé est hydrolysé en formyl-2 deutérioformyl-5 pyridine. F 65°C.

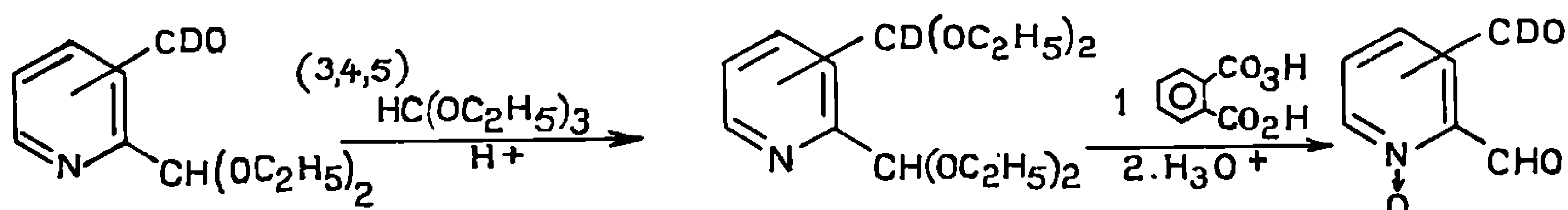
Analyse : $C_7H_4DNO_2$, calculé %, C 61,76; H 4,41; N 10,29; trouvé %, C 61,5; H 4,1; N 10,3.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H(CHO) 10,16.10^{-6}; H_6 9,26; H_4 8,38; H_3 8,1.

2. Préparation des formyl-deutérioformylpyridines N-oxydes. — De manière à protéger de l'oxydation les diéthoxy-méthyl-deutérioformyl pyridines, on les acétalise par le mélange orthoformiate d'éthyle, éthanol, acide chlorhydrique.

Les acétals obtenus sont alors peroxydés par l'acide monoperphtalique à 0°C.

Après décomposition de l'excès d'acide monoperphtalique et hydrolyse acide du mélange réactionnel, on isole les formyl-deutérioformyl-pyridines N-oxydes :



a. Diéthoxy-méthyl-2 diéthoxy-deutériométhyl-3 pyridine. n_D^{25} 1,473.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,5.10^{-6}; H_4 8,0; H_5 7,25; H(CH) 5,6.

Formyl-2 deutérioformyl-3 pyridine N-oxyde. F 128°C. R. M. N. (DMSO deutérié, δ/DMSO) : H(CHO) 7,88.10^{-6}; H_6 6,1; H_4H_5 5,21.

b. Diéthoxyméthyl-2 diéthoxy-deutériométhyl-4 pyridine. n_D^{24} 1,467.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,65.10^{-6}; H_3 7,7; H_5 7,38; H(CH) 5,5; H(CH_2) 3,59; H(CH_3) 1,23.

Formyl-2 deutérioformyl-4 pyridine N-oxyde. Solide blanc. F 148°C.

R. M. N. (DMSO deutérié, δ/DMSO) : H(CHO) 7,83.10^{-6}; H_6 6,03; H_3 5,76; H_5 5,58.

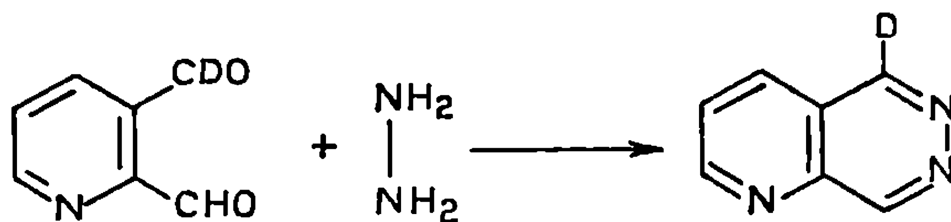
c. Diéthoxy-méthyl-2 diéthoxy-deutériométhyl-5 pyridine. $É_3$ 130°C.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,69.10^{-6}; H_4 7,87; H_3 7,6; H(CH) 5,5; H(CH_2) 3,65; H(CH_3) 1,24.

Formyl-2 deutérioformyl-5 pyridine N-oxyde. Solide blanc. F 208°C.

R. M. N. (DMSO deutérié, δ/DMSO) : H(CHO) 7,85.10^{-6}; H_6 6,31; H_3H_4 5,36.

3. Préparation de la deutério-5 pyrido [2.3-*d*] pyridazine et de son N_1-oxyde. — La formyl-2 deutérioformyl-3 pyridine est condensée avec l'hydrazine anhydre.



On isole ainsi la deutério-5 pyrido [2.3-*d*] pyridazine. F 152°C.

Analyse : $C_7H_4DN_3$, calculé %, C 63,64; H 4,60; N 31,90; trouvé %, C 63,7; H 4,0; N 32,6.

R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_8 9,63.10^{-6}; H_2 9,31; H_4 8,40; H_3 7,88.

De même en condensant la formyl-2 deutérioformyl-3 pyridine N-oxyde avec l'hydrazine on obtient la deutério-5 pyrido [2.3-*d*] pyridazine N_1 oxyde. F 216°C.

R. M. N. (DMSO deutérié, δ/DMSO) : H_8 7,57.10⁻⁶ ; H_2 6,41 ; H_3 et H_4 5,53.

4. APPLICATION A L'INTERPRÉTATION DE SPECTRES DE R. M. N. — La comparaison des spectres de R. M. N. des diformyl-2.3; -2.4; -2.5 pyridines [(2), (3)] des diformyl-2.3; -2.4; -2.5 pyridines N-oxydes (4) et de leurs isomères deutériés préparés ci-dessus permet d'attribuer avec certitude, leurs signaux aux protons aldéhydiques.

TABLEAU.

Isomère	-2.3.		-2.4.		-2.5.	
Proton aldéhydique.	2.	3.	2.	4.	2.	5.
Pyridine-(CHO)(CHO)	10,2	10,8	10,15	10,21	10,16	10,28
Pyridine-(CDO)(CHO) (CD Cl_3, δ/TMS)	10,2	–	10,16	–	10,16	–
Pyridine N-oxyde-(CHO)(CHO)	7,83	7,58	7,88	7,56	7,86	7,54
Pyridine N-oxyde-(CDO)(CHO) (DMSO deutérié, δ/DMSO)	7,88	–	7,83	–	7,85	–

Notons que nous avons tracé le spectre du mélange de la diformylpyridine et de son isomère deutérié lorsque les écarts entre signaux aldéhydiques sont faibles, afin d'éliminer les imprécisions de mesure.

On interprète de la même façon les spectres de R. M. N. de la bis (diéthoxy-méthyl)-2.3 pyridine, de la pyrido [2.3-*d*] pyridazine (2) et de la pyrido [2.3-*d*] pyridazine N_1 oxyde (4).

Signalons que la synthèse de ces composés deutériés facilitera l'étude de l'hydratation et de l'hémiacétalisation des diformyl pyridines et de leurs N-oxydes.

(*) Séance du 24 mars 1969.

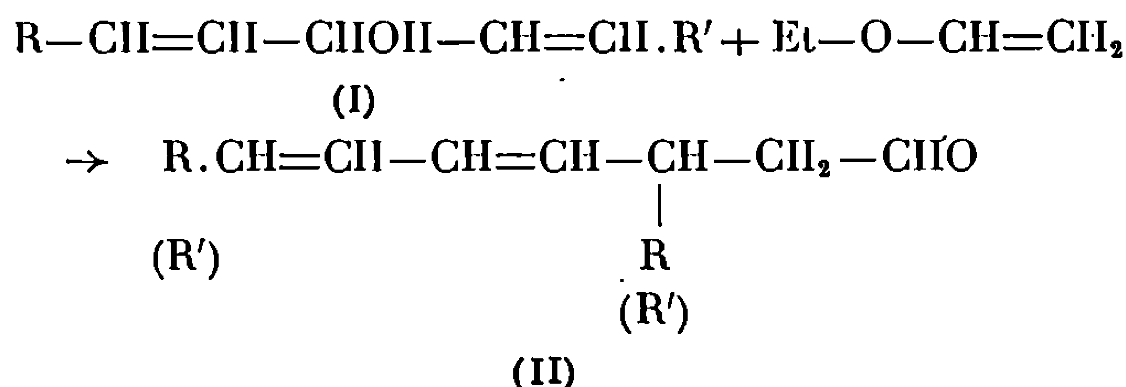
(1) G. QUÉGUINER et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 185.
(2) G. QUÉGUINER et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1335.
(3) G. QUÉGUINER et P. PASTOUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1968, p. 4117.
(4) G. QUÉGUINER, M. ALAS et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 824.

(*Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

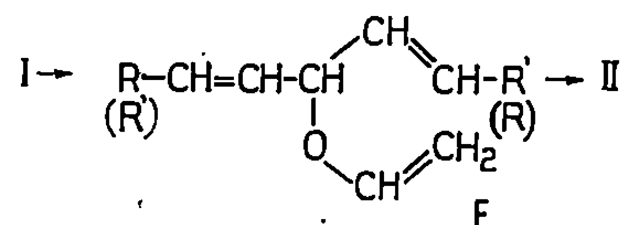
CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des substituants dans les transpositions de Cope-Claisen d'éthers vinyliques β, β'-biéthyléniques. Cas des cycles.* Note (*) de MM. **Serge Bancel** et **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

La vinylation d'ols α, α'-biéthyléniques dont une double liaison appartient à un cycle (en C_5 ou C_6) conduit à des diénals isomères. Leur formation est reliée à la stéréochimie de l'éther vinylique intermédiaire.

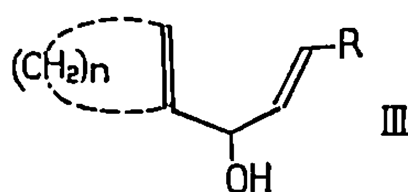
On sait ([1]) que l'action de l'éthoxyéthylène sur les alcools biéthyléniques (I) conduit à des diénals isomères (II), dont le pourcentage dépend de la nature de R et R'.



La réaction met en jeu un éther vinylique E qui se transpose par une sigmatropie (3,3) en diénals isomères (II).



Il nous a paru intéressant d'étudier la participation d'une liaison endocyclique. Nous avons choisi les cycloalcénylpropenols substitués (III) :

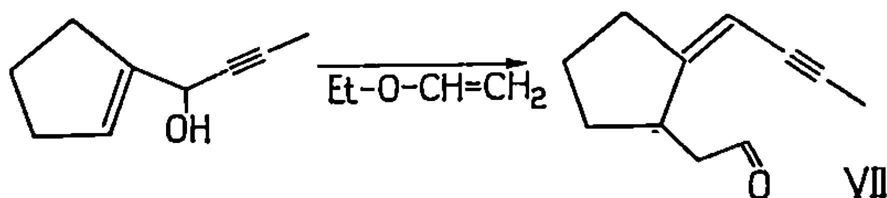


(*a*) R = H, $n = 3$;
(*b*) R = CH_3, $n = 3$;
(*c*) R = H, $n = 4$;
(*d*) R = CH_3, $n = 4$.

Dans tous les cas, on observe une transposition du côté du cycle. Son importance reste faible pour (III *a*) et (III *c*), dont les autres doubles liaisons ne sont pas substituées, mais devient très importante dès que l'on introduit

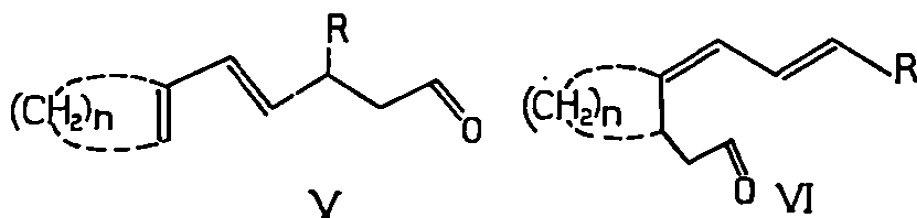
sur cette liaison un méthyle en *trans*. Il est même possible de la favoriser à 100 % si on substitue au groupe propényle un propynyle (résultats non publiés).

L'énynal (VII), unique, obtenu dans le cas du (cyclopentène-1) yl-1 propyne-2 ol provient de la sigmatropie (3,3) intéressant seulement le système éthylénique.



Nous donnons ci-dessous les constantes physiques et les rapports des diénals isomères (V) et (VI) correspondant respectivement aux deux types de transposition des ols (IV) vinylés.

Les rendements en produit transformé sont bons (60 à 70 %) et l'alcool (III) n'ayant pas réagi est récupéré.



DIÉNALS.

ol (IV).	É °C(/mm Hg).	n_D.	$\lambda_{(EtOH)}$.	ε.	(V) %.	(VI) %.	
a........	60–65/$_{0,2}$	1,5139/$_{22}$	247	21 400	89	11	$C_{10}H_{14}O$
b........	58–61/$_{0,01}$	1,5135/$_{22}$	242	15 600	50	50	$C_{11}H_{16}O$
c........	84–89/$_{0,05}$	1,5170/$_{23}$	235	23 400	88	12	$C_{11}H_{16}O$
d........	65/$_{0,005}$	1,5155/$_{23}$	236	24 000	65	35	$C_{12}H_{18}O$

En R. M. N., les structures (V *a*) et (V *c*) présentent comme dans les autres séries ([1]) un singulet élargi pour le proton aldéhydique. On observe aussi une non équivalence des protons du CH_2 en α du C=O pour les diénals (V *b*), (V *d*) et (VI).

L'analyse des diénals (V *d*) et (VI *d*) s'est révélée difficile en chromatographie gazeuse et en R. M. N.

Les phases silicones E, suffisantes pour séparer leurs homologues (V *c*) et (VI *c*) sont inefficaces. En R. M. N., le triplet du proton aldéhydique, centré à $9.58.10^{-6}$, semble unique alors que les deux triplets de (V *b*) et (VI *b*) centrés à 9,61 et $9,71.10^{-6}$ sont très nets.

La dilution dans le benzène sépare mal les deux massifs.

La détermination s'est faite sur le doublet du méthyle R de (V *d*) dont l'intégration donne un défaut de 35 % (à 5 % près) par rapport au proton du CHO. Le méthyle de (VI *d*) se trouve dans le même massif (1,33 à 1,66.10^{-6}) que celui des CH_2 du cycle, non liés à un carbone sp_2.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) P. Cresson et S. Bancel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 409.

(*Laboratoire de Synthèse organique*
de l'École Nationale Supérieure
de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Problèmes de stéréochimie chez les dérivés disubstitués* 1.2 *du ferrocène*. Note (*) de MM. **Claude Moise** et **Jean Tirouflet**, transmise par M. Henri Normant.

Recherches de la configuration relative de divers couples de diastéréoisomères du type $Fc\begin{cases} -CH_2A & (1) \\ -\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(R)R' & (2) \end{cases}$.

Nous avons indiqué récemment la préparation de divers couples de diastéréoisomères du type $Fc\begin{cases} -CH_2A & (1) \\ -\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HOH & (2) \end{cases}$ et étudié la manifestation des phénomènes d'induction asymétrique rencontrés au cours des synthèses utilisées ([1]). La chiralité métallocénique implique des problèmes analogues pour l'accès aux alcools tertiaires correspondants : $Fc\begin{cases} -CH_2A & (1) \\ -COH\ (R)(R') & (2) \end{cases}$.

Si l'on oppose le dérivé lithien 1 (racémique) à l'acétophénone, on obtient un mélange des deux alcools diastéréoisomères 5 et 6. La séparation chromatographique ne peut être réalisée à ce stade mais, après quaternisation du mélange et cristallisation fractionnée, on isole les deux sels quaternaires correspondants : ($C_{22}H_{28}NOFeI$), 7, $F_{déc}$ 205°C et 8, $F_{déc}$ 210°C.

Les pourcentages des deux alcools obtenus sont sensiblement les mêmes et l'absence de stéréospécificité, déjà signalée dans l'addition sur C_6H_5CHO ([1]), est caractéristique d'une réaction d'addition évoluant par l'intermédiaire d'un complexe intermédiaire non *cyclique*.

Pour bénéficier d'une stéréospécificité marquée, on doit utiliser comme précurseurs les deux cétones 2 et 4 qui autorisent la formation de complexes intermédiaires *cycliques*. L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la cétone 2 ([1]) conduit effectivement à un seul aminoalcool 5 ($C_{21}H_{25}NOFe$), F 92°C. L'alcool diastéréoisomère 6, F 78°C, est obtenu parallèlement et sélectivement par action du bromure de phénylmagnésium sur la cétone 4.

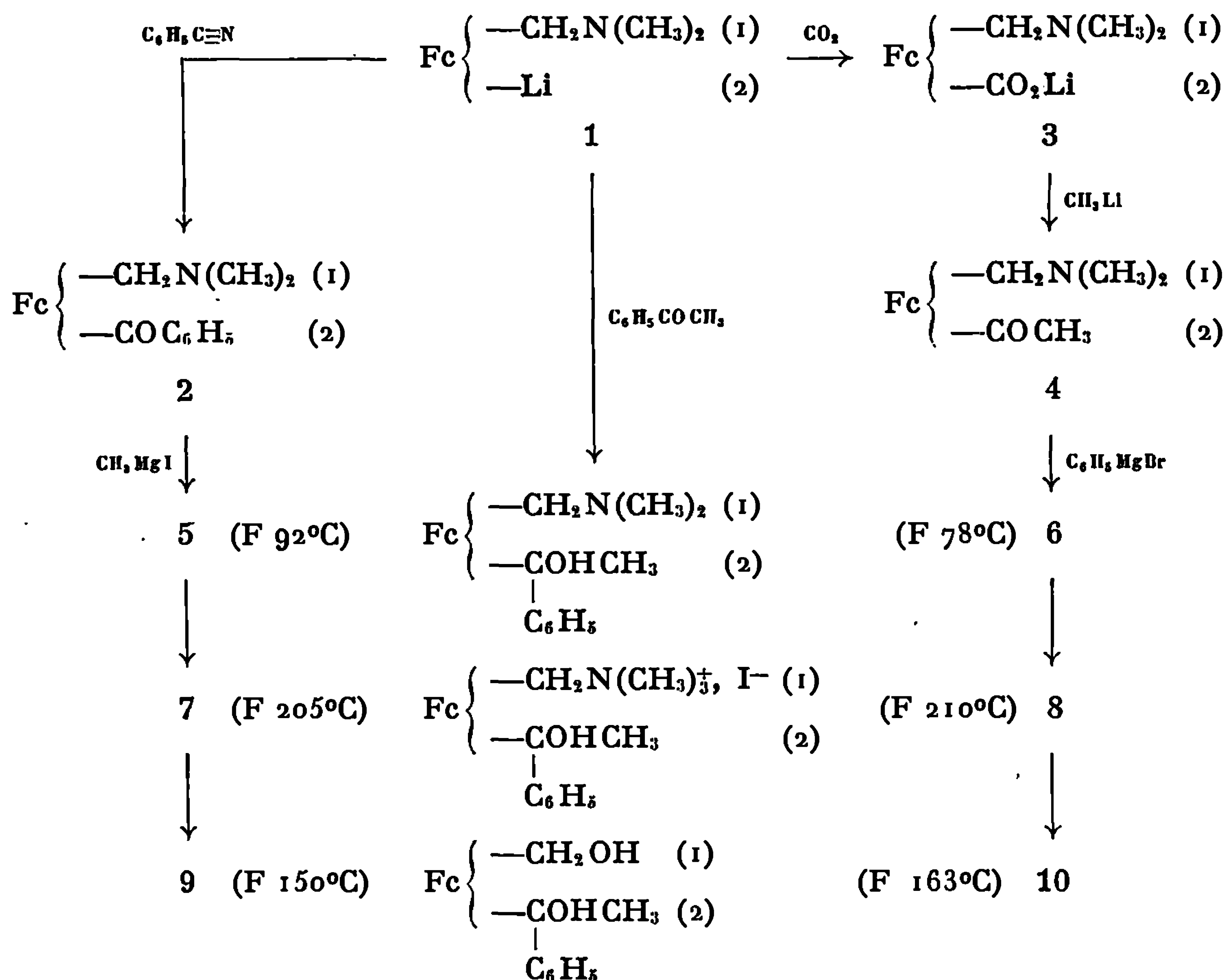
Pour accéder à la cétone 4, nous avons tenté successivement différentes voies :

— l'acétylation directe du N, N-diméthylaminométhyl-ferrocène conduit sélectivement au dérivé 1.1′ et non au dérivé 1.2;

— la condensation directe du lithien 1 sur l'acétonitrile ou sur le N, N-diméthylacétamide donne des rendements très faibles;

— par contre, l'action du méthyllithium sur le sel 3 donne avec des rendements très acceptables une huile rouge instable dont les caractéristiques spectroscopiques correspondent à la cétonc 4 ($C_{15}H_{10}NOFe$).

TABLEAU.



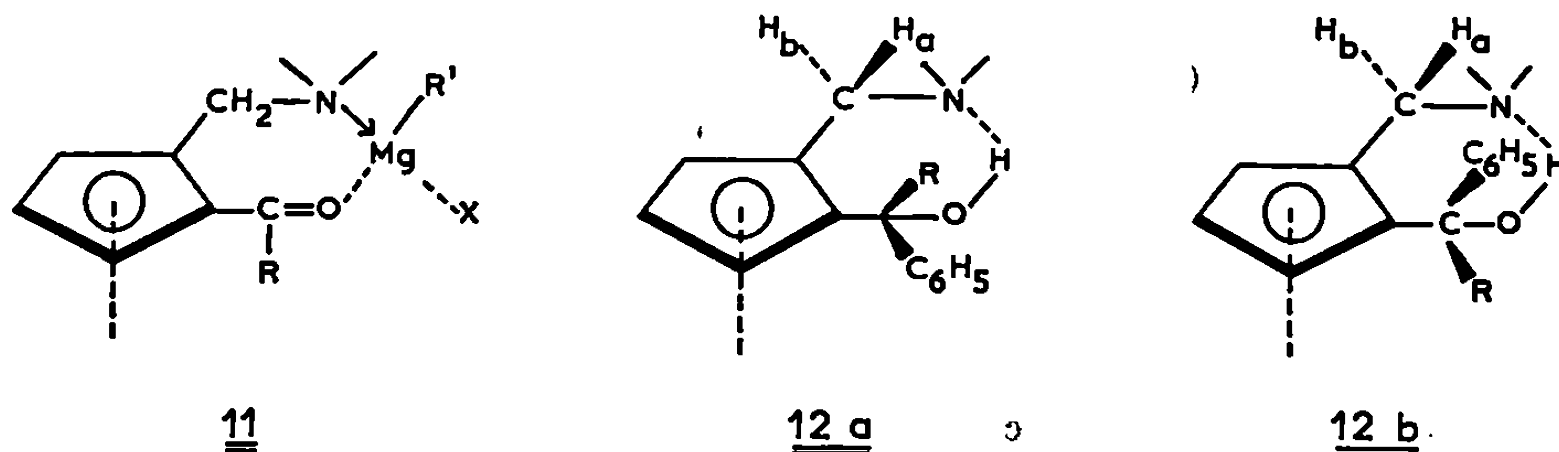
Après quaternisation des deux alcools 5 et 6 en iodures 7 et 8, on arrive finalement aux deux glycols diastéréoisomères : hydroxyméthyl-1 [α-hydroxy α-phényl-éthyl]-2 ferrocènes ($C_{19}H_{20}O_2Fe$), 9, F 150°C et 10, F 163°C.

La configuration relative des deux éléments d'asymétrie apparaissant dans les couples de diastéréoisomères 5/6, 7/8 et 9/10, peut être établie par deux voies différentes.

On peut tout d'abord remarquer que, lors de la synthèse magnésienne, l'addition des groupements alcoyles résulte vraisemblablement d'un glissement *exo* à partir d'un complexe de transition cyclique tel que 11.

D'autre part, une analyse R. M. N. comparée des deux alcools 5 et 6 et de leurs analogues $Fc\begin{cases}-CH_2N(CH_3)_2 & (1)\\ -CHOH(C_6H_5) & (2)\end{cases}$ permet de fixer sans ambiguïté la configuration du centre d'asymétrie carboné relativement au groupe $CH_2N(CH_3)_2$.

En effet, les spectres infrarouges des alcools cités ne présentent pas de bande ν_{OH} caractéristique à l'état solide. Mais on note, en solution dans le tétrachlorure de carbone, une large bande centrée à 3 200 cm^{-1} invariante avec la concentration. Ce comportement, en accord avec certaines données déjà connues [(2), (3)], manifeste la présence d'une forte liaison hydrogène qui « gèle » les deux diastéréoisomères respectivement selon 12 *a* et 12 *b*. La conformation ainsi imposée place les protons (ou les groupes méthyles) portés par le carbone alcoolique, dans des sites nettement différenciés.



En 12 *a* (position *exo*), les protons considérés apparaissent dans une zone où l'anisotropie magnétique globale du squelette ferrocénique doit entraîner un déplacement du signal vers les champs forts [(4), (5)]. On doit observer l'inverse pour 12 *b*. Les données R. M. N. montrent effectivement une différence notable de déplacement chimique pour les protons envisagés, soit entre les deux alcools diastéréoisomères 5 et 6, soit entre les deux alcools secondaires correspondants que nous avons signalés précédemment :

Alcools diastéréoisomères.			$\delta.10^6$ (H ou CH_3).
Fc { $—CH_2N(CH_3)_2$	(1)	(F 100°C)	5,91
Fc { $—CHOH(C_6H_5)$	(2)	(F 117°C)	5,47
Fc { $—CH_2N(CH_3)_2$	(1)	(F 78°C)	1,96
Fc { $—C(CH_3)OH(C_6H_5)$	(2)	(F 92°C)	1,71

Ces caractéristiques permettent d'attribuer la configuration 12 *a* aux alcools, F 117°C (R = H), F 92°C (R = CH_3) et 12 *b* à leurs isomères respectifs, F 100°C (R = H) et F 78°C (R = CH_3).

Cette conclusion est conforme à celle attendue dans l'hypothèse d'une stéréospécificité imposée par le complexe intermédiaire cyclique 11.

Les spectres R. M. N. des structures 12 *a* et 12 *b* décèlent en outre la « non équivalence magnétique » des protons H_a et H_b. La constante de

couplage correspondante est de 13 Hz et la différence de glissement chimique varie, selon les cas, entre 1 et $1,3.10^{-6}$.

(*) Séance du 21 avril 1969.

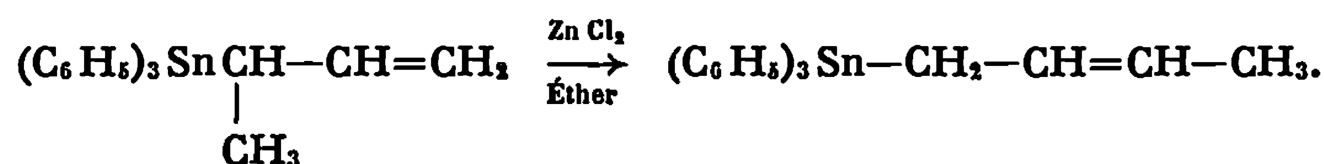
(1) C. Moise et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 414.
(2) D. W. Slocum, B. W. Rockett et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1241.
(3) M. Hadlington, B. W. Rockett et A. Nelhans, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 1436.
(4) K. Yamakawa et M. Hisotome, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2827.
(5) M. Rosenblum et E. W. Abbate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4178.

(*Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation propargyl-allénylique des dérivés propargyliques des éléments de la colonne* IV *b. Mécanisme réactionnel.* Note (*) de MM. **Minh Lequan**, **Georges Guillerm** et **Alain Jean**, présentée par M. Henri Normant.

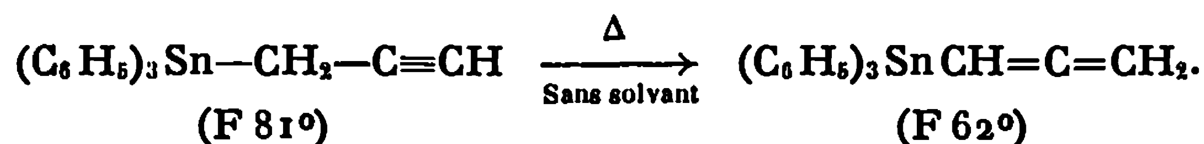
Les dérivés propargyliques de l'étain peuvent s'isomériser en alléniques par chauffage.
Un mécanisme est proposé sur la base des considérations cinétiques, des effets électroniques et stériques. Les solvants donneurs d'électrons provoquent une assistance nucléophile au niveau de l'hétéroatome; les acides de Lewis interviennent sur l'insaturation. Dans les deux cas, se produit une ionisation de la liaison M—CH_2 et recombinaison des entités intermédiaires.

Une étude antérieure a montré que les composés propargyliques de l'étain et du plomb sont susceptibles de s'isomériser par les solvants donneurs d'électrons ([1]) et par les acides de Lewis ([2]). Les composés isologues du silicium et du germanium ne se prêtent pas à cette isomérisation. Elle a été récemment signalée dans le cas des dérivés de l'antimoine ([3]). Ce type de réarrangement se trouve également dans les composés allyliques de l'étain ([4]) :



$$(C_6H_5)_3Sn\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{Éther}]{ZnCl_2} (C_6H_5)_3Sn-CH_2-CH=CH-CH_3.$$

La transposition propargyl-allénylique des composés propargyliques de l'étain peut être également effectuée par chauffage, sur le produit seul ou dissous dans un hydrocarbure, avec retournement de structure de la chaîne insaturée. Aucune réaction secondaire n'a pu être décelée. L'isomérisation est totale et obéit à une cinétique de pseudo premier ordre correspondant à une énergie d'activation ΔE_{exp} de 24 ± 2 kcal et à un facteur entropique $\Delta S^{\ddagger}$ de -20 u. e. ($\log A = 9$).



$$\underset{(F\ 81^\circ)}{(C_6H_5)_3Sn-CH_2-C\equiv CH} \xrightarrow[\text{Sans solvant}]{\Delta} \underset{(F\ 62^\circ)}{(C_6H_5)_3SnCH=C=CH_2}.$$

Température (°C).	$k.10^{-5}\ s^{-1}$ (*).
130	7,7
127	6,0 (**)
114	2,4
105,5	1,5
101,5	0,7

(*) Cinétique suivie en infrarouge.
(**) Cinétique de contrôle par R. M. N.

La réaction doit passer en réalité par un stade bimoléculaire comme le laissent penser les effets de dilution ci-dessous.

Isomérisation de $(C_6H_5)_3SnCH_2—C\equiv CH$
pendant 4 h *à* 130° *dans la décaline.*

Concentration (mg/cm³)	% isomérisation.
sans solvant	66
200	57
100	23
50	7,8
25	5,3

Une addition d'iodotriphénylétain (5-20 %) augmente légèrement la vitesse de transformation.

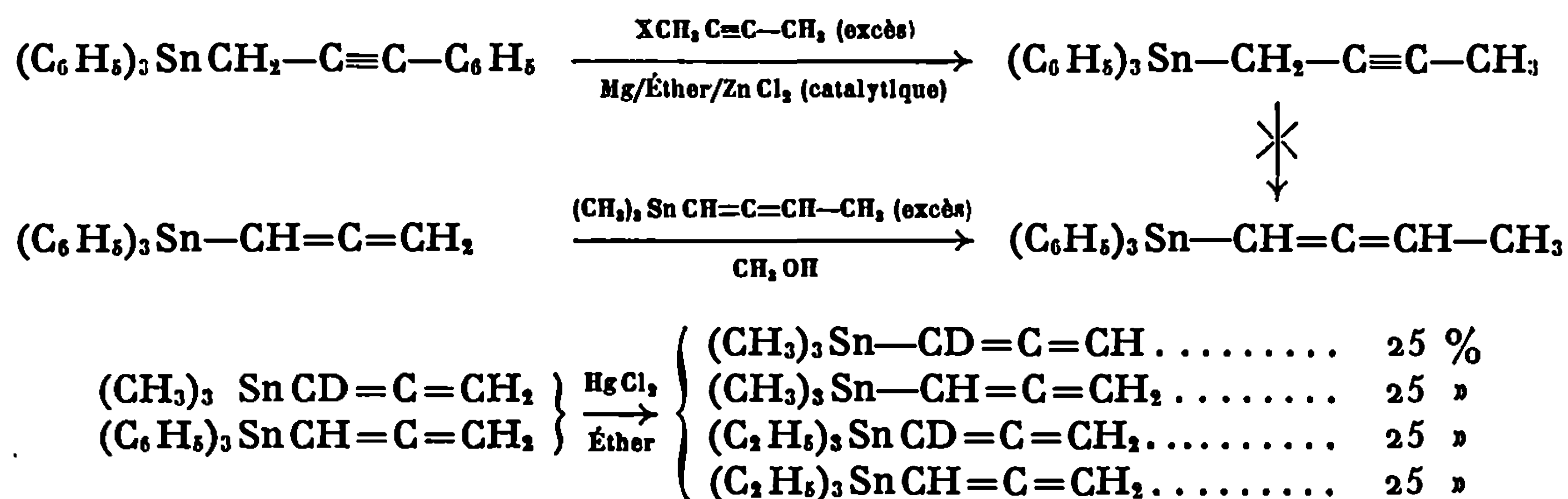
D'autre part, celle-ci diminue en passant du triphényl au tri *p*-tolyl et au tri *o*-tolyl-propargyl-étain.

	$k_{127°}.10^{-5}\ s^{-1}$.
$(C_6H_5)_3Sn—CH_2—C\equiv CH$	6,0
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3—CH_2—C\equiv CH$	5,3
$(O—CH_3C_6H_4)_3—CH_2—C\equiv CH$	2,6

Dans ces conditions, les composés du silicium et du germanium ne s'isomérisent pas.

L'ensemble des résultats obtenus permet d'envisager un mécanisme pour ce type de transposition dans les différentes conditions réactionnelles précitées.

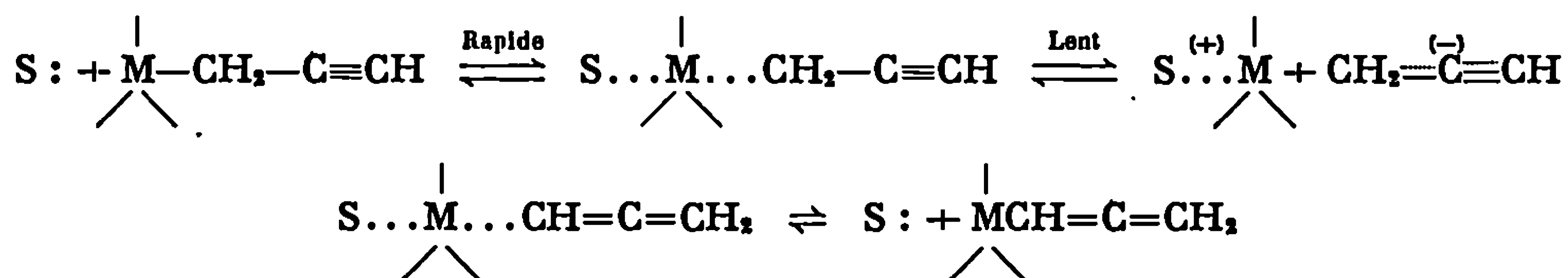
L'isomérisation implique une rupture de la liaison $M—CH_2$, la recombinaison des deux entités ioniques intermédiaires conduit à l'isomère allénique. Il s'agit en fait d'un système en équilibre dynamique et la réversibilité a lieu au niveau des isomères alléniques aussi bien qu'au niveau des isomères propargyliques comme le montrent un travail précédent [2] ainsi que les résultats complémentaires suivants :



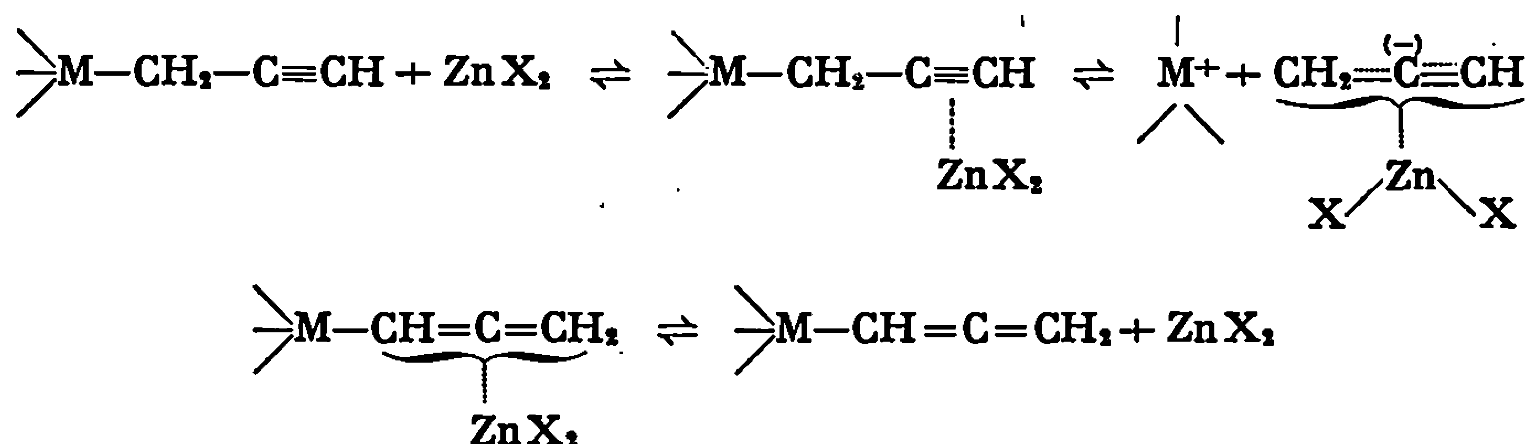
Le ralentissement considérable de la vitesse d'isomérisation par les solvants donneurs, dû à l'encombrement stérique au site donneur ou au

niveau de l'étain, prouve que l'approche du solvant se fait sur l'hétéroatome. En revanche, l'isomérisation par catalyse acide est peu affectée par cet encombrement, l'acide devant intervenir sur la liaison insaturée.

La rupture de la liaison $M-CH_2$ est donc favorisée par une assistance nucléophile du solvant, le complexe transitoire pentacoordonné constitue vraisemblablement l'intermédiaire réactionnel; le cation étant stabilisé par le solvant.



En catalyse par les acides de Lewis, on peut envisager une assistance électrophile par formation d'un complexe au niveau de l'insaturation. De tels complexes ont été mentionnés pour les composés allyliques du silicium et du germanium ([5]). L'anion est stabilisé par l'acide de Lewis.



Le réarrangement par chauffage rentre dans le cadre de ce dernier type d'isomérisation, l'agent de transformation étant constitué par les composés stanniques eux-mêmes (propargylique ou allénique). Ceci explique l'ordre 1 observé en cinétique. Ces composés étant des acides de Lewis faibles, de même que l'iodotriphényl-étain, l'isomérisation ne s'effectue qu'à température plus élevée. Lorsque l'étain est rendu moins acide par un effet donneur, cas du tri-*p*-tolyl-propargyl-étain, la vitesse d'isomérisation décroît. Il en est de même lorsque l'hétéroatome est encombré, cas du tri-*o*-tolyl-propargyl-étain.

Il semble que les composés organométalliques β-insaturés (propargylique, allénique, allylique, etc.) dans lesquels la polarisabilité de la liaison $M-CH_2$ est élevée, se prêtent à l'ionisation de cette liaison avec pour conséquence une isomérisation possible du système. C'est ainsi qu'on n'observe aucune réaction avec les dérivés du silicium et du germanium, ceux de l'étain et du plomb nécessitent l'emploi d'un agent de transformation. Il est permis de penser que les organométalliques (Mg, Zn, Al, etc.)

dont les hétéroatomes ont un caractère plus métallique se trouvent dans une situation analogue mais avec une énergie d'activation plus faible correspondant à une évolution spontanée.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) M. Lequan et G. Guillerm, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 858.
(2) M. Lequan et G. Guillerm, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1001.
(3) F. Lallement, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1968.
(4) G. Guillerm, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1968.
(5) R. G. M. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 12, 1968, p. 89.

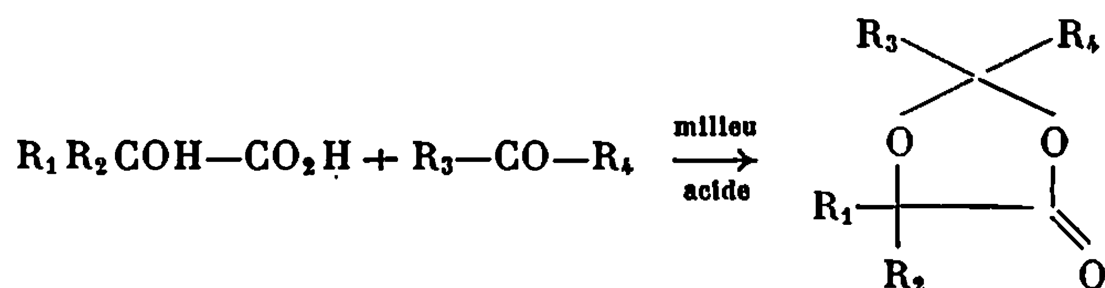
(*Laboratoire de Recherche de Chimie organique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de quelques dioxolanones-4.*

Note (*) de M. **Jacques Soulier** et Mlle **Marie Farines**, transmise par M. Max Mousseron.

Des dioxolanones-4 diversement substituées ont été préparées par action d'α-hydroxy-acides sur divers composés carbonylés; une nouvelle méthode de condensation utilisant comme catalyseur l'éthérate de trifluorure de bore est décrite. Les dioxolanones-4 absorbent en infrarouge entre 1795 et 1820 cm^{-1}; en R. M. N., les protons en 2 et 5 présentent un couplage longue distance lorsqu'ils sont en *cis*.

Les dioxolanones-4 sont préparées par action d'un α-hydroxyacide sur un composé carbonylé, en présence d'un catalyseur acide :

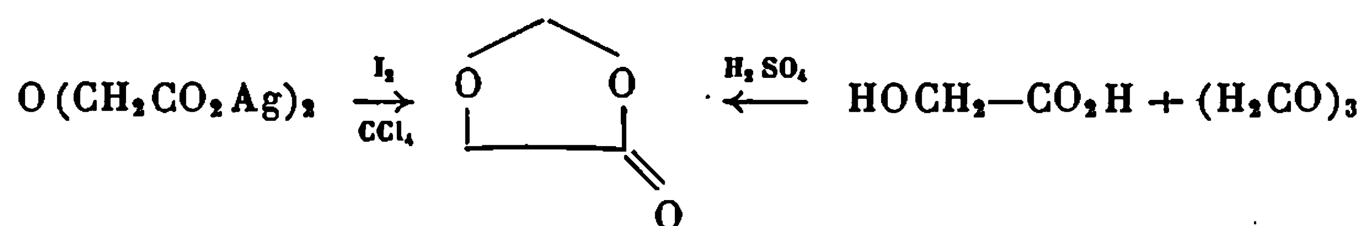


A côté des techniques déjà signalées [(1), (2)], nous avons mis au point une méthode utilisant l'éthérate de trifluorure de bore : la réaction se fait en 45 mn environ, à température ambiante, les réactifs étant dissous dans l'éther anhydre (Rdt 50 à 90 %). Avec cette méthode les réactifs susceptibles de donner des produits secondaires (lactides en particulier) sous l'action de la chaleur ou des acides protoniques, donnent normalement des dioxolanones-4.

Les composés acétyléniques peuvent fonctionner comme composés carbonylés potentiels : le carbone acétylénique terminal de l'anisoyl-acétylène réagit sur l'acide mandélique en présence d'acide *p*-toluène sulfonique pour donner la *p*-méthoxy-phénacyl-2 phényl-5 dioxolanone-4, dont la structure a été prouvée par infrarouge et R. M. N. La dioxolanone-4 non substituée a pu être obtenue par deux voies :

— Condensation entre l'acide glycolique et le trioxyméthylène dans l'acide sulfurique.

— Réaction de Simonini interne sur le diglycolate d'argent (3).



La phényl-5 diméthyl-2.2 dioxolanone-4 a pu être obtenue par condensation directe, en l'absence de solvant, de l'acide mandélique avec l'acétate d'isopropényle en présence d'une trace d'acide sulfurique.

Nous avons effectué des condensations entre :

— l'acide mandélique et le formol ($É_2$ 125), le benzaldéhyde (*cis*, F 96°), l'acétaldéhyde (60 % *cis*, 40 % *trans*, F 48°), l'acétone ($É_{15}$ 144°), la cyclohexanone (F 65°), la cyclopentanone ($É_1$ 179°), l'acétophénone (F 66°), l'isobutyl-méthyl-cétone ($É_2$ 122°), la méthyl-éthyl-cétone ($É_2$ 97°), le trichloroacétaldéhyde (50 % *cis*, 50 % *trans*, F 62°);

— l'acide glycolique et le formol ($É_{27}$ 56°), la cyclohexanone ($É_{15}$ 75°);

— l'acide lactique et l'acétaldéhyde (*cis*, $É_{15}$ 45°), l'acétone ($É_{20}$ 57°), la cyclohexanone ($É_{16}$ 62°), la cyclopentanone ($É_{15}$ 94°);

— l'acide hydroxy-1 cyclohexane carboxylique et le formol ($É_{25}$ 104°), l'acétaldéhyde ($É_{14}$ 108°), le benzaldéhyde (F 92°), l'aldéhyde cinnamique (F 130°), le crotonaldéhyde ($É_2$ 114°), la cyclohexanone ($É_{14}$ 147°).

Le spectre infrarouge de toutes les dioxolanones-4 obtenues est caractérisé par la bande de vibration de la fonction carbonylée, qui apparaît entre 1795 et 1820 cm^{-1}; cette propriété permet d'identifier facilement ces composés; on note des fréquences attribuables aux ponts oxygènes à 1200-1230 cm^{-1}, 1120 cm^{-1} et 1030-1040 cm^{-1}.

En R. M. N., les protons en 2 et 5 de la dioxolanone-4 non substituée ont des déplacements chimiques respectifs de $\delta = 5,50$ et de $\delta = 4,18$ (singulets); les substitutions provoquent un déplacement de ces pics d'un incrément caractéristique.

Stéréochimie des dioxolanones-4 disubstituées en 2, 5. — La condensation d'un aldéhyde avec un α-hydroxy-acide de la forme R—CHOH—CO_2H conduit à une dioxolanone-4 disubstituée en 2 et 5 et qui peut être *cis* ou *trans*. On observe en R. M. N., pour l'un des isomères, un couplage longue distance ($J = 1$ à 2 Hz) entre les protons en 2 et 5; en effet, lorsqu'on obtient un mélange de deux isomères (exemple : $R = —C_6H_5$, $R' = —CH_3$) les pics correspondant aux protons en 2 et 5 de chaque isomère sont distincts : le couplage à longue distance existe pour l'un des isomères et non pour l'autre. Nous pensons que le couplage est observé lorsque les protons en 2 et 5 sont en configuration *cis*; en effet :

— Le pourcentage d'isomère pour lequel on observe un couplage est prépondérant; or, les dérivés cyclopentaniques disubstitués en 1, 3 sont plus stables en configuration *cis* [4].

— Pour la bis trichlorométhyl-2.5 dioxolanone-4 [5], qui présente ce couplage, la construction du modèle moléculaire permet de réduire pour la structure *cis* les interactions de non-liaison, au prix d'une exaltation de la forme enveloppe du cycle pentagonal, l'oxygène en 1 se trouvant au-dessus du plan des autres atomes; de l'accroissement de tension résulte

en infrarouge une augmentation de la fréquence du carbonyle, ce qui est observé ($\nu_{C=O} = 1840\ cm^{-1}$).

— Le couplage ne peut s'expliquer que par un couplage en W à travers le pont oxygène, ce qui ne pourrait être observé pour une structure *trans*.

— Enfin Salomaa ([6]) a étudié cinétiquement l'hydrolyse de quelques dioxolanones-4 : il a observé une nette différence de réactivité entre les formes *cis* et *trans*; il a pu, par des considérations cinétiques et des comparaisons avec des dioxolanes, affirmer la stéréochimie de ses produits; nous avons retrouvé des produits identiques à ceux de cet auteur et ceux qu'il décrit comme *cis* présentent un couplage en R. M. N.

Ces raisons, toutes concordantes, permettent donc de déterminer facilement la stéréochimie des dioxolanones-4 disubstituées en 2, 5.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) SALOMAA, *Chem. Ber.*, 68, 1935, p. 609; GAYLORD et BENZINGER, *J. Org. Chem.*, 19, 1955, p. 1991; SALOMAA, *Kemitilehti*, 37, 1964, p. 86; WOLFRANG et SEELIGER, *Chim. Fabric. U. S.*, 3, 1965, p. 926.

(2) WALLACH, *Annalen*, 193, 1878, p. 42; FUSON et RACHLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1954, p. 1567.

(3) J. et R. SOULIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1967, p. 762.

(4) ELIEL, *Stereochemistry of carbone compounds*, M Graw-Hill Book Co., New York, 1962, p. 248-252.

(5) BARON, *Bol. Soc. quim. Peru*, 31, 1965, p. 19.

(6) SALOMAA, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1054.

(*Service de Chimie organique,*
C. S. U.,
66-*Perpignan, Pyrénées-Orientales.*)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-HUITIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1969

TABLES SEMESTRIELLES



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1969

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur la stéréochimie des diènes fonctionnels. Influence de l'orientation des paires libres de l'oxygène sur les spectres d'absorption ultraviolette des stéréoisomères d'éthoxydiènes-1.3.* Note (*) de Mme **Virineya Bertin**, Mme **Simone Odiot**, M. **Jean-Paul Dorie** et Mme **Maryvonne L. Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Afin de rendre compte des différences observées expérimentalement entre les spectres d'absorption ultraviolette de stéréoisomères diéniques, plusieurs méthodes théoriques ont été mises en œuvre. Les méthodes champ autocohérent de Pariser Parr Pople dans l'approximation π et C. N. D. O., compte tenu de tous les électrons de valence, ne parviennent pas à traduire les écarts expérimentaux par un seul changement de la géométrie *cis-trans*. Par contre, une modification de l'orientation des paires libres de l'oxygène peut être déterminante.

Nous avons réalisé les spectres d'absorption ultraviolette d'éthoxy-diènes-1-3 sur des stéréoisomères purs, séparés par chromatographie en phase vapeur, et nous avons mis en évidence une influence de la géométrie *cis* ou *trans* de la double liaison en α de OEt sur les valeurs de λ et ε mesurées dans l'éthanol (1), dans le cyclohexane et l'heptane (tableau). Nous constatons, sur plusieurs exemples, que les longueurs d'onde d'absorption des isomères *cis* sont plus élevées que celles des isomères *trans* (1).

Nous avons tenté de rendre compte de cette influence de la configuration *cis* ou *trans* sur le spectre ultraviolet par plusieurs méthodes théoriques.

1. Méthode de Pariser Parr Pople (2) avec interaction de configuration complète P.P.P.I.C. (programme écrit pour calculatrice « CDC 3600 » par MM. Bessis et Chalvet).

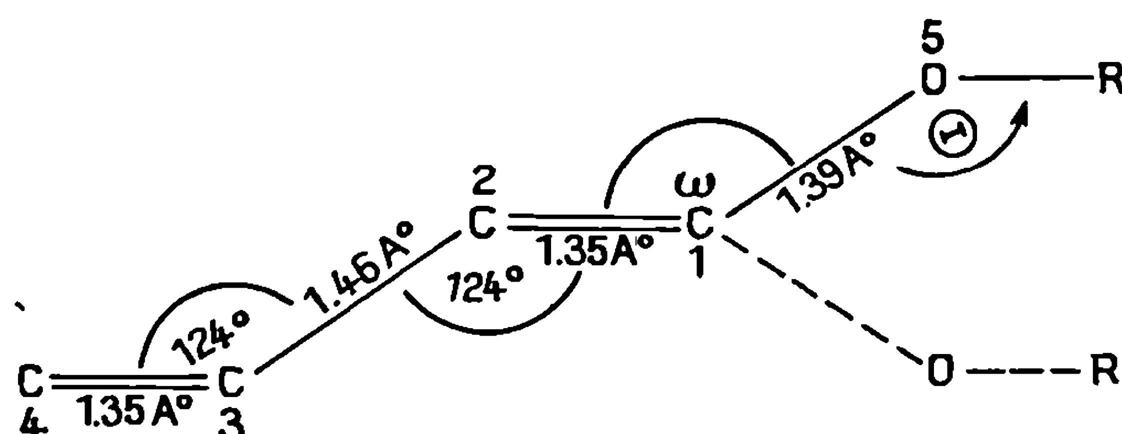
2. Méthode C. N. D. O. avec interaction de configuration sur les mono-excitées proposée par Jaffé (3) (programme de l'auteur).

Résultats. — I. Les résultats de calculs effectués dans l'hypothèse de modèles plans, de conformations identiques pour les deux isomères et possédant la géométrie indiquée en légende [(4), (5)], sont rassemblés dans le tableau (A et B *a*...*e*). La méthode P.P.P.I.C., utilisée avec les paramètres usuels [(6), (7)] (cas A *a*), ne traduit qu'une légère différence entre les longueurs d'onde des isomères *cis* et *trans*.

Afin de rendre compte de l'écart expérimental, des variations paramétriques ont été effectuées sur β^{C}_{15} et β^{C}_{23} (cas A *bc*). Ces variations

TABLEAU.

Paramètres expérimentaux et première transition théorique singulet-singulet des isomères géométriques trans *et* cis *de*



Méthode........	Paramètres *trans*.			Paramètres *cis*.			$\Delta\lambda_{nm}$ *cis-trans*.
	λ_{nm}.	ε (*).	$\Delta\lambda_{1/2}$.	λ_{nm}.	ε (*).	$\Delta\lambda_{1/2}$.	
Expérience....................	235,5	23 000	29	244,5	21 000	31	9
A.	λ_{nm}.	*f*.		λ_{nm}.	*f*.		
Pariser Parr Pople (IC). *a*...	204,4	0,6817		206,7	0,5421		2,3
Pariser Parr Pople (IC). *b*...	215,5	0,7670		220,9	0,6312		5,4
Pariser Parr Pople (IC). *c*...	212,4	0,7588		220,9	0,6312		8,5
B. C. N. D. O./2-Jaffé. $R = C_2H_5$: *a*...	242,1	0,5249		242,2	0,4876		0,1
B. C. N. D. O./2-Jaffé. R = H : *b*...	241,2	0,5094		241,4	0,4552		0,2
B. C. N. D. O./2-Jaffé. θ = 110° : *c*...	242,3	0,4783		243,0	0,4351		0,7
B. C. N. D. O./2-Jaffé. θ = 120° : *d*...	242,0	0,4838		242,9	0,4384		0,9
B. C. N. D. O./2-Jaffé. θ = 240° : *e*...	243,4	0,4648		243,4	0,4388		0,0
B. C. N. D. O./2-Jaffé. ω = 115° : *f*...	235,4	0,4783		244,5	0,4243		9,1
B. C. N. D. O./2-Jaffé. ω = 120° : *g*...	234,1	0,4912		242,9	0,4384		8,8
B. C. N. D. O./2-Jaffé. ω = 125° : *h*...	235,7	0,4603		241,4	0,4528		5,7

(*) L'isomère *trans* est caractérisé par une bande relativement étroite alors que le spectre de l'isomère *cis* se présente sous forme d'une bande comportant des points d'inflexion.

A *a* : $\beta^{C}_{c.v.}$ adoptés $C \overset{-2,92}{=} C \underset{-1,68}{—} C \overset{-2,92}{=} C \underset{-2,10}{—} O$.

A *b* : Analogue à A *a* les $\beta^{C}_{c.v.}$ étant calculés par la formule de J'Haya [8]

$$C \overset{-2,92}{=} C \underset{-2,36}{—} C \overset{-2,92}{=} C — O;\ \beta^{C}_{C_5} = -2{,}10 \text{ pour le } trans \text{ et } -2{,}95 \text{ pour le } cis.$$

A *c* : Analogue à A *b* avec $\beta^{C}_{C_3} = -2{,}0$ pour le *trans* et $-2{,}36$ pour le *cis*.

B *c* : Hybridation tétrahédrique de O.

B *d*, B *e* : Hybridation trigonale de O.

B *f*, B *g*, B *h* : Hybridation trigonale de O (θ = 120°). Paire libre hors du plan (déviation maximale) dans le cas de l'isomère *trans* et modèle plan pour l'isomère *cis*.

susceptibles de traduire un effet d'environnement électronique différent d'un isomère à l'autre, se révèlent beaucoup trop importantes pour être théoriquement justifiables.

Par ailleurs, si l'on compare les résultats P. P. P. à ceux obtenus suivant la méthode de Jaffé en utilisant ses paramètres ([3]), on constate que cette dernière conduit à des valeurs de λ en meilleur accord avec l'expérience; toutefois, aucune différence n'apparaît entre les deux isomères. La valeur de λ obtenue est voisine de celle de l'isomère *cis*. Enfin, le remplacement de $R = H$ par $R = C_2H_5$ (B *a*, *b*) ne produit qu'un faible effet bathochrome ($\approx$ 1 nm) ce qui justifie le choix de $R = H$ dans la série de calculs C. N. D. O.-Jaffé que nous avons effectués par la suite.

Le changement de géométrie *cis-trans* ne semblant pas responsable de l'écart expérimental nous pouvions envisager l'existence de conformations différentes autour de la liaison C—C centrale. Cependant la R. M. N. nous permet d'attribuer aux deux isomères une conformation préférentiellement *s-trans*. Nous avons donc examiné l'influence de l'orientation des doublets libres de l'oxygène.

II. Dans une première étape, nous avons étudié l'influence de l'hybridation de l'atome d'oxygène (tableau B *c*, *d*, *e*) nous constatons que :

1° pour un même isomère le changement d'hybridation de l'oxygène est sans effet sur λ;

2° l'écart d'un isomère à l'autre ne dépasse pas 1,5 nm.

III. Nous avons donc examiné, pour une hybridation donnée (trigonale), l'hypothèse de modèles non plans. Nous constatons que le changement de conformation autour de la liaison C—O introduit des modifications des maximums d'absorption théoriques. Une disposition hors du plan du substituant de l'oxygène entraîne un effet hypsochrome. Les résultats expérimentaux pourraient donc s'interpréter par une géométrie plane de l'isomère *cis* et l'existence d'une conformation non plane dans le dérivé *trans*.

Nous observons, d'autre part, une influence notable de la valeur de l'angle $\omega = \text{CCO}$ sur l'écart $\Delta\lambda$ *cis-trans* (tableau B *f*, *g*, *h*).

Il ressort en conclusion, que les traitements théoriques utilisés ne rendent pas compte des différences observées entre les spectres ultraviolets des stéréoisomères éthoxydiéniques dans l'hypothèse de structures planes de conformations identiques. Seule l'introduction d'isomères de rotation différents autour de la liaison =C—O— conduit à des écarts théoriques convenables entre les maximums d'absorption. Nous avons obtenu un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux en admettant une structure plane du dérivé *cis* et la présence d'une conformation hors plan pour le composé *trans*. Il faut remarquer cependant que cette interprétation semble *a priori* difficile à justifier, car, si le composé $CH_2{=}CH{-}O{-}CH_3$ possède une géométrie plane caractérisée par une disposition *s-cis* de CH_3 et de la double liaison ([8]), des considérations d'ordre stérique conduiraient à envisager une rupture de planéité en premier lieu pour les dérivés *cis* ([9]). Des travaux expérimentaux et théo-

riques en R. M. N. et absorption infrarouge sont en cours pour étayer ces résultats.

(*) Séance du 24 mars 1969.
(1) G. J. Martin, M.-C. Jouet, J.-P. Dorie, J.-P. Gouesnard, S. Odiot et M. L. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) R. Pariser et R. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.
(3) J. del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1807; J. A. Pople et G. A. Segal, *Ibid.*, 44, 1966, p. 3289.
(4) Schomaker et L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1769.
(5) L. E. Sutton, *Tables of interatomic distances*, The Chem. Soc., London, 1958.
(6) R. Pariser et R. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 767.
(7) Nishimoto et Forster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1459 et *Theo. Chim. Acta*, 4, 1966, p. 155.
(8) N. L. Owen et N. Sheppard, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 264 et 1964, p. 634.
(9) K. Hatada, M. Takeshita et H. Yuki, *Tetrahedron Letters*, 44, 1968, p. 4621.

(V. B. : *Centre de Mécanique ondulatoire appliquée, 23, rue du Maroc, 75-Paris, 19e*;
S. O. : *Laboratoire de Physique expérimentale moléculaire, Faculté des Sciences, 75-Paris;*
J.-P. D. et M.-L. M. : *Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences, 44-Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'application de la chromatographie gaz-liquide à la détermination de constantes de formation de chlorocomplexes métalliques.* Note (*) de MM. **Claude Pommier**, **Claude Éon**, **Henry Fould** et **Georges Guiochon**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est possible dans certains cas, de déterminer les constantes de formation de chlorocomplexes métalliques par chromatographie gaz-liquide en appliquant à des mélanges de sels fondus des équations formulées pour des solutions idéales. On étudie ici le comportement de $ZrCl_4$ sur des mélanges de chlorures de zinc et d'étain.

1. Certains chlorures minéraux fondus, purs ou en mélanges, peuvent être utilisés comme phases stationnaires pour l'analyse par chromatographie gaz-liquide de chlorures métalliques volatils [(1), (2)]. Les rétentions observées sont dues essentiellement à une suite d'équilibres constamment déplacés de formation de chlorocomplexes.

Un calcul effectué par Purnell (3) montre que si la phase liquide est constituée par un solvant S inactif et un additif A capable de donner un complexe AX avec le soluté étudié X, le coefficient de partage K_R de ce soluté entre les phases liquide et gazeuse est donné par

$$K_R = K_R^0(1 + K_1 C_A), \tag{1}$$

où C_A est la concentration de l'additif, K_R^0 le coefficient de partage du soluté pour le solvant pur et K_1 la constante de l'équilibre de formation du complexe ($A + X \rightleftharpoons AX$).

L'équation (1), établie dans le cas simple où il ne se forme que le complexe 1/1, suppose que concentrations et activités sont égales et est valable surtout pour des solutions non ioniques. Pour tenir compte de la non idéalité de la phase liquide, on devrait écrire

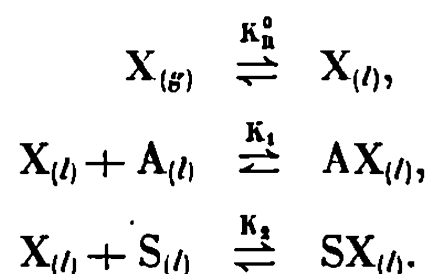
$$K_R = K_R^0\left(1 + K_1 C_A \frac{\gamma_A \gamma_X}{\gamma_{AX}}\right), \tag{2}$$

où les γ sont les coefficients d'activité.

Dans l'étude des complexes oléfine-Ag^+ en solution dans l'éthylène glycol, on a pu montrer que la variation de $(K_R - K_R^0)/K_R^0$ en fonction de C_A n'est linéaire que si l'on opère avec des solutions de force ionique constante, par exemple de concentration totale en nitrate d'argent et nitrate de lithium constante; $LiNO_3$ étant inactif pour la formation de complexes [(4), (5)].

On sait que dans les mélanges de sels fondus, les coefficients d'activité varient souvent considérablement avec la concentration. Alors l'équation (1) n'est plus valable. Nous donnons ci-dessous deux exemples pour lesquels cette équation, ou une autre de la même forme, semble cependant vérifiée.

2. Nous avons analysé, par chromatographie gaz-liquide, le chlorure de zirconium sur des mélanges $ZnCl_2$-$SnCl_2$ de concentration variable entre 0 et 50 % en poids de $SnCl_2$. Les rétentions observées montrent que $ZrCl_4$ donne un complexe à la fois avec $ZnCl_2$ et $SnCl_2$. L'équation (1) n'est donc pas applicable mais on peut faire un calcul analogue à celui de Purnell en considérant les trois équilibres



$$X_{(g)} \overset{K_R^0}{\rightleftharpoons} X_{(l)},$$

$$X_{(l)} + A_{(l)} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} AX_{(l)},$$

$$X_{(l)} + S_{(l)} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} SX_{(l)}.$$

Les indices (*g*) et (*l*) indiquent que l'espèce considérée est en phase gazeuse ou liquide. K_R^0, coefficient de partage du soluté X sous forme non complexée dans le solvant S complexant, ne peut pas être déterminé expérimentalement.

Le coefficient de partage sur un mélange donné peut s'écrire

$$K_R = \frac{[X]_{(l)}\,\text{total}}{[X]_{(g)}} = \frac{[X]_{(l)} + [AX]_{(l)} + [SX]_{(l)}}{[X]_{(g)}}$$

ou

$$K_R = K_R^0(1 + K_1[A]_{(l)} + K_2[S]_{(l)}).$$

Les concentrations sont exprimées en moles par litre. Si M_S et M_A sont les masses moléculaires du solvant et de l'additif et ρ la densité de la solution

$$[S]_{(l)} = \frac{1000\rho}{M_S} - \frac{M_A}{M_S}[A]_{(l)} = \frac{1000\rho}{M_S} - \frac{M_A}{M_S}C_A$$

et

$$K_R = K_R^0\left[1 + \left(K_1 - K_2\frac{M_A}{M_S}\right)C_A + K_2\frac{1000\rho}{M_S}\right].$$

Le coefficient de partage sur le solvant pur, mesurable, est donné par

$$K_R^S = K_R^0\left(1 + K_2\frac{1000\rho}{M_S}\right).$$

En posant $1000\rho/M_S = S$, concentration molaire du solvant pur :

$$K_R = K_R^S\left[1 + \frac{\left(K_1 - K_2\frac{M_A}{M_S}\right)}{(1 + K_2 S)}C_A\right]. \qquad (3)$$

On retrouve une équation de la même forme que (1), c'est-à-dire une variation linéaire de $(K_R - K_R^S)/K_R^S$ en fonction de la concentration en additif. La figure montre la droite obtenue à 350°C pour $ZrCl_4$ sur des mélanges $ZnCl_2$-$SnCl_2$. Sa pente est de 0,39. Les coefficients de partage sont calculés à partir des volumes de rétention spécifiques. La densité des mélanges est déterminée par interpolation entre les densités des chlorures purs.

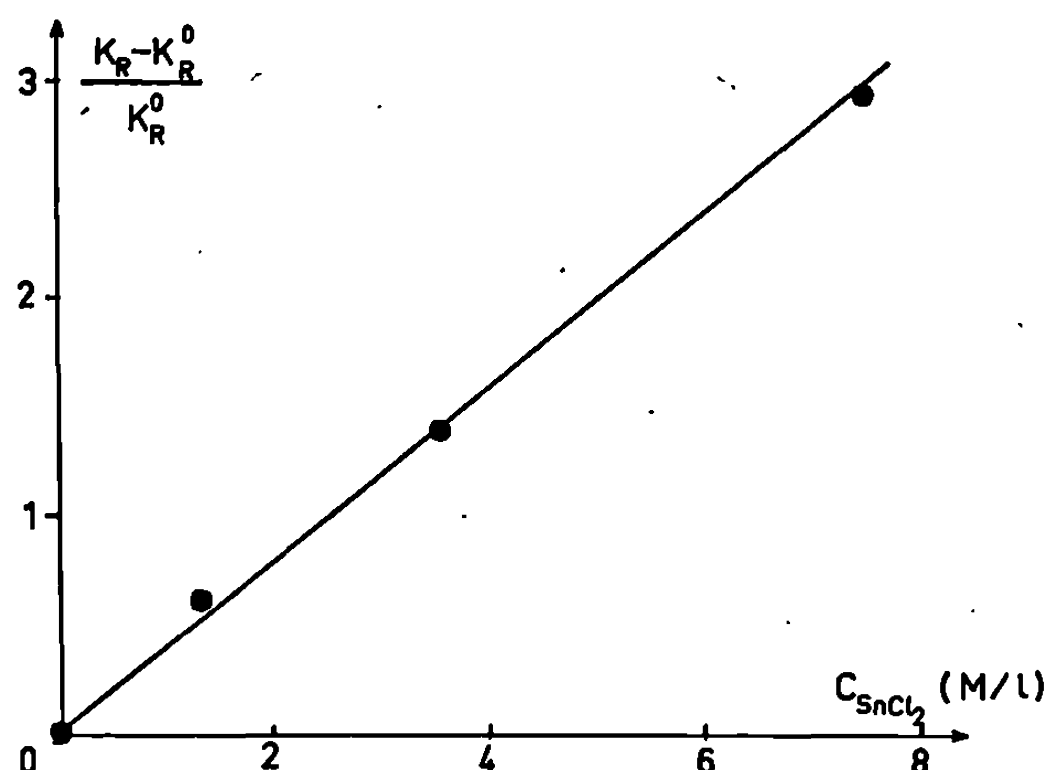
L'équation (3) ne permet pas de calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 par l'étude d'un seul système solvant-additif. Malheureusement, le choix des mélanges de chlorures fondus pouvant être utilisés comme phases stationnaires liquides pour la chromatographie de $ZrCl_4$ est restreint à cause des limites imposées aux points de fusion et aux tensions de vapeur de ces phases (2).

3. Juvet et coll. ont étudié l'équilibre

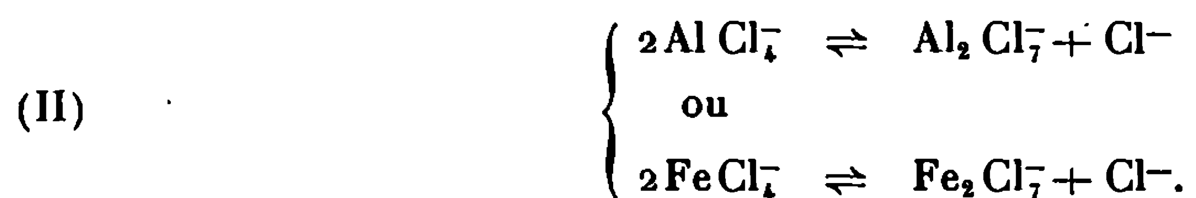


(I) $$SbCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons SbCl_4^-$$

dans des mélanges de tétrachloroaluminate ou tétrachloroferrate de potassium avec des quantités variables de KCl (6). Ils indiquent une variation



linéaire du coefficient de partage de $SbCl_3$ dans un domaine de concentrations en KCl suffisamment importantes pour pouvoir négliger la quantité d'ions Cl^- formés par la dissociation du solvant :



(II) $$\left\{\begin{array}{l} 2\,AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^- + Cl^- \\ \text{ou} \\ 2\,FeCl_4^- \rightleftharpoons Fe_2Cl_7^- + Cl^-. \end{array}\right.$$

Il est alors possible de déterminer les constantes de formation du chloroantimonate (I) à l'aide de l'équation (1).

Aux faibles concentrations, les valeurs de K_R déterminées expérimentalement sont supérieures aux valeurs extrapolées. Par approximations successives, on peut alors évaluer les constantes des réactions de dissociation (II); les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres méthodes.

4. Nous avons donc deux exemples très différents pour lesquels on peut confondre, dans les calculs des constantes de formation de complexes,

activité et concentration, c'est-à-dire considérer les mélanges de sels fondus comme idéaux. Il faut cependant remarquer que :

— dans le travail de Juvet et coll., les quantités de chlorure monovalent ajouté sont faibles, en général inférieures à 2 moles % ;

— dans notre étude, les solutions de $SnCl_2$ dans $ZnCl_2$ sont concentrées, jusque vers 50 moles %, mais on peut admettre que les coefficients d'activités restent peu différents de l'unité à cause de la similitude des deux chlorures et de la faible probabilité de présence d'ions complexes entre le zinc et l'étain.

Enfin, il faut mentionner que la précision obtenue sur la mesure des volumes de rétention, donc dans le calcul des coefficients de partage, est faible, de l'ordre de 10 %, à cause d'une reproductibilité imparfaite et de la forme dissymétrique des pics chromatographiques. La variation du terme $(\gamma_A \gamma_X)/\gamma_{AX}$ de l'équation (2) peut alors passer inaperçue.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) F. M. Zado et R. S. Juvet, *Gas chromatography* 1966, p. 283, Ed. A. B. Littlewood, Elsevier, New-York, 1967.

(2) C. Pommier, C. Eon, H. Fould et G. Guiochon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, n° 4.

(3) J. H. Purnell, *Gas chromatography* 1966, p. 3, Ed. A. B. Littlewood, Elsevier, New-York, 1967.

(4) M. A. Muhs et F. T. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4697.

(5) H. Schnecko, *Anal. Chem.*, 40, 1968, 1391.

(6) R. S. Juvet, V. R. Shaw et M. A. Khan, 156th *Nat. Meeting of the Am. Chem. Soc.*, Atlantic city, New-York, septembre 1968.

(*Ecole Polytechnique,*
17, *rue Descartes,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre le modèle de dipôles permanents baignés dans un continuum et le modèle de molécules polarisables. Application au calcul des énergies de Keesom et de Debye à l'état liquide.* Note (*) de M. Jean Barriol, présentée par M. Georges Champetier.

On peut retrouver tout d'abord l'équivalence du modèle des dipôles permanents baignés dans un continuum d'indices n et du modèle classique de Onsager. Ce résultat permet de séparer l'énergie électrostatique d'un liquide polaire en deux termes correspondant respectivement aux contributions de Keesom et de Debye.

L'énergie d'un ensemble de dipôles électriques μ_i non polarisables, baignés dans un continuum d'indice n, se calcule par la relation

(1) $$U_0 = \frac{1}{n^2}\sum_{i>j}\left[\frac{\vec{\mu}_i.\vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_{jj}.\vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}\right].$$

Ce même système, soumis à l'action d'un champ électrique uniforme $\vec{E}$ prend l'énergie

(2) $$U = U_0 - \vec{E}.\sum_i \vec{\mu}_i.$$

Les intégrales de configuration Z_0 et Z associées respectivement à U_0 et U permettent le calcul du moment moyen $\overline{M}$ du système soumis au champ E. Dans l'approximation classique : $\vec{E}.\sum\vec{\mu}_i/kT \ll 1$, il vient

(3) $$Z_0\overline{M} \simeq \int \frac{1}{kT}\left(\sum\vec{\mu}_i\right)\left(\vec{E}.\sum\vec{\mu}_i\right)\exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right)d\tau_1\,d\tau_2\ldots.$$

Dans l'hypothèse où tous les dipôles ont la même grandeur μ, les relations (1) et (2) deviennent explicitement indépendantes de n en introduisant $\mu_0 = \mu/n$; $E_0 = En$. Les quantités Z_0, Z, et partant $\overline{U}_0$ dépendent seulement de n par l'intermédiaire de μ_0 et E_0. En ce qui concerne $\overline{M}$, (3) montre que l'on doit avoir

(4) $$\overline{M} = \vec{E}_0 n f(\mu_0).$$

$\overline{M}$ représente la contribution des dipôles permanents au moment électrique total de l'échantillon que nous considérons de volume unité, ce qui permet d'écrire : $\overline{M} = (\varepsilon - n^2)\vec{E}$, en introduisant la permittivité ε. La substitution dans (4) fournit :

(5) $$(\varepsilon - n^2)E_0 = E_0 n^2 f(\mu_0), \qquad \text{soit} \quad \frac{\varepsilon}{n^2} = F\left(\frac{\mu}{n}\right),$$

ce qui traduit d'une manière particulièrement simple le passage du vide au continuum.

Une application peut être faite au cas d'un système homogène isotrope, ce qui conduit à la relation classique

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} = \frac{4\pi N \mu^2}{kT},$$

En présence du continuum, ε et μ^2 doivent être remplacés respectivement par ε/n^2 et μ^2/n^2, soit

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon} = \frac{4\pi N \mu^2}{kT}.$$

La relation peut être comparée à la relation classique de Onsager qui fait intervenir le moment μ_V du dipôle dans le vide :

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon (n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N \mu_V^2}{9kT}.$$

Il y a équivalence entre le modèle des dipôles μ baignés dans le continuum et le modèle de Onsager du dipôle polarisable μ_V en prenant

(6) $$\mu = \frac{n^2 + 2}{3} \mu_V.$$

Énergie électrostatique du système. — Les considérations précédentes ont montré que $\overline{U}_0$ dépendait de n par l'intermédiaire de $\mu_0 = \mu/n$ et par conséquent de $\varepsilon_0 = \varepsilon/n^2$, soit

$$\overline{U}_0 = G\left(\frac{\varepsilon}{n^2}, \frac{\mu}{n}\right).$$

En particulier, l'énergie du système constitué par l'unité de volume d'un fluide homogène et isotrope contenant N dipôles non polarisables, est donnée par la relation classique [1] :

$$U_0 = -\frac{\varepsilon_0 - 1}{2\varepsilon_0 + 1} \frac{N \mu_0^2}{a^3}.$$

L'énergie d'interaction de ces dipôles plongés dans un milieu d'indice n conserve la même expression en ε_0, μ_0, et s'écrit en introduisant ε et μ :

$$\overline{U}_K = -\frac{\varepsilon - n^2}{2\varepsilon + n^2} \frac{N \mu^2}{n^2 a^3} = -\frac{\varepsilon - n^2}{2\varepsilon + n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \frac{N \mu_V^2}{n^2 a^3}.$$

Il paraît légitime de considérer que ce terme représente l'énergie de Keesom en phase condensée.

Par ailleurs, l'énergie d'interaction électrostatique totale, calculable à partir du modèle de Onsager a pour expression classique

$$\overline{U} = -\frac{(\varepsilon - 1)(n^2 + 2)}{3(2\varepsilon + n^2)} \frac{N \mu_V^2}{a^3}.$$

La différence $\overline{U} - \overline{U}_K$ doit alors représenter la contribution de Debye correspondant à l'interaction dipôle-dipôle induit. Sa valeur est après réduction :

$$\overline{U}_D = \overline{U} - \overline{U}_K = -\frac{(n^2+2)(n^2-1)}{9n^2}\frac{N\mu_V^2}{a^3} = -\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{N\mu^2}{n^2a^3},$$

soit en tenant compte de la relation de Clausius-Mossotti :

$$\overline{U}_D = -\frac{4\pi}{3}\frac{N^2\alpha\mu^2}{n^2a^3} = -\frac{4\pi}{3}\frac{N^2\alpha\mu_0^2}{a^3}.$$

Il est remarquable que cette expression soit exactement celle que l'on calculerait en ajoutant les contributions de toutes les paires de molécules prises deux à deux, évaluées par la relation classique $u_D = -\alpha\mu_0^2/r^6$, appliquée au dipôle μ_0 distant de r d'une autre molécule de polarisabilité α, et en intégrant à l'extérieur de la sphère de rayon a entourant le dipôle.

Ce caractère additif de l'énergie de Debye ne se retrouve pas dans l'expression que nous venons d'obtenir pour l'énergie de Keesom, qui s'écrit encore, compte tenu de la relation de Onsager :

$$\overline{U}_K = -\frac{4\pi N^2\mu^4}{a^2kTn^2}\frac{\varepsilon}{(2\varepsilon+n^2)^2} = -\frac{4\pi N^2\mu_0^4}{9a^3kT}\frac{9\varepsilon n^2}{(2\varepsilon+n^2)^2}$$

ou en variables ε_0, μ_0 :

$$\overline{U}_K = -\frac{4\pi N^2\mu_0^4}{9a^3kT}\frac{9\varepsilon_0}{(2\varepsilon_0+1)^2}.$$

On pourrait chercher également à interpréter cette valeur de $\overline{U}_K$ comme somme des contributions des différentes paires de dipôles, mais il s'introduit un facteur dépendant de ε_0 et traduisant l'action des autres dipôles, ce qui exprime le caractère coopératif, donc non séparable, des interactions entre les dipôles permanents.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) C. J. F. Bottcher, *Theory of electric polarisation*, Elsevier Publ. Co, 1952, § 27.

(Laboratoire de Chimie théorique,
Faculté des Sciences de Nancy,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 22,
1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

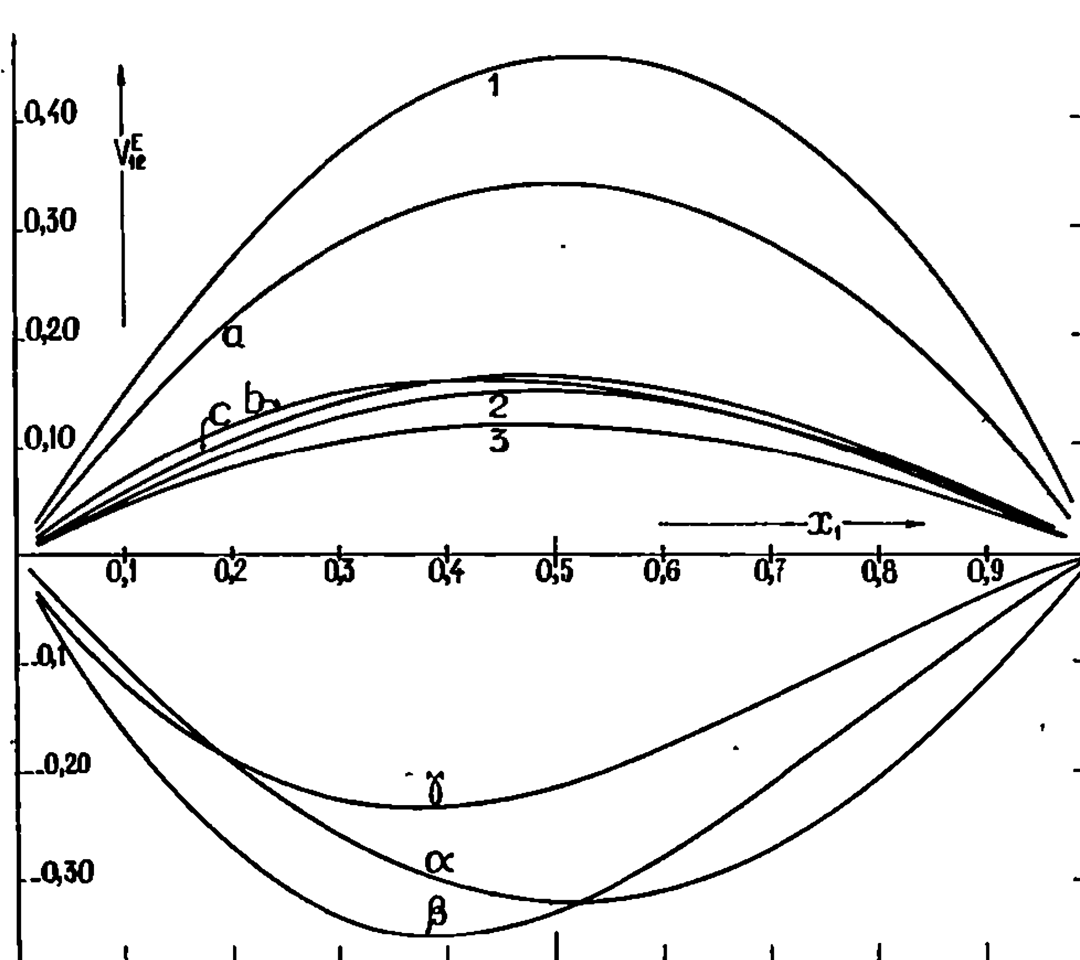
CHIMIE PHYSIQUE. — *Volumes d'excès observés sur des mélanges « amine secondaire-oxyde » : Influence des liaisons hydrogène* NH...O. Note (*)

de MM. **Jean Roveillo** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les valeurs du volume molaire d'excès (V^E_{12}) et du volume molaire partiel d'excès à dilution infinie ($\overline{V}^E_\infty$) ont été étudiées dans le cas des mélanges « amine secondaire-oxyde ». L'influence des liaisons hydrogène NH...O sur les valeurs de $\overline{V}^E_\infty$ semble mise en évidence, par comparaison aux valeurs obtenues dans le cas des mélanges « amine tertiaire-oxyde ».

Nous avons déterminé, à 25°C, les valeurs du volume molaire d'excès et du volume molaire partiel d'excès dans le cas des neuf systèmes obtenus en mélangeant chacune des trois amines secondaires : pyrrole (P.), pyrrolidine (P^{ine}), et pipéridine (Pip.) à chacun des trois oxydes : dioxanne (D), tétrahydrofuranne (THF) et tétrahydropyranne (THP). Les raisons du choix de ces composés ont déjà été exposées [(1), (2)].

Résultats relatifs aux volumes molaires d'excès (V^E_{12}). — L'incertitude sur les valeurs de V^E_{12} vaut $\pm 10^{-2}$ cm^3.mole^{-1}.



(1) Pip./D; (2) Pip./THF; (3) Pip./THP; (*a*) P^{ine}/D; (*b*) P^{ine}/THF; (*c*) P^{ine}/THP; (α) P./D; (β) P./THF; (γ) P/THP; x_1 est la fraction molaire de l'amine.

Résultats relatifs aux volumes molaires partiels d'excès extrapolés a dilution infinie ($\overline{V}^E_\infty$) (incertitude sur $\overline{V}^E_\infty$: $\pm$ 0,05 cm^3.mole^{-1}).

2	THP ($\mu = 1,56$).		THF ($\mu = 1,74$).		D ($\mu = 0$).	
1.	$\overline{V}^E_1 \infty$.	$\overline{V}^E_2 \infty$.	$\overline{V}^E_1 \infty$.	$\overline{V}^E_2 \infty$.	$\overline{V}^E_1 \infty$.	$\overline{V}^E_2 \infty$.
Pip. ($\mu = 1,10$)	+0,54	+0,55	+0,55	+0,55	+1,65	+2,55
Pino ($\mu = 1,33$)	+0,61	+0,57	+0,82	+0,50	+1,20	+1,45
P. ($\mu = 1,75$)	—1,90	—0,45	—2,42	—0,65	—1,23	—1,25

μ est le moment dipolaire en debye. 1 et 2 représentent le premier et le second constituant du mélange.

Discussion des résultats. — 1° *Résultats relatifs aux volumes molaires d'excès.* — Les principaux facteurs intervenant sur les valeurs de V^E_{12} sont :

(I) réduction des interactions 1-1 (dipôle-dipôle et liaison hydrogène);

(II) réduction des interactions 2-2 (dipôle-dipôle);

(III) apparition des interactions 1-2 (dipôle 1-dipôle 2 et liaison hydrogène).

Nous avons déjà montré ([1]) que l'influence des différences de configuration était négligeable, dans les cas considérés.

On peut admettre, par analogie avec l'étude des systèmes binaires déjà effectuée ([2]), que la contribution, à la valeur de V^E_{12} observée, des facteurs (I) et (II) peut être qualitativement évaluée par : facteur (I) : V^E (1-cyclohexane); facteur (II) : V^E (2-cyclohexane). Ces dernières valeurs ont déjà été déterminées expérimentalement ([1]); on peut donc évaluer la contribution du facteur (III) à partir des différences :

$$x = V^E_{12} - V^E(1\text{-}C_6H_{12}) - V^E(2\text{-}C_6H_{12}).$$

Les valeurs de x pour tous les systèmes étudiés sont portées ci-dessous.

1 / 2	P. ($\mu = 1,75$).	Pino ($\mu = 1,33$).	Pip. ($\mu = 1,10$).
D ($\mu = 0$)	—1,90	—1,14	—0,83
THF ($\mu = 1,74$)	—1,47	—0,88	—0,70
THP ($\mu = 1,56$)	—1,14	—0,57	—0,52

Ces valeurs, toutes négatives, traduisent l'effet « contractant » des interactions 1-2, mais l'influence particulière des liaisons hydrogène n'apparaît pas [ces valeurs sont très semblables à celles que nous avons précédemment obtenues sur des mélanges sans liaison hydrogène ([2])].

2° *Résultats relatifs aux volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie.* — Pour mettre en évidence le rôle éventuel des liaisons hydrogène NH...O, nous proposons une comparaison du comportement de chaque amine secondaire à celui de l'amine tertiaire N-méthylée (NM...) correspondante, et cela dans quatre solvants : le cyclohexane, apolaire ([1]), et les trois oxydes ([2]). La différence, δ, des valeurs de $\overline{V}^E_\infty$ des deux amines obtenues dans le même solvant, permettra la comparaison. Il sera tenu compte du fait que l'influence de la différence de configuration due au groupement méthyle s'est avérée négligeable ([1]).

Cas du pyrrole. — Dans le cyclohexane, l'augmentation de volume du pyrrole consécutive à la destruction des liaisons hydrogène NH...N s'additionne à la dilatation due à la disparition des interactions dipôle-dipôle et conduit à une dilatation globale équivalente ($\delta \simeq 0$) à celle que donne le N-méthylpyrrole, non associé mais plus polaire ([1]).

Solvants..........	Cyclohexane.		D.		THF.		THP.	
Amines.	$\overline{V}^E_\infty$.	δ.	$\overline{V}^E_\infty$.	δ.	$\overline{V}^E_\infty$.	δ.	$\overline{V}^E_\infty$.	δ.
P. (μ = 1,75)......	+7,2	$\simeq$ 0(*)	—1,23	—1,05	—2,42	—1,50	—1,90	—1,70
NMP (μ = 1,96)....	+7,6		—0,17		—0,95		—0,13	
P^{ine} (μ = 1,33)	+3,70	+1,70	+1,20	+0,65	+0,82	+0,60	+0,61	+0,60
NMP^{ine} (μ = 0,80) ..	+1,98		+0,54		+0,22		0	
Pip. (μ = 1,10)......	+2,52	+1,85	+1,65	+0,35	+0,55	+0,55	+0,54	+0,55
NMPip. (μ = 0,76)...	+0,67		+1,28		0		0	

(*) L'incertitude, $\Delta\overline{V}^E_\infty$, est de ± 0,05 cm^3.mole^{-1}, sauf dans le cas du pyrrole et du N-méthylpyrrole dissous dans le cyclohexane où elle est de ± 0,2 cm^3.mole^{-1}. L'écart 7,6-7,2 n'est donc pas significatif.

Dans les oxydes, où un effet de contraction (dû aux interactions dipôle amine-dipôle oxyde et à la formation de liaisons hydrogène pyrrole-oxyde) se superpose à l'effet de dilatation précédent, δ s'avère négatif. Cette diminution de δ lorsque le solvant devient polaire, ne peut être attribuée à la plus grande polarité du N-méthylpyrrole : celle-ci aurait au contraire mené à une augmentation de δ. Il semble donc permis de l'attribuer aux liaisons hydrogène NH...O formées dans les seuls mélanges pyrrole-oxyde. Dans ces conditions, la comparaison des différences δ correspondant aux trois oxydes traduirait la différence de caractère accepteur de proton entre le dioxanne d'une part, le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne d'autre part. Ces derniers seraient donc de meilleurs accepteurs. Cette interprétation est corroborée par l'ordre des valeurs des constantes de formation, K, des complexes pyrrole-oxyde que nous avons mesurées par spectrométrie dans l'ultraviolet [méthode proposée par Bellon ([3])].

Complexe.................	P-D.	P-THF.	P-THP.
K (l.mole^{-1}).............	0,90	1,85	1,85

L'incertitude sur K vaut ± 0,15 l.mole^{-1}.

Cas de la pipéridine et de la pyrrolidine. — La différence, δ, entre les valeurs de $\overline{V}^E_\infty$ comparées, est à nouveau plus faible dans les oxydes que dans le cyclohexane. Cette diminution pourrait être attribuée, ici, à l'interaction dipôle amine-dipôle oxyde, plus forte dans le cas de l'amine secondaire (μPip. > μNMPip. et μP^{ine} > μNMP^{ine}), *et* à l'existence éventuelle de liaisons NH...O dans le seul cas de l'amine secondaire.

On peut alors remarquer que les différences, δ, ne distinguent plus le dioxanne des deux autres oxydes; il semble donc permis d'attribuer ici un caractère prépondérant aux interactions dipôle-dipôle : un effet dominant des liaisons hydrogène se serait traduit, comme dans le cas du pyrrole, par une mise en évidence du dioxanne.

A ce sujet, notons qu'une étude de Favier [4], sur la polarisation diélectrique de ces mélanges, n'a pas révélé l'existence de complexes entre pipéridine ou pyrrolidine et dioxanne.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) J. Roveillo et M. Gomel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 845.
(2) J. Roveillo et M. Gomel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1655.
(3) L. Bellon, *Thèse*, Bordeaux, 1960.
(4) R. Favier et M. Gomel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1368.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences,
Rabat, Maroc
et *Laboratoire de Chimie XIII*
Faculté des Sciences,
86-*Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure précise de la consommation de l'oxygène dans les dernières étapes de l'oxydation lente des hydrocarbures.* Note (*) de

MM. Jean-Pierre Sawerysyn, Louis-René Sochet et Michel Lucquin, présentée par M. Paul Laffite.

La réalisation d'un réacteur « sans ajustage » permet, en méthode statique, une étude précise de la consommation des réactifs initiaux, ainsi que l'adjonction de gaz au cours de la réaction. L'existence d'une faible pression d'oxygène en fin de réaction est une condition nécessaire mais non suffisante de l'apparition du « pic d'arrêt ». Le phénomène contribue à la consommation totale des dernières traces d'oxygène.

L'apparition du « pic d'arrêt » [1], phénomène transitoire observé dans les dernières étapes de l'oxydation lente des hydrocarbures, est directement liée à la consommation de l'oxygène [[2], [3], [4]]. En raison de la présence d'une certaine quantité de réactifs initiaux dans le tube d'introduction (ajutage), nous ne sommes pas en mesure, en méthode statique, de déterminer avec précision [5] la quantité d'oxygène à la naissance du « pic d'arrêt », et de voir si le phénomène contribue ou non à sa consommation. Afin de nous affranchir de toute correction d'ajutage, nous réalisons un réacteur avec système de bouchage étanche (*fig.* 1) [6]. Le but de notre travail est de préciser le comportement de l'oxygène dans l'oxydation lente de basse température de l'isobutane, et en particulier dans les dernières étapes de la réaction.

1. Analyse de l'oxygène. — L'analyse chromatographique de l'oxygène a été réalisée pour les trois domaines divisant la zone de réaction lente de basse température de l'isobutane, sur l'isobare-isotherme 240 torr-310°C. Les faibles valeurs de la pression d'oxygène sont déterminées avec une erreur inférieure à 10 %.

Domaine de réaction lente seule (*fig.* 2). *Mélange* 30 % *RH.* — La concentration choisie se situe près de la limite d'apparition du « pic d'arrêt ». Dans les dernières étapes de la réaction, l'émission lumineuse I est directement proportionnelle à la pression partielle d'oxygène restant. L'extinction de la chimiluminescence est obtenue pour une pression très faible en oxygène, voisine du torr. Ce résultant montre que la présence d'une quantité faible d'oxygène dans les dernières étapes de la réaction est une condition nécessaire mais non suffisante de l'apparition du « pic d'arrêt ». Ceci confirme la nécessité de deux conditions pour l'apparition du phénomène [7].

Domaine de réaction lente avec « pic d'arrêt » séparé (*fig.* 3 *a*). *Mélange* 45 % *RH.* — A la naissance du « pic d'arrêt » nous détectons encore 7 torr d'oxygène. Cette pression diminue rapidement au cours du

développement accéléré du phénomène pour avoisiner 0,6 torr au sommet du « pic d'arrêt » et devenir pratiquement nulle à l'extinction de la luminescence. Une rupture de pente traduit la contribution du « pic d'arrêt » à la consommation de l'oxygène restant. Ce fait nouveau est lié à la seconde condition d'apparition du phénomène qui serait l'intervention d'un composé

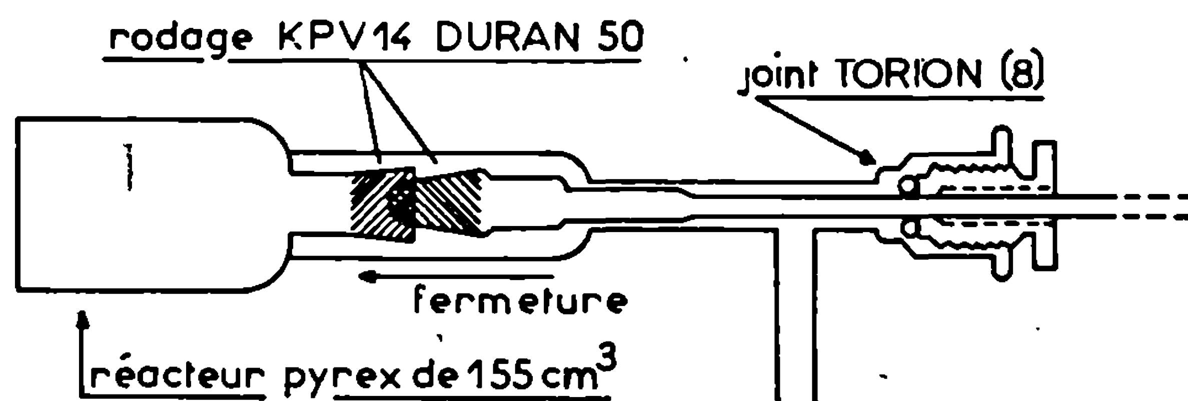


Fig. 1. — Réacteur avec système de bouchage.

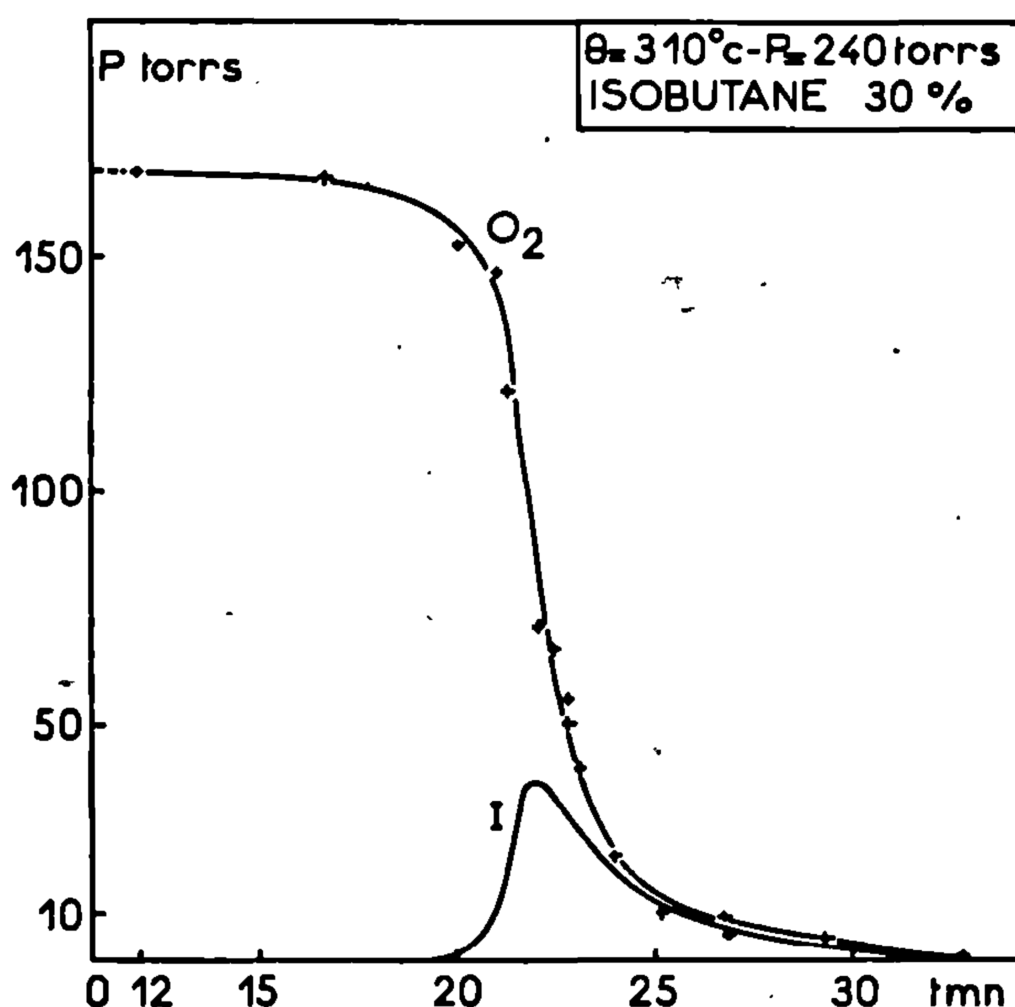


Fig. 2

intermédiaire peu stable, sans doute de nature peroxydique, dont la décomposition engendre de nouveaux radicaux. Il s'ensuit une accélération momentanée de la vitesse jusqu'à consommation quasi-totale de l'oxygène qui entraîne alors l'arrêt de la réaction.

Domaine de réaction lente et « pic d'arrêt » superposés (fig. 3 b). Mélange 85 % *RH.* — Les résultats observés sont moins nets. La pression résiduelle d'oxygène relevée au sommet du « pic d'arrêt » est de l'ordre de 1 torr.

2. Adjonction d'oxygène. — L'adjonction d'oxygène [8] à la naissance du « pic d'arrêt » se traduit par une diminution immédiate de la lumi-

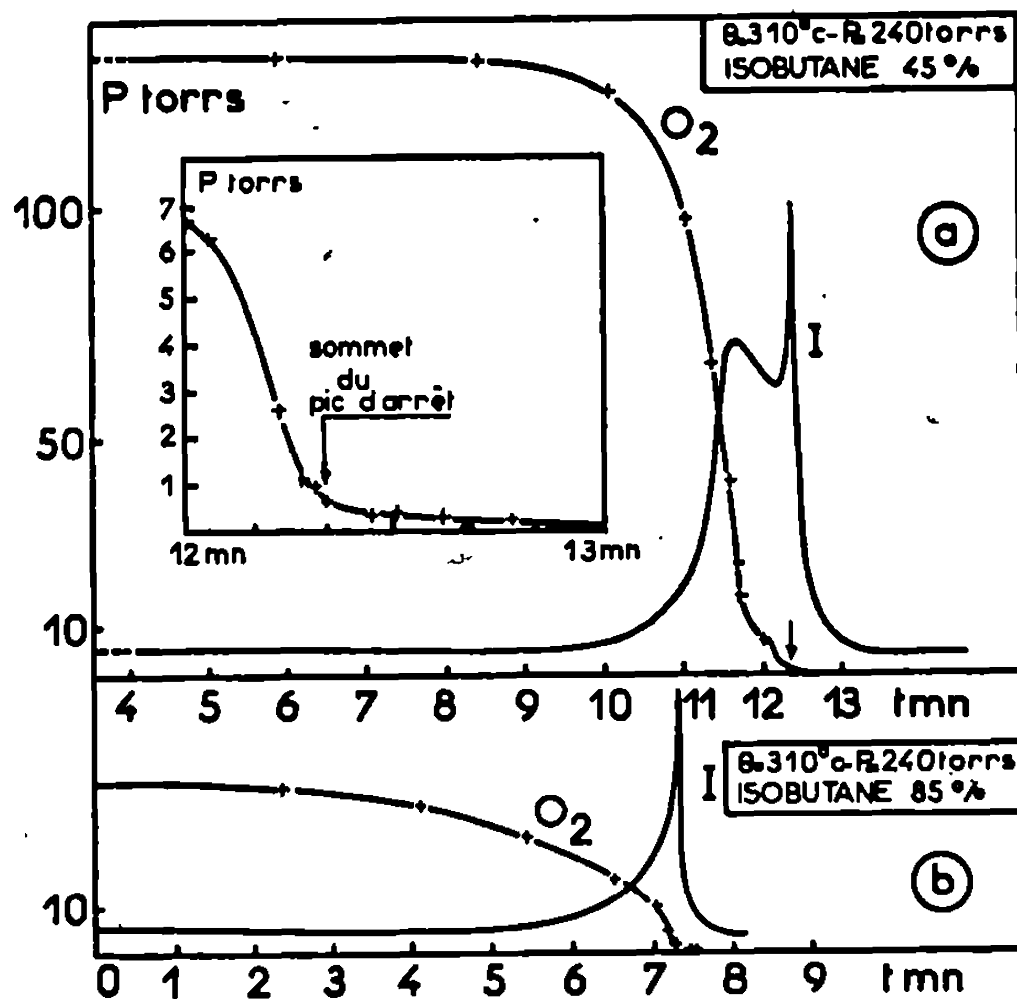


Fig. 3

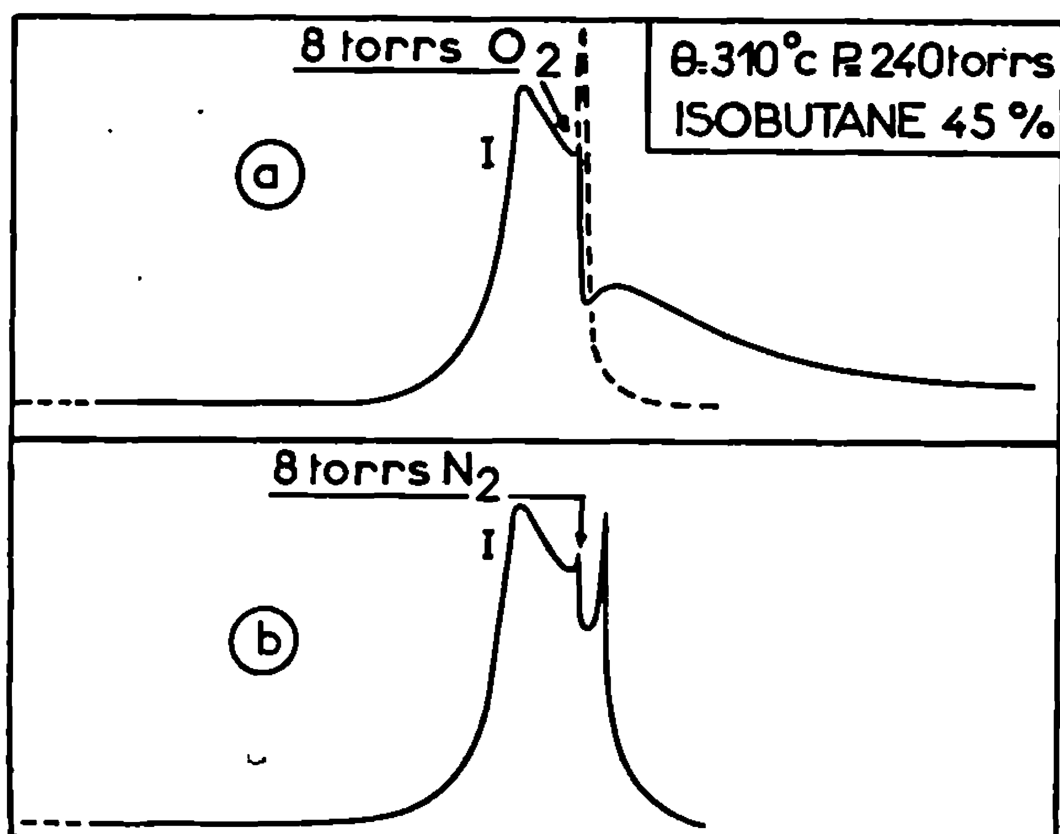


Fig. 4

nescence, la disparition du « pic d'arrêt » et l'apparition d'une nouvelle réaction lente (*fig.* 4 *a*). Nous représentons en pointillé l'évolution de la réaction sans adjonction. Par contre, dans les mêmes conditions, l'addition d'azote, qui ne peut agir que par ses propriétés physiques, n'entraîne pas la disparition du « pic d'arrêt » mais seulement une légère diminution de la luminescence (*fig.* 4 *b*).

La disparition du « pic d'arrêt » par adjonction d'oxygène montre bien que le phénomène n'intervient qu'en présence d'une concentration relativement faible en oxygène, c'est-à-dire qu'il est nécessairement lié à la

réactivité des radicaux alcoyle qui sont alors présents dans le milieu [(9) (10)]. L'oxygène ajouté transforme rapidement les radicaux alcoyle en radicaux peroxyle, dont l'évolution ultérieure engendre une nouvelle réaction lente.

La diminution brutale de la luminescence peut s'expliquer par transfert énergétique entre le formaldéhyde excité, qui est responsable de la luminescence et l'oxygène. Si l'oxygène joue apparemment et partiellement le rôle d'inhibiteur de luminescence, cette hypothèse ne peut en aucune façon rendre compte de l'apparition du « pic d'arrêt », dont le critère est avant tout de nature chimique.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 827.
(2) M. Lefebvre et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 775.
(3) L. R. Sochet et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 796.
(4) L. R. Sochet et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 977.
(5) J. C. Dechaux et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 982.

(6) Après fermeture du réacteur, les réactifs de l'ajutage sont évacués sans perturber la réaction qui est suivie par la mesure de son émission lumineuse I.

(7) F. Langrand, *Thèse*, 3e *Cycle*, Lille, 1967, Centre de Documentation, *C. N. R. S.*, T. 24.684.

(8) Après évacuation des réactifs, nous introduisons dans l'ajutage de l'oxygène à une pression préalablement définie et légèrement supérieure à celle présente dans le réacteur. L'introduction de l'oxygène est réalisée par simple détente. L'équilibre des pressions est instantanée. Un manomètre différentiel nous fournit une valeur approchée de la quantité d'oxygène injectée.

(9) J. C. Dechaux, F. Langrand, G. Hermant et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4031.
(10) L. R. Sochet et M. Lucquin, *Comb. and Flame*, 1969, (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie de la Combustion,*
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation du polymorphisme des molybdates de fer, de nickel et de cobalt.* Note (*) de MM. **Pierre Courtine** et **Jean-Claude Daumas**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'effet endothermique observé au cours de la transition polymorphique des molybdates $MMoO_4$ (M^{2+} = Fe, Co, Ni) a été évalué en analyse thermique différentielle (A. T. D.). L'interprétation du phénomène en fonction de l'énergie de stabilisation du champ cristallin rend compte, à la fois, des enthalpies de transition mesurées et des transitions optiques observées.

Les molybdates $MMoO_4$ où M représente les cations bivalents Fe, Ni, Co, de structure monoclinique (groupe d'espace $C\,2/m$) [(1), (2)] présentent une transition polymorphique observée par nous au cours d'une étude antérieure (3) et par d'autres auteurs [(4), (5), (6)].

L'analyse thermique de ces composés, qui fait l'objet de la présente Note, aboutit à une interprétation cohérente de ce polymorphisme.

En effet, l'analyse semi-micro-A. T. D. effectuée sous atmosphère d'azote sur des échantillons de $CoMoO_4$ (*b*) purs, montrent en effet endothermique dont le maximum se situe vers 407°C. Si le produit est refroidi dès la fin de la transition ou si on le trempe à partir d'une température inférieure ou égale à 800°C, on assiste à la transformation inverse. Celle-ci peut durer de quelques heures à quelques mois selon l'état du produit et la température de chauffe. On constate donc une véritable métastabilité de la phase (*a*) à la température ordinaire. Par contre si, après la transformation (*b*) → (*a*) on prolonge la chauffe jusqu'à 1 000°C, le produit refroidi ou trempé perd sa métastabilité à 35°C et la transition inverse a lieu rapidement. Celle-ci est accompagnée d'un effet exothermique avec brusque éclatement du cristal, fait expérimental déjà signalé [(4) à (7)] sans que l'on ait précisé exactement les conditions optimales du phénomène.

Les composés $FeMoO_4$ et $NiMoO_4$ sont soumis aux mêmes règles à la différence près du domaine de températures de transition à la pression atmosphérique dont le maximum de l'effet endothermique correspondant s'effectue respectivement aux températures de 335 et de 602°C.

Une étude semi-quantitative en micro-A. T. D. avec étalonnage préalable donne une première évaluation de l'enthalpie de transition ΔH_T pour chacun des trois composés, à savoir : 0,2 kcal/mole pour $FeMoO_4$; 0,9 kcal/mole pour $CoMoO_4$ et 1,9 kcal/mole pour $NiMoO_4$.

Les mesures microcalorimétriques plus précises sont en cours et permettront en particulier de tenir compte de la granulométrie des échantillons et des variations de leur capacité calorifique C_p dans tout l'intervalle de température de la transformation.

Interprétation. — Lors de la transition (*b*) → (*a*) d'un même composé, l'énergie calorifique apportée au système (et qui est ici mesurée) correspond à la différence ($\delta H_b - \delta H_a$) (8). Cette expression devrait varier d'un cation

à l'autre dans le même sens que l'ordre de grandeur de leur énergie de stabilisation (E_s). C'est ce que l'on constate dans la séquence des énergies de stabilisations croissantes Fe $\rightarrow$ Co $\rightarrow$ Ni. Celle-ci se retrouve, d'une part dans l'ordre croissant des températures de transition à pression constante; elle peut être déduite, d'autre part, en calculant la différence $\Delta(b) - \Delta(a)$ de paramètre de champ cristallin à partir des transitions optiques observées par certains auteurs [(9), (10), (11)] pour les ions Co^{2+} et Ni^{2+} :

En ce qui concerne Co^{2+}, les transitions

$$^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F) = 7\,200\ \text{cm}^{-1},$$
$$^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F) = 13\,600 \quad »$$
$$^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}(F) = 17\,200 \quad »$$

fournissent $\Delta(b) \simeq 8\,200\ \text{cm}^{-1}$. L'ion Co^{2+} dans la phase (a) : $[Co_{0,1}Mg_{0,9}MoO_4]$ donne $\Delta(a) \simeq 7\,900\ \text{cm}^{-1}$. D'où

$$\Delta(b) - \Delta(a) \simeq 300\ \text{cm}^{-1} \simeq 0,8\ \text{kcal/mole}; \qquad \Delta E_s = 0,6\ \text{kcal/mole}.$$

Dans le cas de l'ion Ni^{2+}, les transitions

$$^3T_2\ (F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F) = 7\,900\ \text{cm}^{-1} = 10\ Dq,$$
$$^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F) = 12\,800 \quad »$$
$$^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F) = 23\,800 \quad »$$

donnent pour la phase (a) $[Ni_{0,1}Mg_{0,9}MoO_4]$,

$$\Delta(a) = 10\ Dq = 7\,450\ \text{cm}^{-1}$$

et pour l'expression

$$\Delta(b) - \Delta(a) \simeq 450\ \text{cm}^{-1} \simeq 1,2\ \text{kcal/mole}; \qquad \Delta E_s = 1,4\ \text{kcal/mole}.$$

Il est remarquable que ces deux valeurs ne se trouvent pas très éloignées de celles des enthalpies ΔH_T de transition $(b) \rightarrow (a)$ mesurées pour ces deux composés. Cependant les spectres optiques des deux solutions solides au magnésium isotypes de la phase (a) ne sont pas tout à fait les mêmes que ceux des phases $CoMoO_4$ (a) et $NiMoO_4$ (a) purs, respectivement. La présence de Mg^{2+} dans le réseau augmente en effet la force des liaisons $M^{2+}—O^{2-}$.

Aucune donnée optique n'a été fournie encore pour $FeMoO_4$, mais on peut d'ores et déjà prévoir que la différence de paramètre Δ sera difficilement décelable, compte tenu de la faible valeur de l'énergie attendue ($\simeq$ 0,2 kcal/mole).

Certains auteurs (11) font état, pour $CoMoO_4$, d'un dédoublement de la transition $^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$. On peut supposer que celui-ci est dû à la présence dans ce composé de la phase (b) et de la phase (a). D'ailleurs ce fait semble être confirmé par les transitions de transfert de charges $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ observées qui correspondent à celles d'un molybdène tétraédrique $[MoO_4]$.

Quant au cation $Cu^{2+}(d^9)$ que l'on sait posséder en plus de l'énergie de stabilisation, une stabilisation due à l'effet Jahn Teller, la prévision de

l'existence d'une variété polymorphique reste douteuse, compte tenu de cet effet supplémentaire. Dans tous les cas il n'est plus dès lors possibe de le classer dans le même cas que Fe^{2+} (d^6) comme certains auteurs le laissaient supposer ([12]).

Signalons enfin qu'une autre interprétation en termes d'électronégativité a été tentée sommairement ([6]).

Du point de vue du mécanisme proprement dit de la transformation (*b*) → (*a*), des études cinétiques sont en cours qui tiennent compte du comportement thermique des échantillons soumis au dopage d'ions Cr^{3+} et Li^+ à différentes atmosphères gazeuses et suivant leur surface spécifique.

Quant à la transformation inverse, la restitution brutale observée de l'énergie calorifique acquise ne peut se produire à basse température que si le nombre de défauts de la phase (*a*) métastable, ainsi que son énergie de surface sont fortement diminués. C'est pourquoi, il est nécessaire de porter le composé à une température suffisamment élevée (1 100°C) pour observer la transition (*a*) → (*b*) à basse température. Le composé doit être à une température telle que l'énergie acquise puisse être entièrement restituée au système. Dès lors, si cette condition est remplie, on peut considérer que le composé se trouve dans un état thermodynamique métastable. Il suffira alors d'une naissance de germe de (*b*) provoquée, à partir des défauts de réseau par une contrainte mécanique (broyage par exemple), ou à partir de la surface par l'intervention d'un gaz (adsorption par exemple), pour provoquer la transformation inverse sans cinétique.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) G. W. Smith, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 1054 et 19, 1965, p. 269.

(2) A. W. Sleight, B. L. Chamberland et J. F. Weiher, *Inorg. Chem.*, 7, n° 6, 1968, p. 1093-1098.

(3) (*a*) P. Boutry, J.-C. Dumas, R. Montarnal, P. Courtine et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4811-4816; (*b*) P. Courtine, P. P. Cord, G. Pannetier, J.-C. Daumas et R. Montarnal, *Ibid.*, 1969, p. 4816-4820.

(4) A. W. Sleight et B. L. Chamberland, *Inorg. Chem.*, 7, n° 8, 1968, p. 1672-1675.

(5) Y. Trambouze, Y. Coleuille et Tran Hunthe, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 497.

(6) W. L. Larsen, Ohio State University, 1966.

(7) P. S. Mamykin et N. A. Batrakov, *Tekhnologya Silikatov, Yral'polytekhn inst. im S. M. Kirova*, 36, n° 150, 1966, p. 101-111.

(8) N. S. Hush et M. H. L. Pryce, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 244.

(9) H. Kasper, *Monatsh. Chem.*, 99, 1968, p. 1090.

(10) W. P. Doyle, G. Mc Guire et C. M. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968.

(11) J. H. Ashley et P. C. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2821.

(12) L. G. Van Uitert, R. C. Sherwood, H. J. Williams, J. J. Rubin et W. A. Bonner, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1964, p. 1447-1451.

(*Institut français du Pétrole,*
1 *et* 4, *avenue de Bois-Préau,*
92-*Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine*
et *Laboratoire*
de Cinétique chimique
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la nature des électrons sur les caractéristiques courant-tension de structures métal*-SiO-X (*X étant un métal, un semi-métal ou un semi-conducteur*). Note (*) de MM. **Yves Danto**, **Jean Salardenne** et **Mario Villagrasa**, transmise par M. Pierre Rouard.

De nombreux auteurs [(1), (2)] ont étudié les propriétés électriques des structures métal-isolant-métal en couches minces. Ces propriétés sont modifiées de façon permanente dès que la tension appliquée entre électrodes a dépassé une certaine valeur V_F; en particulier les caractéristiques $I = f(V)$ présentent alors une zone à résistance dynamique négative. La couche est « formée électriquement ».

Après une expérimentation sur des structures métal-SiO-métal, Simmons (2) a exposé une théorie complète, interprétant la forme de la caractéristique courant-tension, et les effets de mémoire associés. Cette théorie est basée sur les hypothèses suivantes :

a. La phase de « formation électrique » correspond à une injection dans l'isolant d'ions métalliques provenant de l'électrode positive. L'auteur justifie cette hypothèse par les résultats expérimentaux qu'il a obtenus : la nature du métal de l'électrode influe sur la possibilité de « formation électrique »; en particulier, le système Al-SiO-Al ne peut être « formé », ce qui s'expliquerait par la difficulté de faire diffuser des ions d'aluminium dans le SiO; de plus, la structure Al-SiO-Au n'est « formée » que si l'électrode d'or est polarisée positivement.

b. Les ions positifs forment une large bande d'impuretés à l'intérieur de la bande interdite de l'isolant, et, en fournissant des états permis intermédiaires, autorisent le passage des électrons d'une électrode à l'autre par effet tunnel.

Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié les conditions de « formation électrique » de structures Au-SiO-Au, Al-SiO-Au, Al-SiO-Al, Al-SiO-Bi et Al-SiO-Te obtenues par évaporation thermique sous un vide de 10^{-6} torr. L'électrode inférieure est déposée sur un support de pyrex poli optiquement. Les épaisseurs des différentes couches sont comprises entre 1 500 et 2 000 Å. Une tension périodique, triangulaire, est appliquée entre les deux électrodes.

Structure Al-SiO-Al. — Il a été possible d'obtenir des cycles $I = f(V)$ à résistance négative avec des structures Al-SiO-Al (*fig.* 1 *b*.). Cependant, il est nécessaire de prendre quelques précautions au stade de la condensation des électrodes d'aluminium :

— Si la couche supérieure est déposée immédiatement après celle de SiO, la « formation électrique » n'est en général pas possible. On constate, dans ce cas, lors de la mise à la pression atmosphérique, une détérioration rapide de la surface active du sandwich, qui se couvre d'îlots blanchâtres

évoquant la formation d'alumine. Cela pourrait correspondre à une première altération intervenue pendant la condensation et qui expliquerait l'impossibilité constatée de « formation électrique » alors même que la structure n'a jamais été exposée à l'atmosphère.

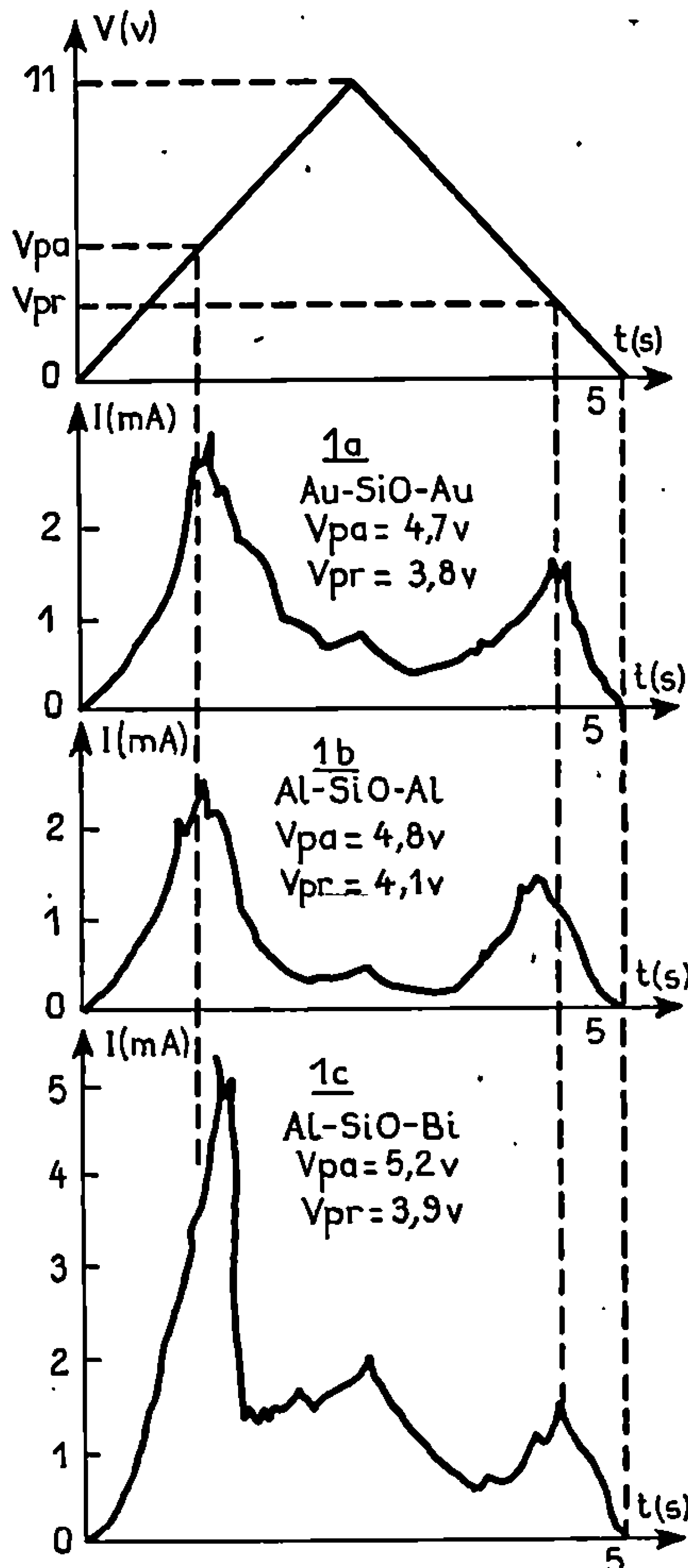


Fig. 1.

— Par contre, si chaque dépôt est effectué après refroidissement complet du précédent, on obtient un comportement analogue à celui des structures Au-SiO-Au (*fig.* 1*a*), tant pour les conditions de formation, que pour les caractéristiques des cycles. Le système Al-SiO-Au donne des résultats tout à fait analogues.

La fréquence de coupure [3] est de l'ordre de 10 Hz; l'effet de mémoire responsable de cette coupure [2] donne un rapport de résistances dans l'état « bloqué » et « passant » compris entre 100 et 1000; la tension « d'effacement » d'un état mémoire est de 3 V.

Structure Al-SiO-Bi. — Après application d'une tension V_F de 10 à 12 V, les structures Al-SiO-Bi, l'électrode de bismuth étant positive, et celle

d'aluminium ne l'ayant jamais été, présentent également des cycles $I = f(V)$ à résistance négative (*fig.* 1*c*). On peut remarquer que pour des épaisseurs d'électrodes et d'isolant identiques à celles des précédentes structures, les courants sont deux à trois fois plus importants. De plus, la chute du courant dans la zone à résistance négative est plus rapide que pour un sandwich Au-SiO-Au. Par contre, la fréquence de coupure, et les caractéristiques de l'effet de mémoire sont comparables. Il est à remarquer que si on inverse la polarité de la source, l'aluminium étant alors au pôle positif, les cycles se poursuivent sans aucune modification.

Structure Al-SiO-Te. — On a également obtenu la « formation électrique » de structures Al-SiO-Te, l'électrode de tellure ayant toujours été celle portée

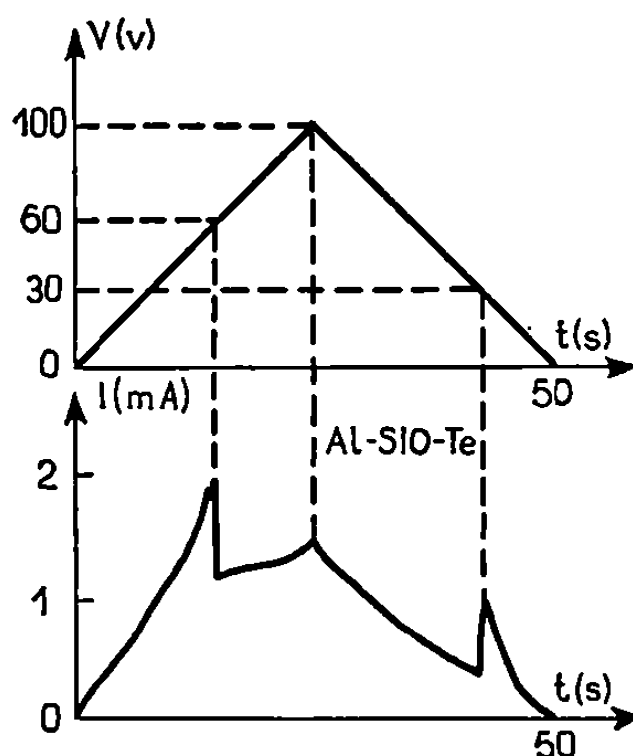


Fig. 2.

au potentiel positif. La figure 2 montre l'existence d'une zone de résistance négative pour $V_1 \simeq 60$ V (tension croissante) et pour $V_2 \simeq 30$ V (tension décroissante), les valeurs de ces deux tensions diminuant si l'épaisseur de l'électrode de tellure augmente. Les fortes valeurs de V_1 et de V_2 peuvent ainsi s'expliquer par la chute de tension dans la couche de tellure, dont la résistivité en couche mince a été trouvée voisine de $2{,}4\,\Omega.\text{cm}$; cela correspond pour l'épaisseur habituelle de l'électrode (de 0,15 à 0,2 μ) à une résistance de l'ordre de quelques dizaines de kiloohms). Cette interprétation est confirmée par l'observation expérimentale suivante : la tension étant fixée à une valeur légèrement inférieure à V_1 (par exemple 45 V), la chute brutale du courant intervient après quelques dizaines de secondes. Cet effet correspond à la diminution de résistance de la couche de tellure, due à l'échauffement par effet Joule, et à l'augmentation corrélative de la tension aux bornes de la partie active de la structure.

Il est important de remarquer que l'inversion de la polarité de la source n'entraîne encore dans ce cas aucune modification des cycles $I = f(V)$.

Conclusion. — Nous avons pu montrer que la nature de l'électrode portée au potentiel positif, dans le phénomène de « formation électrique » de structures métal-SiO-X, n'a pas un rôle déterminant. Il ne semble donc pas que ce phénomène soit exclusivement lié à une injection dans l'isolant, d'ions de métaux du premier groupe. De plus, le caractère électronégatif du tellure paraît exclure, dans ce cas, la possibilité d'injection d'ions de l'électrode positive dans le SiO.

On pourrait alors penser que la bande d'états d'énergie rendant possible l'effet tunnel est constituée en partie d'ions de silicium positifs, formés à partir d'atomes de Silicium initialement présents dans la couche de SiO. La phase de « formation électrique » correspondrait à l'ionisation de ces atomes de silicium.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) Hickmott, *J. Appl. Phys.*, 33, n° 9, 1962, p. 2669-2682; 35, n° 7, 1964, p. 2118-2122 et 36, n° 6, 1965, p. 1885-1896; Pollack-Freitag-Morris, *Electrochem. Techn.*, mars 1963, p. 96-100; Giraud-Héraud, *Thèse 3e cycle*, Faculté des Sciences, Lyon, 1964; Mme Barriac, MM. Pinard et Davoine, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 423.

(2) Verderber et Simmons, *Phil. Mag.*, Grande-Bretagne, 16, n° 143, 1967, p. 1049-1061; Simmons et Verderber, *Proc. Roy. Soc.*, A, 301, 1967, p. 77.

(3) On appellera ici « fréquence de coupure » la fréquence de la tension périodique triangulaire pour laquelle les zones de résistance négative ont disparu.

(Faculté des Sciences de Bordeaux,
Laboratoire de Physique CB-BG,
et Électrotechnique,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)

PHOTOCHIMIE. — *Réactions d'enlèvement d'un atome de chlore au tétrachlorure de carbone et à l'hexachloroéthane par les radicaux bromométhyle.* Note (*) de Mme **Simone Hautecloque** et Mlle **Minh Pham**, présentée par M. Georges Champetier.

Les photolyses de CH_2Br_2 et CD_2Br_2 ont été étudiées de 100 à 275°C. L'effet isotopique sur la cinétique des réactions des atomes de brome avec CH_2Br_2 et CD_2Br_2 a été mesuré, $k_H/k_D = 0,6 \exp(1400/RT)$.

Aux réactions



$$\dot{C}H_2Br + CCl_4 \rightarrow CH_2BrCl + \dot{C}Cl_3 \quad \text{et} \quad \dot{C}H_2Br + C_2Cl_6 \rightarrow CH_2BrCl + \dot{C}_2Cl_5$$

correspondent respectivement les valeurs d'énergie d'activation de $14,3 \pm 1,5$ et $6,3 \pm 0,7$ kcal.mole^{-1}.

La photolyse du dibromométhane a été étudiée en phase gazeuse afin d'être utilisée comme source de radicaux bromométhyle. Le dispositif classique employé pour la photolyse ultraviolette en phase gazeuse est constitué dans le présent travail par une cellule de quartz cylindrique fermée par deux fenêtres planes et placée dans un four dont la température est mesurée par un thermocouple. Les produits introduits dans la cellule par distillation sous vide après purification par fractométrie sont irradiés par un faisceau lumineux provenant d'une lampe à vapeur de mercure disposée au foyer d'une lentille de quartz. Compte tenu du spectre d'absorption de CH_2Br_2, un filtre qui laisse passer le rayonnement de longueur d'onde $\lambda \geq 2\,800$ Å a été placé devant la cellule. Après irradiation les produits formés sont recueillis, séparés, analysés par fractométrie et identifiés par spectrométrie infrarouge.

L'énergie de dissociation de la liaison C—Br dans CH_2Br_2 étant 62,5 kcal.mole^{-1} (1), soit environ 30 kcal.mole^{-1} de moins que celle de la liaison C—H, et en raison de l'élimination des courtes longueurs d'onde, l'absorption ultraviolette par le dibromométhane conduit vraisemblablement à une coupure de la liaison C—Br suivant l'acte photochimique primaire :



$$(1) \qquad CH_2Br_2 + h\nu \rightarrow \dot{C}H_2Br + Br.$$

Les principaux produits formés sont BrH et CBr_3H. Parmi les réactions secondaires susceptibles d'intervenir, nous considérons les réactions suivantes :



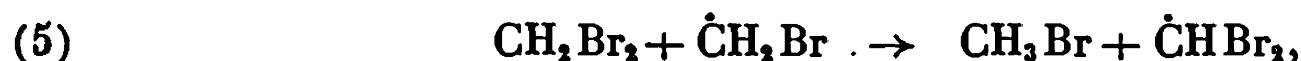
$$(2) \qquad Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M,$$



$$(3) \qquad \dot{C}H_2Br + Br \rightarrow CH_2Br_2,$$



$$(4) \qquad CH_2Br_2 + Br \rightarrow BrH + \dot{C}HBr_2,$$



$$(5) \qquad CH_2Br_2 + \dot{C}H_2Br \rightarrow CH_3Br + \dot{C}HBr_2,$$



$$(6) \qquad CH_3Br + Br \rightarrow \dot{C}H_2Br + HBr,$$



(7) $\dot{C}HBr_2 + Br \rightarrow CHBr_3,$



(8) $Br_2 \xrightarrow[\text{ou thermiquement}]{h\nu} 2\,Br,$



(9) $\dot{C}H_2Br + \dot{C}H_2Br \rightarrow 2\,BrH + C_2H_2.$

Les irradiations, d'une durée de 1 h, ont été effectuées dans l'intervalle de température allant de 100 à 275°C. Les expériences montrent une croissance rapide de la décomposition de CH_2Br_2 avec la température, alors que la décomposition thermique de celui-ci n'intervient qu'au delà de 275°C. La vitesse de formation de CBr_3H est proportionnelle au temps d'irradiation. Le rapport des vitesses de formation de CBr_3H et BrH reste constant dans tout le domaine de température; nous pensons que la formation de BrH est due à la réaction (4), CBr_3H étant formé par la réaction (7). Ainsi la variation de la décomposition photochimique avec la température

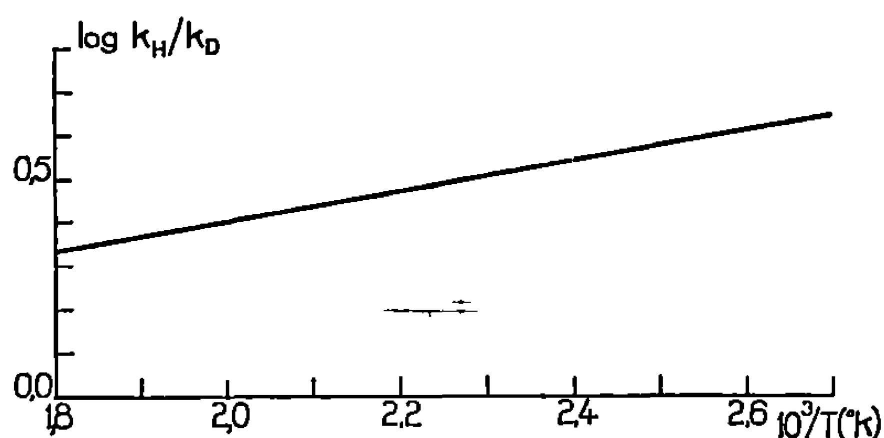


Fig. 1.

proviendrait essentiellement de la réaction (4). Les autres réactions secondaires n'interviendraient que faiblement.

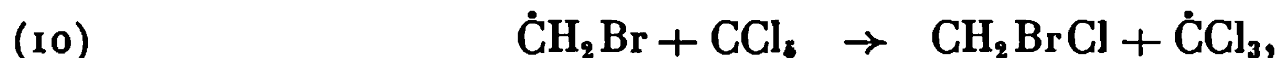
L'étude de la photolyse de CD_2Br_2 semble confirmer ce mécanisme. La comparaison des vitesses de formation de BrH et BrD met en évidence un effet isotopique $k_H/k = 0{,}6\exp(1400/RT)$. La courbe représentant les variations de k_H/k_D en fonction de $1/T$ (*fig.* 1) est obtenue à partir des courbes expérimentales d'Arrhénius caractérisant chaque réaction.

La partie linéaire de ces représentations d'Arrhénius (domaine des températures élevées) permet d'attribuer à la réaction (4) l'énergie d'activation $E_{a(H)} = 13{,}7 \pm 1{,}5$ kcal.mole^{-1}, et à la réaction correspondante pour CD_2Br_2, $E_{a(D)} = 15{,}1 \pm 0{,}8$ kcal.mole^{-1}.

Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur attendu. Kistiakowsky et Van Artsdalen [2] ont obtenu pour la réaction $Br + CH_3Br \rightarrow BrH + \dot{C}H_2Br$, $E_a = 15{,}85$ kcal.mole^{-1}, l'énergie de dissociation de la liaison CH_2Br—H, supérieure de 7,5 kcal.mole^{-1} à celle de la liaison $CHBr_2$—H [3], expliquant la différence observée avec les énergies d'activation ci-dessus.

D'après le mécanisme proposé, les radicaux CH_2Br sont essentiellement formés par l'acte photochimique primaire; de ce fait, l'étude des réactions d'enlèvement d'atome de chlore à CCl_4 et C_2Cl_6 par ces radicaux a pu être effectuée.

En présence de CCl_4, les principaux produits de la photolyse sont BrH, CBr_3H, CH_2BrCl et CCl_3Br. Ces deux derniers produits sont dus aux réactions suivantes :



(10) $$\dot{C}H_2Br + CCl_4 \rightarrow CH_2BrCl + \dot{C}Cl_3,$$



(11) $$\dot{C}Cl_3 + Br \rightarrow CCl_3Br.$$

La courbe d'Arrhénius (*fig.* 2) pour la réaction d'enlèvement d'un atome de chlore à CCl_4 par les radicaux CH_2Br correspond à une énergie d'activation de 14,3 ± 1,5 kcal.mole^{-1}.

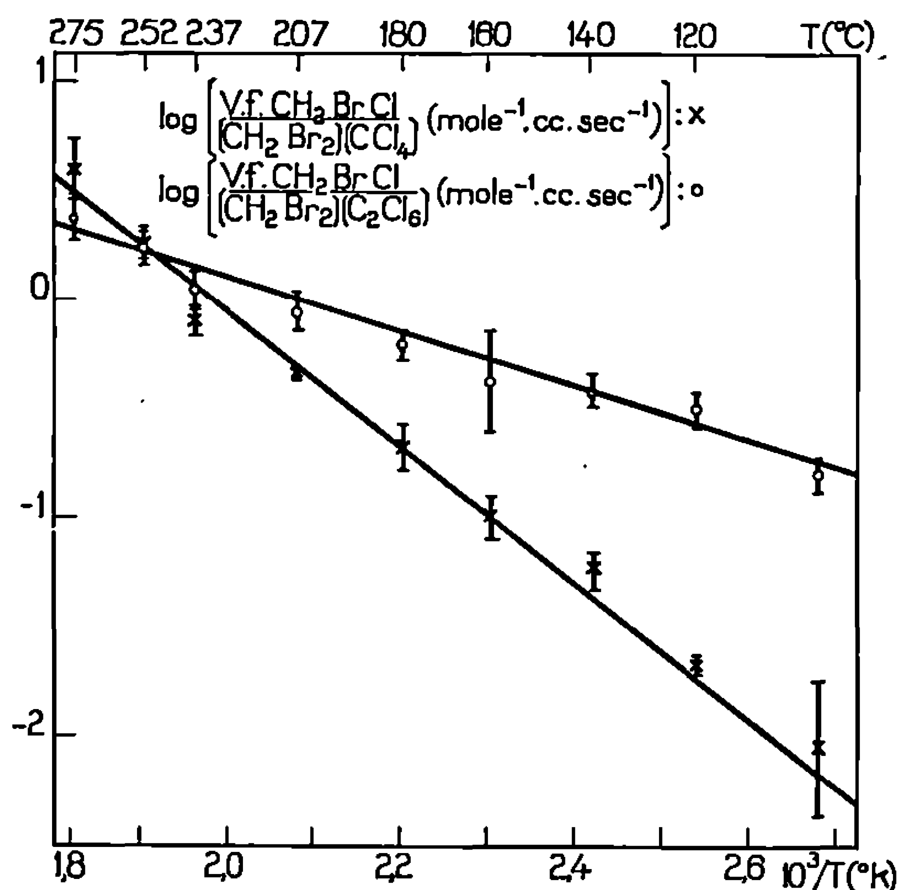
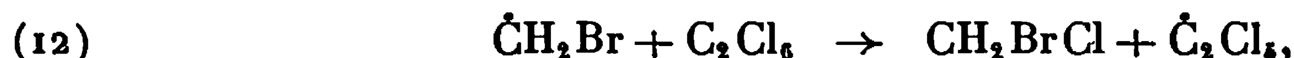


Fig. 2.

△, × : moyennes de trois à cinq expériences.
I : erreurs moyennes.

Dans le cas de l'étude de la réaction



(12) $$\dot{C}H_2Br + C_2Cl_6 \rightarrow CH_2BrCl + \dot{C}_2Cl_5,$$

les résultats sont beaucoup plus dispersés, par suite d'une décomposition partielle hétérogène de C_2Cl_6. La pente de la droite

$$\log \frac{\text{Vitesse de formation de } CH_2BrCl}{[CH_2Br_2].[C_2Cl_6]}$$

en fonction de $1/T$ (*fig.* 2) correspond à une énergie d'activation $E_a = 6,3 \pm 0,7$ kcal.mole^{-1}.

Une énergie d'activation de $12,9 \pm 0,8$ kcal.mole^{-1} a été attribuée par Tomkinson et Pritchard [4] à la réaction d'enlèvement d'un atome de chlore à CCl_4 par les radicaux CH_3. La liaison $CH_2Br—Cl$ formée au cours de la réaction (10) ayant une énergie de dissociation inférieure d'environ 5 kcal à celle de $CH_3—Cl$, on s'attend à trouver une valeur plus élevée de l'énergie

d'activation pour cette réaction. En effet, l'énergie d'activation que nous obtenons pour la réaction d'enlèvement d'un atome Cl à CCl_4 par CH_2Br est 14,3 ± 1,5 kcal.mole^{-1}.

L'énergie d'activation obtenue pour la réaction d'enlèvement de chlore à C_2Cl_6 par CH_2Br paraît faible si on la compare à la valeur de 10,1 ± 0,9 kcal.mole^{-1} obtenue pour la réaction analogue des radicaux CH_3 [4].

A 250°C les constantes de vitesse des réactions (10) et (12) sont égales. Le rapport des facteurs préexponentiels observé est $A_{10}/A_{12} = 2,2.10^3$.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) M. SZWARC et A. H. SEHON, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 656.
(2) G. B. KISTIAKOWSKY et E. R. VAN ARTSDALEN, *J. Chem. Phys.*, 12, 1944, p. 469.
(3) N. N. SEMENOV, *Some problems in chemical kinetics and reactivity*, I, Princeton University Press, 1958, p. 24.
(4) D. M. TOMKINSON et H. O. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 70, 1966, p. 1579.

(*C. N. R. S., Équipe de Recherche de Physicochimie isotopique, Laboratoire de Chimie physique,* 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Contribution à l'étude du diagramme d'équilibre de phases du système* Cu-Nb. Note (*) de M[me] **Colette Allibert**, MM. **Jean Driole** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs présentent un nouveau tracé du diagramme binaire Cu-Nb, obtenu par analyse thermique intégrale, réalisée dans un four chauffé par induction en moyenne fréquence.

Des études entreprises au laboratoire sur les diagrammes ternaires Cu-Nb-Ta et Cu-Nb-W se sont heurtées à la mauvaise connaissance du diagramme d'équilibre de phases binaires Cu-Nb; les interprétations des mesures expérimentales sont incohérentes, et conduisent à des tracés de diagrammes différents quant au nombre et à la nature supposée des phases [(1), (2)]. Aussi avons-nous entrepris de redéterminer ce diagramme.

Les difficultés technologiques que représente cette étude proviennent du vaste domaine de température que couvre le diagramme, de la forte pression de vapeur du cuivre en regard de celle du niobium, et enfin de la réactivité importante du niobium vis-à-vis du milieu ambiant. Seule une méthode d'investigation de mise en œuvre simple, en l'occurrence l'analyse thermique intégrale, nous a permis de surmonter ces difficultés.

La cellule de mesure est couplée à un inducteur moyenne fréquence (10 kHz, 30 kVA). Ce mode de chauffage provoque un brassage énergique du bain et, par là même, une homogénéisation de la température et de la concentration. Pour éviter les effets de lévitation, l'inducteur comporte une spire terminale à pas inversé.

L'échantillon, pesant une centaine de grammes, est placé dans un creuset de zircone muni d'un couvercle étanche limitant la volatilisation du cuivre; en outre, celle-ci est fortement réduite par l'emploi d'hélium sous pression atmosphérique. La température est mesurée à l'aide de thermocouples W-Re 5 %/W-Re 26 %, la montée et la descente en tempé-

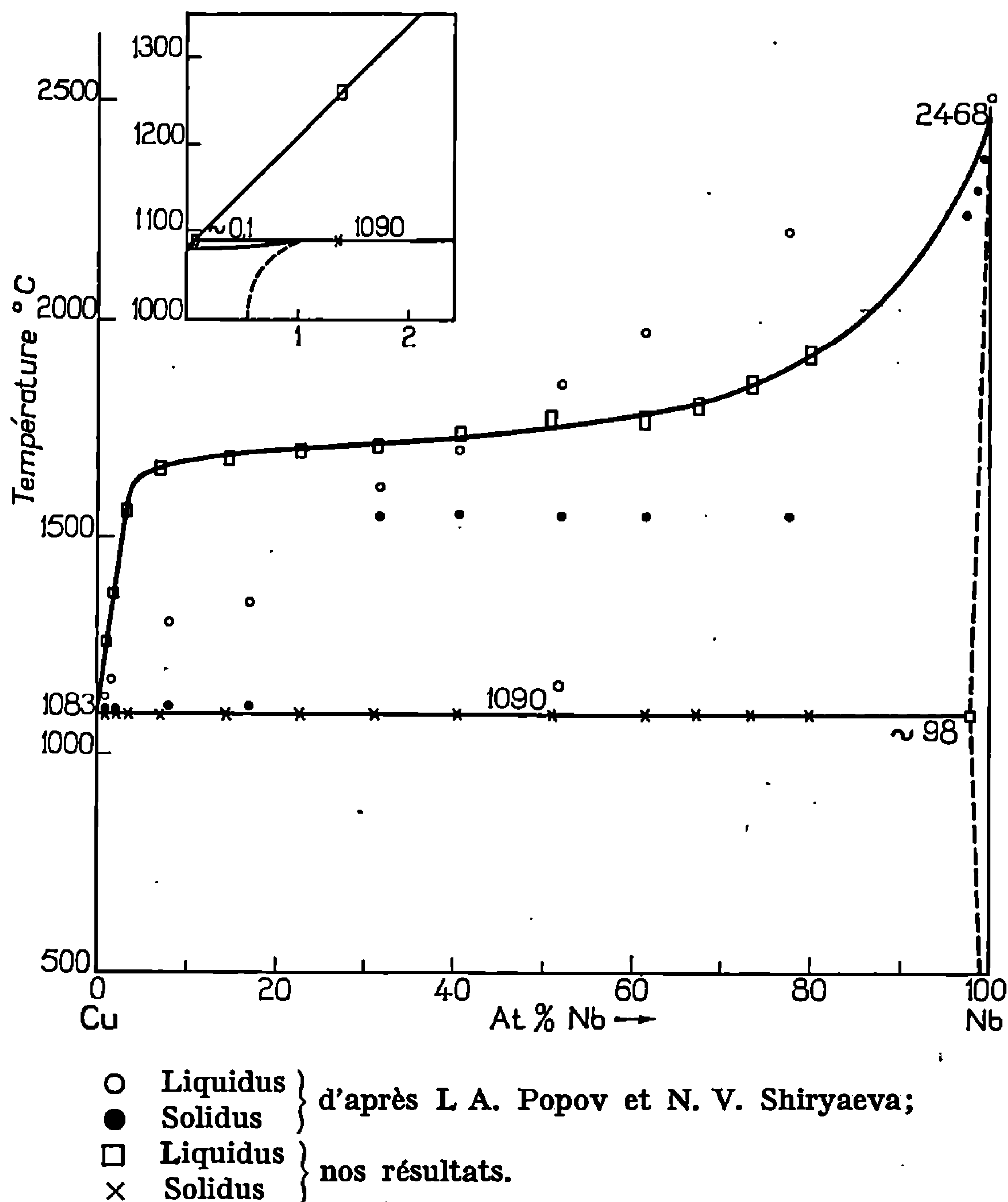
Tableau.

Diagramme Cu-Nb.

Alliages (at. % Nb).	Liquidus (°C).	Solidus (°C).	Alliages (at. % Nb).	Liquidus (°C).	Solidus (°C).
1,4.......	1260	1090	40,6.......	1750	1090
2,1.......	1375	1090	50,9.......	1770	1090
3,5.......	1560	1090	61,5.......	1770	1090
7,1.......	1660	1090	67,5.......	1800	1090
14,6.......	1680	1090	73,3.......	1850	1090
22,7.......	1700	1090	79,8.......	1920	1090
31,4.......	1710	1090			

rature étant programmées suivant une fonction linéaire de la puissance d'alimentation du générateur.

Les gradients de température, mesurés entre le centre et la périphérie de l'échantillon d'une part, entre le fond et la surface d'autre part, n'excèdent pas 10° à 1800°C. Le thermocouple de mesure, protégé par une gaine en zircone, est placé dans l'axe de l'échantillon. Pour remédier à



○ Liquidus, ● Solidus } d'après L A. Popov et N. V. Shiryaeva;
□ Liquidus, × Solidus } nos résultats.

sa fragilité et pour conserver sa fiabilité, la soudure est refaite après chaque expérience; on vérifie que la reproductibilité des mesures, à la température de fusion du cuivre, est meilleure que 5°C.

Treize alliages contenant de 1 à 85 % de niobium ont été étudiés. Les seules transformations observées sur les thermogrammes correspondent à une réaction péritectique à 1090 ± 2°C. L'observation micrographique et l'analyse par diffraction de rayons X des échantillons trempés après maintien au palier péritectique, mettent toujours en évidence deux phases, l'une très riche en cuivre, l'autre très riche en niobium.

Notre détermination de la réaction péritectique étant en bon accord avec celle de Argent et Goosey [3], nous avons adopté le tracé de ces auteurs dans la région très riche en cuivre. La limite de solubilité du cuivre dans le niobium, à 1090°C, par contre, a été déterminée par dosage à la microsonde électronique : les mesures effectuées sur trois échantillons contenant 14, 25 et 80 % de cuivre la situent à 2 at. % Cu.

Nos points expérimentaux (tableau), confrontés à ceux de Popov et Shiryaeva [1] (*fig.*), montrent un désaccord flagrant. Dans leur interprétation, ces auteurs tracent une lacune de miscibilité, que nous n'avons pas retrouvée. Toutefois, le liquidus très aplati de notre diagramme témoigne d'une forte tendance à la démixtion.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) I. A. Popov et N. V. Shiryaeva, *Russian J. of Inorganic Chemistry*, 6, n° 10, 1961, p. 1184-1187.

(2) R. P. Elliot, *Constitution of binary alloys*, First Supplement, p. 253.

(3) B. B. Argent et R. E. Goosey, Department of Metallurgy, University of Sheffield, Private Communication, 1957, p. 566.

(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S.-E.N.S.E.E.G.,
18, *rue Hoche,*
38-*Grenoble, Isère.)*

MÉTALLURGIE. — *Influence des contraintes normales à la direction de glissement sur la valeur des cissions critiques de monocristaux déterminées par essai de traction.* Note (*) de MM. **François Leroy, Jean-Michel Duranseaud** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le calcul des cissions critiques de glissement à partir des limites élastiques mesurées par essai de traction donnent, dans certains cas, des résultats dispersés. Ce fait peut être mis en corrélation avec les variations des contraintes normales à la direction de glissement lorsque l'axe de traction prend des orientations diverses. On a montré que, pour certains métaux cubiques centrés, la cission critique suit une loi de variation en fonction de la contrainte normale au plan de glissement.

Lorsqu'un monocristal, soumis à des contraintes croissantes, commence à se déformer par glissement, il est admis :

— qualitativement : que le glissement se produit suivant une direction bien déterminée, généralement parallèle à une direction cristallographique dense, et sur un plan qui peut être, soit parallèle à un plan cristallographique bien déterminé, soit proche du plan géométrique de cisaillement maximal contenant la direction de glissement.

— quantitativement : que le glissement débute lorsque la contrainte de cisaillement suivant la direction de glissement atteint une valeur déterminée appelée « cission critique » (loi de Schmid et Boas).

Il est donc admis implicitement que ni la contrainte de cisaillement τ' normale à la direction de glissement, ni la contrainte σ_n normale au plan de glissement, ne jouent un rôle dans le déclenchement du glissement.

En fait, nous avons montré précédemment (¹) que la cission critique τ_0 mesurée par un essai de cisaillement avec sollicitation normale, varie lorsqu'on fait croître la sollicitation normale agissant en traction. Parallèlement nous montrons ci-dessous qu'il est possible d'étudier l'influence des contraintes normales à la direction de glissement par des essais de traction effectués sur des monocristaux d'orientations diverses.

La figure 1 représente une éprouvette de traction repérée par rapport à un trièdre tri-rectangle dont les axes sont :

AG : parallèle à la direction de glissement;

AN : perpendiculaire au plan de glissement;

AG' : perpendiculaire à la direction de glissement dans le plan de glissement.

La direction de l'axe de l'éprouvette est caractérisée par les angles ψ, Φ, χ; S est la section normale à l'axe de l'éprouvette.

L'application de la force F soumet le plan de glissement à une contrainte $\sigma = (F/S)\cos\varphi$, dont les composantes sur les trois axes indiqués sont respectivement $\tau = \sigma\cos\psi$, $\sigma_n = \sigma\cos\varphi$ et $\tau' = \sigma\cos\chi$.

Pour exploiter l'essai de traction, il semble nécessaire de faire intervenir non seulement la contrainte τ mais encore les deux contraintes σ_n et τ' qui pourront apparaître sous la forme des rapports $r = \sigma_n/\tau$ et $r' = \tau'/\tau$ indépendants de l'intensité de la force F.

Il serait en principe souhaitable de suivre les variations de τ_0 en fonction de r et r'. Toutefois, dans les exemples que nous avons étudiés, les valeurs

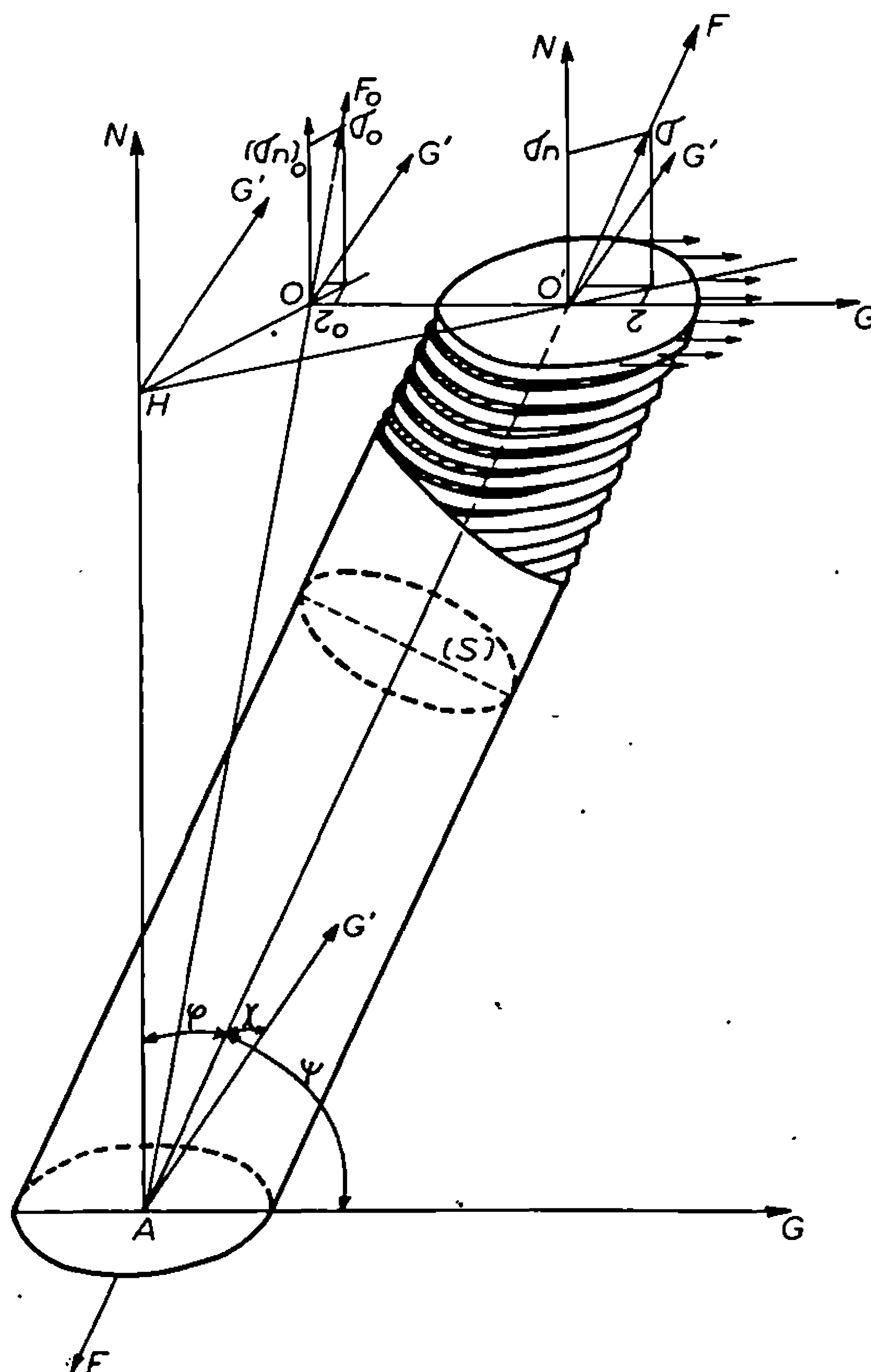


Fig. 1. — Schéma d'une éprouvette monocristalline soumise à un essai de traction.

de r' restaient groupées. Nous avons donc négligé la variable r' dont l'influence semble du reste limitée.

En application des considérations précédentes, nous avons établi la figure 2 d'après les courbes des essais effectués par F. Terasaki [2] sur des monocristaux de fer pur. Selon les orientations de l'axe de traction, deux types de plans de glissement avaient été observés : des plans {011} et des plans {112}. La représentation employée montre :

— que la loi de Schmid et Boas, confirmée à des températures voisines de la température ambiante, devient de plus en plus inexacte lorsque la température baisse;

— pour les basses températures, les valeurs du cisaillement critique dépendent de l'état contraint. Le rapport r' ne variant qu'entre o et o,5, l'évolution de la cission critique τ_0 a été étudiée en fonction de r. On observe que le cisaillement critique sur les plans $\{011\}$ suit une loi de variation décroissante en fonction de r;

— le cisaillement critique sur les plans $\{112\}$ est légèrement supérieur à celui qu'ont obtiendrait sur les plans $\{011\}$ pour une même contrainte

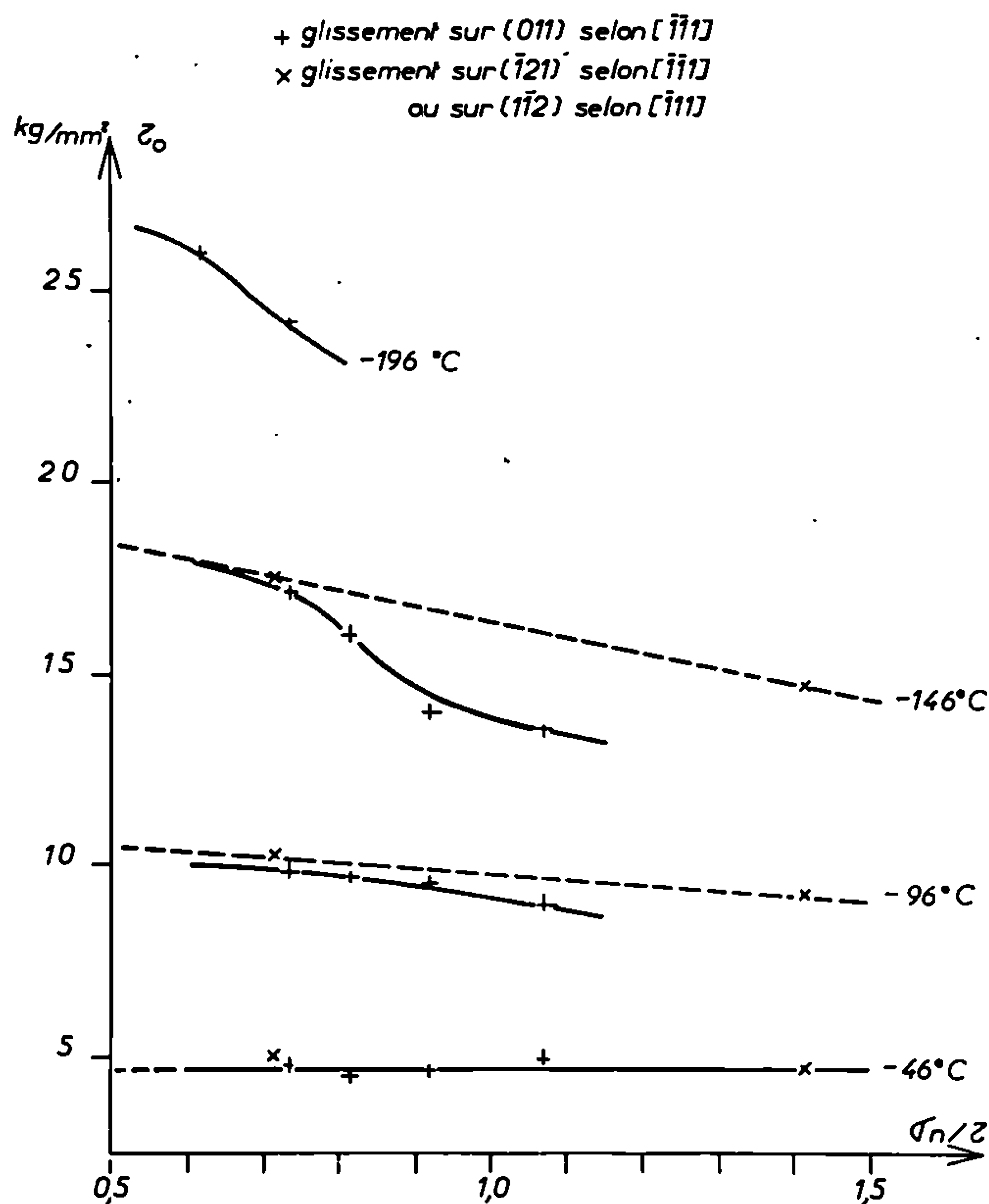


Fig. 2. — Cissions critiques de cristaux de fer pur
à diverses températures et pour diverses orientations de l'axe de traction.
+ glissement sur (011) selon [$\bar{1}\bar{1}1$];
× glissement sur ($\bar{1}21$) selon [$1\bar{1}1$] ou sur ($1\bar{1}2$) selon [$\bar{1}11$].

normale. On ne dispose pas d'un nombre suffisant d'essais pour construire la courbe des variations de la cission critique sur les plans $\{112\}$.

La figure 3 a été établie à partir des essais de R. M. Rose et coll. [3] effectués sur des monocristaux de tungstène : alors que les valeurs brutes des cissions critiques apparaissent très dispersées, notre graphique montre l'existence d'une loi de variation. Le nombre des valeurs numériques n'est pas suffisant pour pouvoir construire la courbe des variations de la cission critique sur les plans $\{011\}$. On constate seulement qu'elle se disposerait en dessous de la courbe des variations de la cission critique sur les plans $\{112\}$.

Dans les deux exemples précédents, les cissions critiques de glissement ont pu être mises en corrélation avec la contrainte normale au plan de glissement et on observe que la cission critique est fonction décroissante de la contrainte normale (considérée comme positive lorsqu'elle agit en

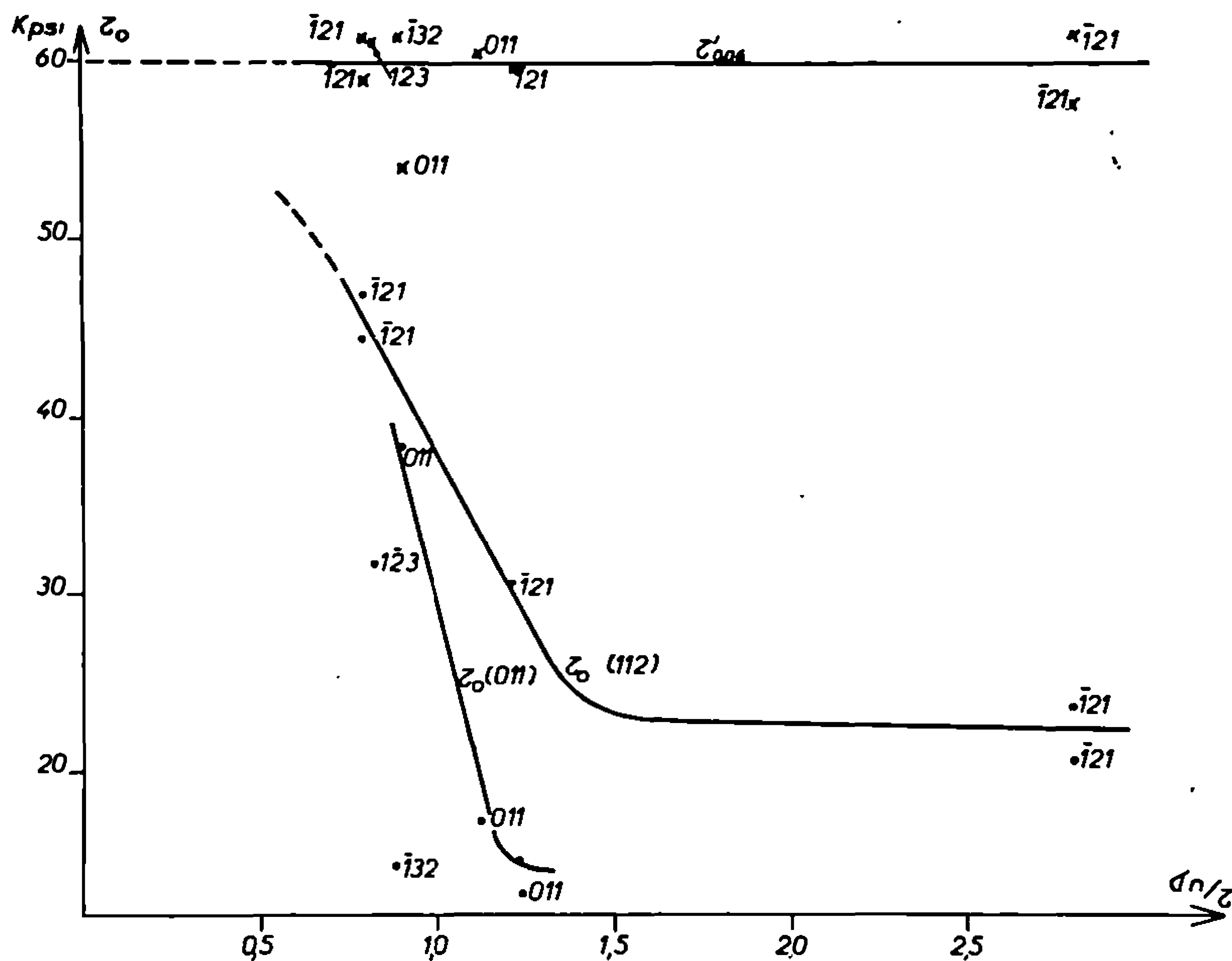


Fig. 3. — Cissions critiques $\tau_0(011)$ et $\tau_0(112)$ sur les plans {011} et {112} de cristaux de tungstène pour diverses orientations de l'axe de traction. Cission $\tau'_{0,06}$ pour un allongement de 6 %.

Les plans de glissement considérés sont marqués à côté des points expérimentaux.

traction). D'autres exemples de métaux cubiques centrés nous ont conduits aux mêmes conclusions.

Il faut cependant noter que les valeurs numériques disponibles ne nous ont pas permis d'analyser l'influence de la cission τ', normale à la direction de glissement. Il semble qu'elle puisse être négligée en première approximation. Pour préciser ce point, il serait intéressant de faire des essais de traction en choisissant les orientations de l'axe de traction, de telle manière qu'ou bien le rapport r, ou bien le rapport r', reste constant.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) J.-M. Duranseaud, F. Leroy et C. Goux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1763.

(2) F. Terasaki, *Thèse*, Paris, 1966.

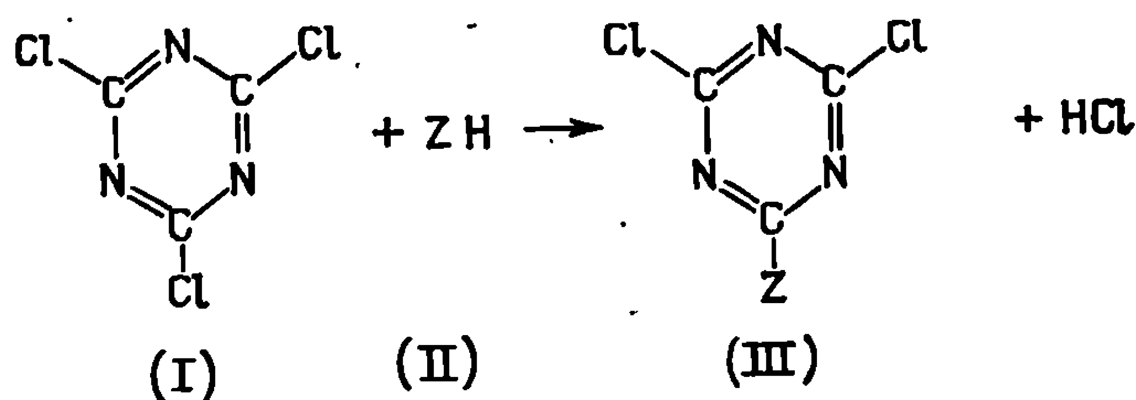
(3) R. M. Rose, D. P. Ferriss et J. Wulff, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 981.

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)

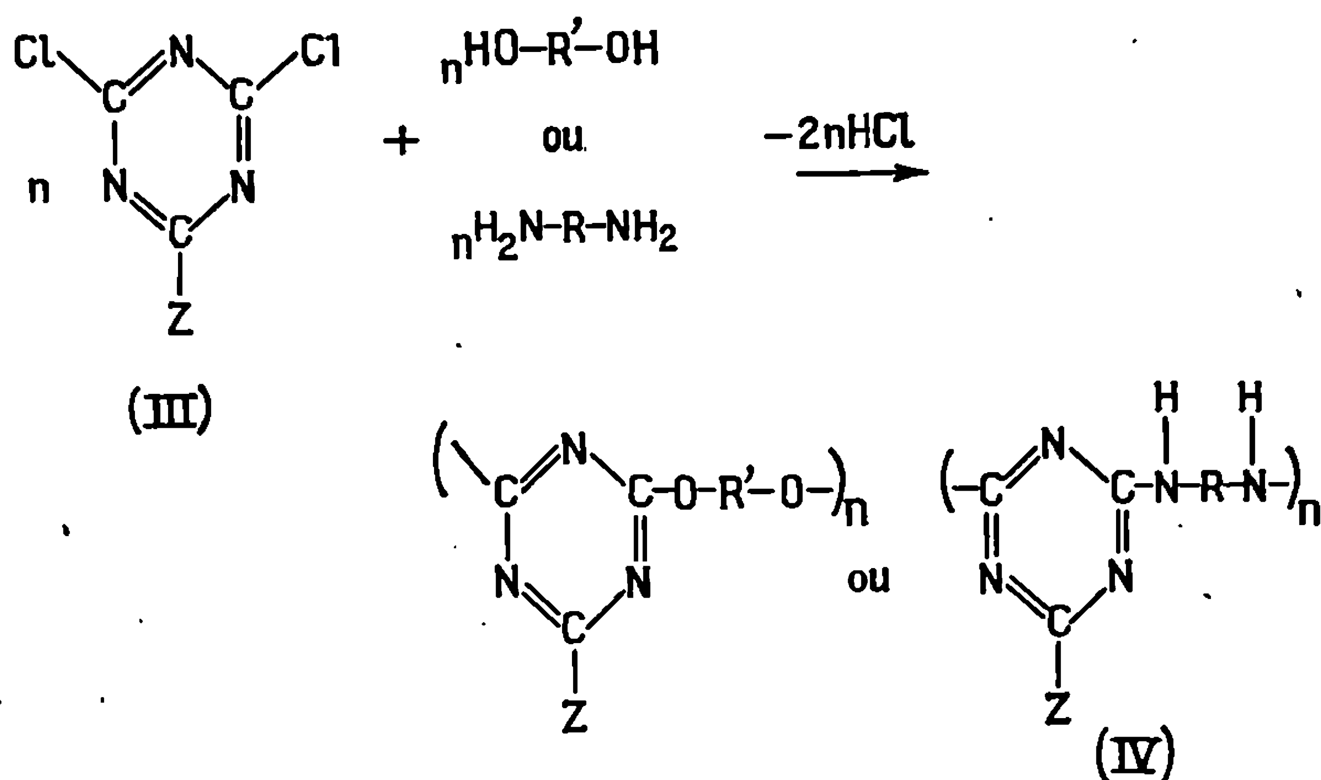
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymère réactif dérivé du chlorure de cyanuryle.* Note (*) de M. **Roland Audebert**, présentée par M. Georges Champetier.

Par polycondensation interfaciale entre une diamine aliphatique et le chlorure de cyanuryle il se forme un polymère chloré présentant divers solvants et susceptible de se condenser avec les réactifs comportant un atome d'hydrogène mobile.

Le trichloro-2.4.6 tirazine-1.3.5 (I) ou chlorure de cyanuryle est connu ([1]) pour la grande réactivité de ses atomes de chlore. Par action sur les composés (II) possédant un atome d'hydrogène mobile tels que l'eau, les alcools, les phénols, les thiols il donne des dérivés substitués (III) et de l'acide chlorhydrique :



La réactivité du groupe triazinique est progressive : en agissant sur les conditions opératoires (température, solvant, concentration des réactifs) il est possible d'isoler successivement et avec un bon rendement les dérivés mono, di et trisubstitués. Le composé monosubstitué (III) ainsi obtenu peut être utilisé comme réactif difonctionnel conduisant à un polycondensat linéaire (IV) par réaction avec un composé possédant deux atomes d'hydrogène mobiles. Par exemple avec un diphénol ou une diamine.



Cette réaction a été réalisée par la méthode classique de polycondensation en masse ([2]). La polycondensation en solution à température modérée ne conduit qu'à des produits de faible masse moléculaire ([3]) par contre à température plus élevée (110 à 190°) il est possible d'obtenir des produits blancs exempts de chlore, possédant des degrés de polycondensation de l'ordre de 30 et dont certains sont filmogènes [([4]), ([5])].

La polycondensation interfaciale entre le chlorure de cyanurule et ses dérivés monosubstitués et des bisphénates a déjà été décrite [([6]), ([7])]. Dans le cas où le chlorure de cyanuryle est utilisé comme monomère la nature des produits obtenus dépend des conditions opératoires : Parfois ([6]) l'insolubilité et le faible taux de chlore des polycondensats obtenus permet de penser qu'il s'agit de polymères fortement réticulés; dans d'autres cas ([7]) les polycondensats semblent linéaires.

Nous avons effectué des essais de polycondensation interfaciale selon la méthode de Morgan ([8]) entre des dérivés monosubstitués du chlorure de cyanuryle (III, Z = pipéridyle et Z = phényle) en solution chloroformique 10^{-1} molaire et la tétraméthylène diamine en solution aqueuse 10^{-1} molaire contenant 2.10^{-1} mole de soude. L'agitation du milieu réactionnel était réalisée grâce à un agitateur « ultraturrax » ([9]).

En admettant que chaque produit obtenu possède un atome de chlore à un bout de sa chaîne on peut en déduire le degré de polycondensation.

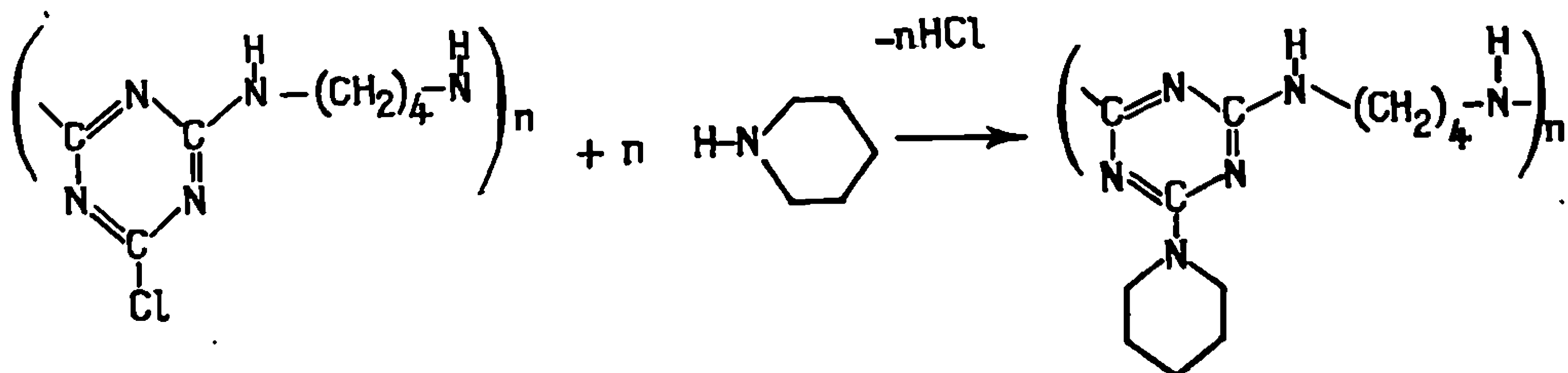
Z.	Température (°C).	Durée de l'agitation (mn).	Degré de polycondensation.
Phényle	25	5	DP $\simeq$ 1
Pipéridyle	22	14	DP $\simeq$ 1
	0	14	Pas de polymère recueilli

On constate que dans ces conditions la condensation est très limitée même dans le cas du dérivé portant un reste phényle qui semble le plus réactif.

En procédant de la même façon avec des quantités équimoléculaires de chlorure de cyanuryle et de tétraméthylène diamine (le réactif triazinique est versé dans l'amine) il se forme un polycondensat blanc. Son analyse montre un léger excès de chlore par rapport au composé [IV, Z = Cl; $R = (CH_2)_4$] de degré de polycondensation infini : Trouvé Cl = 19,32 %, théorique 17,76 % ce qui correspond à un degré de polycondensation de 9. Sa viscosité inhérente en solution 0,5 % sulfurique varie de 0,16 à 0,50 selon que le composé est préparé à 0 ou 25°.

Les essais de polycondensation effectués avec un dérivé triazinique substitué par un reste aminé (pipéridyle) montrent que dans les conditions opératoires utilisées le dernier atome de chlore triazinique ne réagit pratiquement pas ce qui permet de penser que lorsqu'on utilise le chlorure de cyanuryle comme monomère, le polymère obtenu n'est que très faiblement réticulé, au moins si l'on opère à basse température.

Ce polymère est réactif par son atome de chlore aussi il doit pouvoir fixer tout composé possédant un atome d'hydrogène mobile, à température plus ou moins élevée. Par exemple, il réagit rapidement vers 50-100° avec un excès de pipéridine pour conduire à un polymère substitué (IV, Z = pipéridyle).



L'analyse élémentaire du produit obtenu justifie la formule ci-dessus.

	C.	H.	N.	Cl.
Théorique	58,04 %	8,12 %	33,85 %	0
Trouvé	58,87	8,46	31,74	0

La viscosité inhérente à 25°C en solution 0,5 % sulfurique est 0,15 alors que celle du produit de départ était 0,16. Il a également été vérifié que le spectre infrarouge (en pastille KBr) du polymère obtenu est identique à celui du polymère (IV, Z = pipéridyle) obtenu directement en solution à température élevée par action du dichloro-2.4, pipéridyl-6, triazine sur la tétraméthylène diamine. Toutefois alors que ce dernier polymère est soluble dans le chloroforme le polymère préparé en deux étapes n'est que gonflé par ce solvant, il est soluble dans des composés plus acides (acides formique et sulfurique) ce qui laisse penser qu'au cours de la polycondensation interfaciale des ramifications se sont produites en quelques points de la chaîne.

Les atomes d'hydrogène de la chaîne polymérique peuvent eux-même réagir avec les atomes de chlore : une étude thermogravimétrique effectuée sur le polymère [IV, Z = Cl, R = $(CH_2)_4$] montre, par chauffage sous azote à 60°/h, l'existence d'une première perte de poids de 20 % vers 240° ce qui correspond sensiblement à la disparition d'une molécule d'acide chlorhydrique par motif de la chaîne. Cette vague de la courbe thermogravimétrique n'existe pas sur le polymère [IV, Z = pipéridyle, R = $(CH_2)_4$] qui possède une courbe de dégradation identique à celle du polymère [IV, Z = Cl, R = $(CH_2)_4$] traité par la pipéridine.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) E. M. SMOLIN et L. RAPOPORT, *Triazines and Derivatives*, in A. WEISSBERGER, *Chemistry of heterocyclic compounds*, Interscience Pub. Inc., New-York, Londres, 1959.

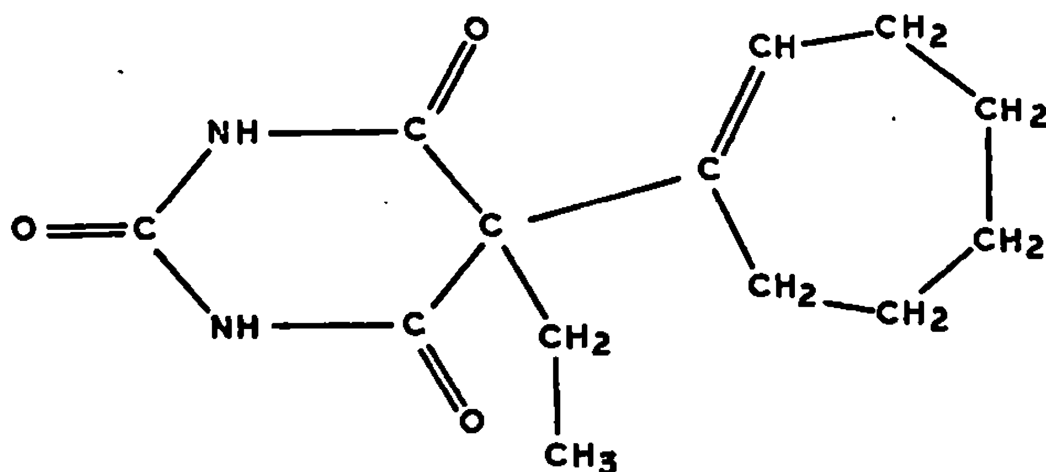
(2) F. GERHARD, G. F. L. EHLERS et J. D. RAY, *J. Polym. Sci.*, A 2, 1964, p. 4989-5003; G. F. L. EHLERS et J. D. RAY, *J. Polym. Sci.*, A 1, 4, (6), 1966, p. 1645-1646.

([3]) Z. N. PAZENKO, V. N. SKOPENKO et S. A. FRENKEL, *Ukz. Khim. Zh.*, 32, (3), 1966, p. 305-306 (*C. A.*, 65, 1966, p. 809 *c*).
([4]) R. AUDEBERT et J. NÉEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4749.
([5]) R. AUDEBERT et J. NÉEL, *I.U.P.A.C. Symposium*, Prague, Preprint P. 426, septembre 1965; *J. Polym. Sci.*, C, n° 16, 1968, p. 3245-3254.
([6]) L. G. PICKLESIMER et T. F. SAUNDERS, *J. Polym. Sci.*, A, 1965, p. 2673-2684.
([7]) YOSHIRO NAKAMURA et KOSAKU TAMURA, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70, 1967, p. 588-593.
([8]) MORGAN, *Condensation Polymers by interfacial and solution methods*, John Wiley, New-York, 1965.
([9]) Ultra Turrax TP 18/2 Janke et Kunkel.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et Chimie,* 10, *rue Vauquelin*, 75-*Paris*, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide* [1'-*cyclohepten*-(1')-*yl*]5-*éthyl* 5-*barbiturique*. Note (*) de M. **Jean-Pierre Bideau**, Mme **Françoise Leroy** et M. **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé, également connu sous le nom de « médomine », appartient à la série des barbituriques dont l'étude structurale a été entreprise au laboratoire. Il a pour formule développée :



Il cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial $P\,2_1/c$, 4 molécules par maille).

Les paramètres de la maille sont :

$$a = 16,19 \pm 0,04\ \text{Å},$$
$$b = 6,84 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$c = 12,44 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$\beta = 109°40' \pm 15'.$$

Détermination de la structure cristalline. — L'application de la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle a permis de déterminer les signes de 300 facteurs de structure sur 1700. L'analyse des sections de densité électronique permet, d'une part de choisir une des deux séquences de signes également probables et, d'autre part, de placer la molécule dans l'espace.

Un premier calcul complet de la structure avec les positions déterminées sur les sections de densité et un coefficient moyen d'agitation thermique $B = 2,5\ \text{Å}^2$ conduit à une valeur de R égale à 0,26.

Nous avons poursuivi l'affinement en affectant à chaque atome un coefficient d'agitation thermique propre ($R = 0,14$) (*fig.* 1 et 2).

Configuration moléculaire. — Bien que les positions atomiques ne soient pas encore déterminées avec toute la précision désirable, on peut déjà affirmer que la configuration du cycle hepténylé est de type « chaise », les atomes étant répartis en trois plans bien définis; en effet, aucun ne

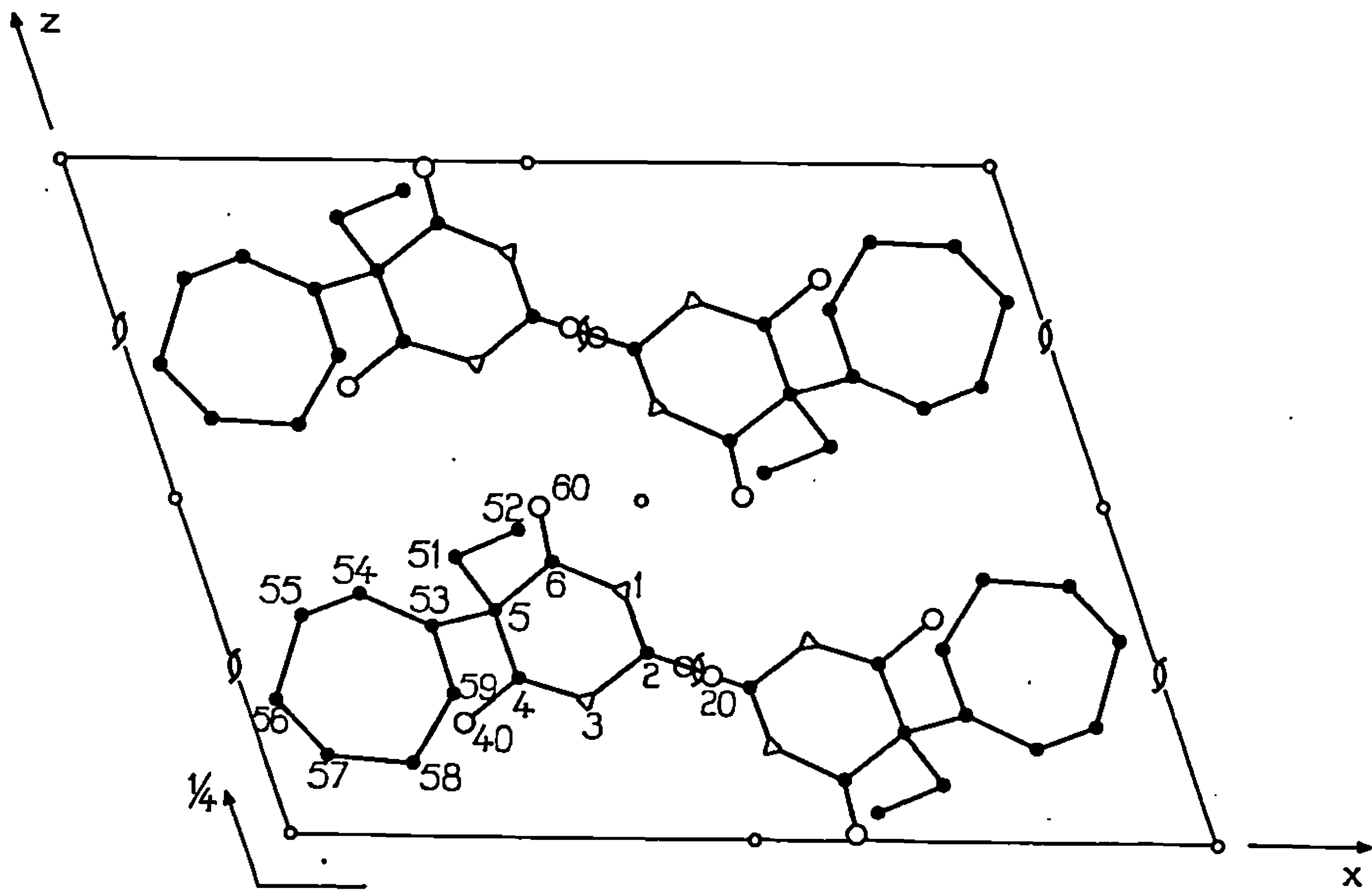


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à Oy.

s'écarte de plus de 0,005 Å de ces plans (*fig.* 3). La double liaison est située entre les atomes de carbone 53 et 54.

Les données actuelles sont compatibles avec l'existence d'un plan de symétrie passant par l'atome 57 et entre les atomes 53 et 54.

TABLEAU

Positions atomiques pour R = 0,14.

Atomes.	*x*.	*y*.	*z*.
N (1)	0,452	0,348	0,368
C (2)	0,450	0,258	0,269
N (3)	0,371	0,168	0,203
C (4)	0,296	0,168	0,234
C (5)	0,295	0,266	0,343
C (6)	0,383	0,367	0,409
O (20)	0,514	0,252	0,239
O (40)	0,231	0,084	0,169
O (60)	0,392	0,460	0,494
C (51)	0,281	0,105	0,422
C (52)	0,357	—0,042	0,463
C (53)	0,226	0,426	0,309
C (54)	0,163	0,432	0,358
C (55)	0,092	0,591	0,327
C (56)	0,033	0,586	0,197
C (57)	0,074	0,688	0,119
C (58)	0,156	0,577	0,107
C (59)	0,235	0,578	0,223

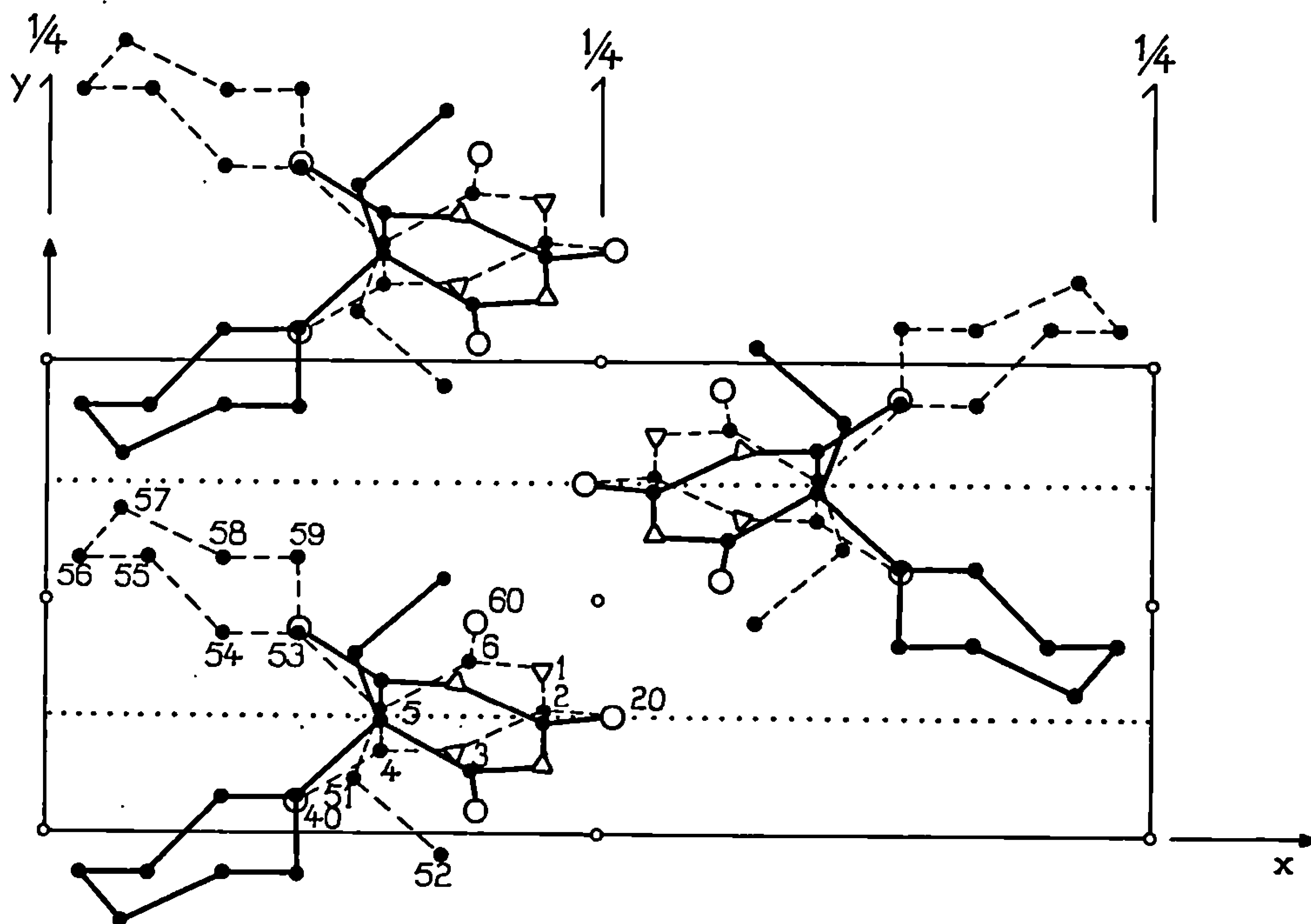


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à Oz.

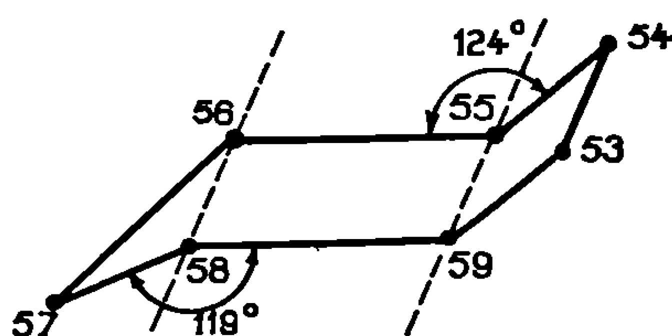


Fig. 3.

Des mesures précises effectuées sur petits cristaux devraient permettre prochainement de donner des résultats définitifs avec une très bonne précision.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $Fe_{2(1-s)}Ge_sCu_{1+s}O_4$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Tellier** et **Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les études cristallographique et magnétique du système $Fe_{2(1-s)}Ge_sCu_{1+s}O_4$ montrent la possibilité de remplacer 20 % des ions Fe^{3+} du ferrite cuivrique par des ions Ge^{4+}. Les échantillons refroidis lentement possèdent la structure quadratique. Les ions Ge^{4+} se situent en A et B.

La substitution d'ions trivalents aux ions ferriques du ferrite cuivrique a fait l'objet de plusieurs publications [Al^{3+} (1); Cr^{3+} (1), (2); Rh^{3+} (3); Ga^{3+} (4)]. A notre connaissance, la bibliographie ne signale aucun composé spinelle du type 2-4 dans lequel l'ion bivalent serait Cu^{2+}. Ginetti (5) a obtenu le

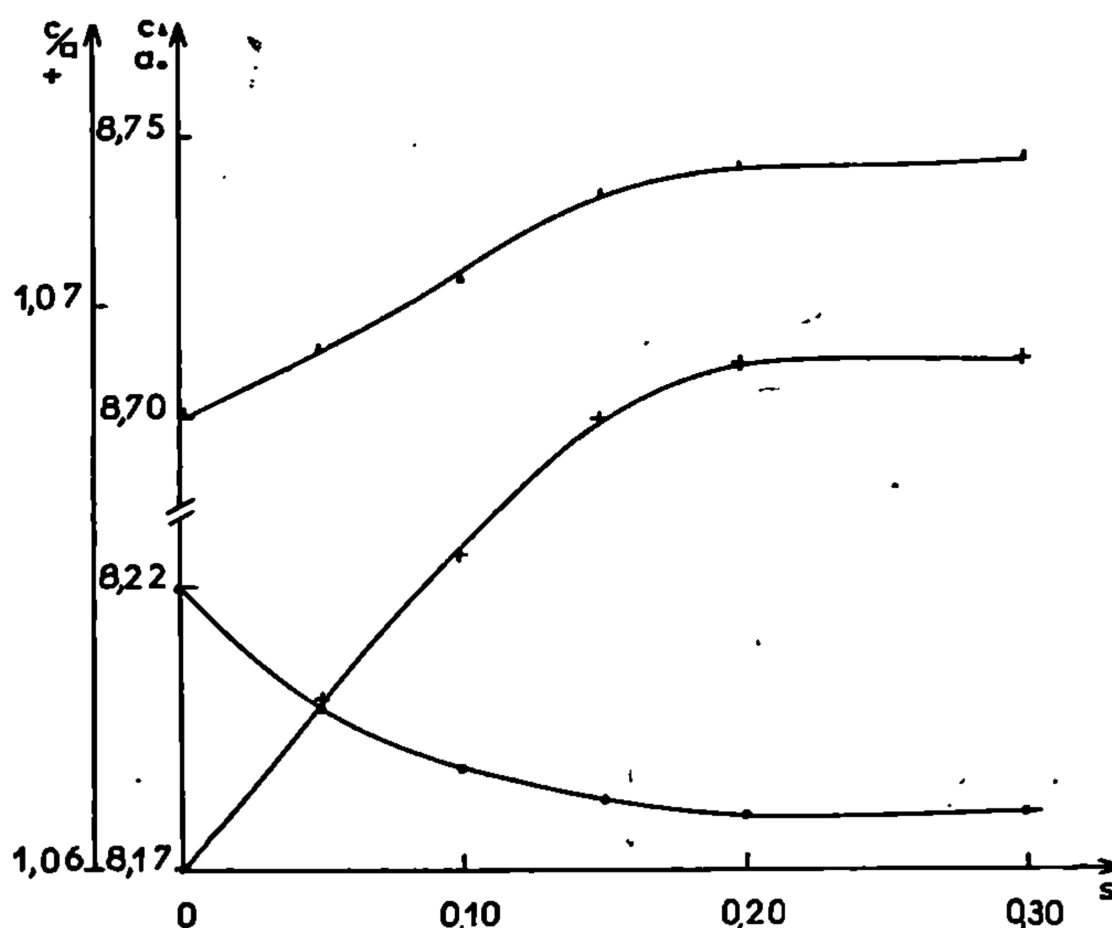
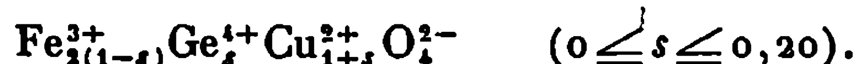


Fig. 1.

métagermanate de cuivre $GeCuO_3$, en voulant préparer $GeCu_2O_4$. A l'exception de l'étude Mössbauer du composé $Cu_6Fe_8GeO_{20}$ (6), la substitution de cations tétravalents aux ions Fe^{3+} de Fe_2CuO_4 n'a jamais été effectuée jusqu'à présent.

Nous avons donc entrepris l'étude générale des solutions solides correspondant au remplacement des ions ferriques du ferrite cuivrique par les ions M^{4+}. Dans le cas où le cation tétravalent est le gernamium, la formule générale des composés substitués peut s'écrire



$$Fe^{3+}_{2(1-s)}Ge^{4+}_sCu^{2+}_{1+s}O^{2-}_4 \qquad (0 \leqq s \leqq 0,20).$$

Les différents termes des solutions solides ont été préparés par introduction dans le ferrite cuivrique des oxydes GeO_2 et CuO pris en proportions calculées. Les mélanges finement broyés au mortier d'agate sont calcinés à 800°C, sur feuille de platine. La température de préparation choisie est

justifiée par une étude antérieure (7). Les recuits nécessaires sont entrecoupés de broyages fins qui assurent une homogénéisation parfaite des produits. Lorsque la poursuite du traitement thermique ne provoque plus de changement dans les diagrammes de diffractions X et dans les résultats de l'analyse thermomagnétique, les réactions de diffusion dans l'état solide sont considérées comme terminées.

A l'issue du dernier recuit, les échantillons subissent à partir de leur température de préparation un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 10°C/h.

Les échantillons ont été étudiés par analyse radiocristallographique, les diagrammes de diffraction X étant obtenus avec les radiations K_α du cuivre

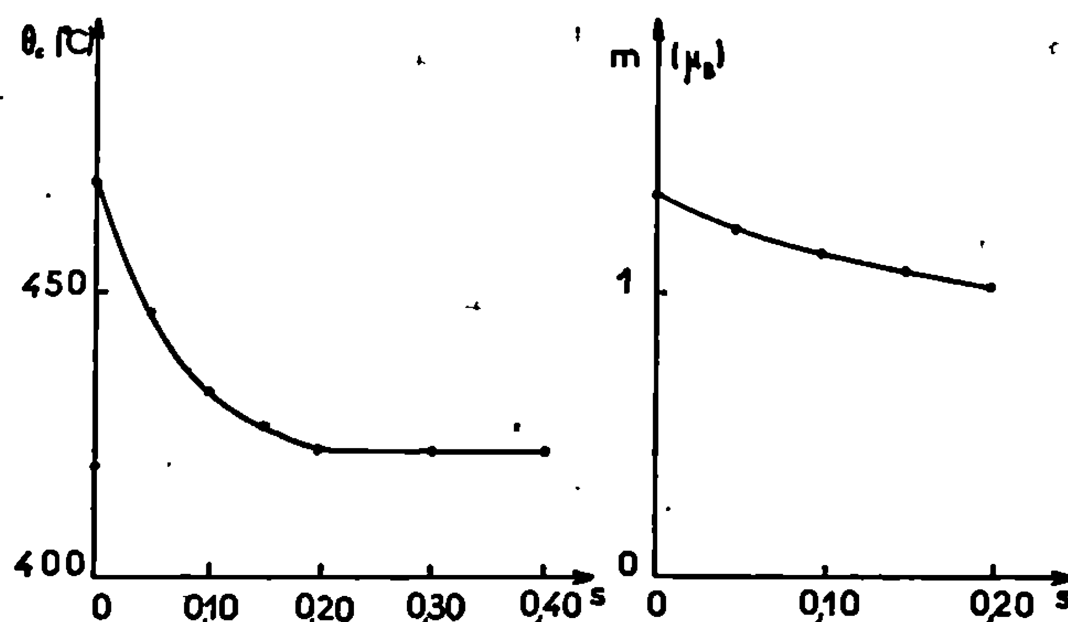


Fig. 2.

et du cobalt. Les échantillons correspondant aux valeurs de s comprises entre 0 et 0,20 présentent la déformation quadratique.

Les courbes de la figure 1 présentent les variations des paramètres a et c de la phase quadratique et du rapport c/a en fonction du taux de substitution s.

L'analyse thermomagnétique confirme les résultats de l'analyse cristallographique : le composé $GeCu_2O_4$ ne peut être isolé à l'état pur; cependant, il est stabilisé dans une solution solide limitée avec le ferrite cuivrique ($s = 0,20$).

Les courbes des figures $2a$ et $2b$ montrent les variations de la température du point de Curie θ_c et du moment magnétique moléculaire à saturation m en fonction de s.

La formule développée des spinelles mixtes est



$$\underbrace{Fe^{3+}_{1-x-y}Ge^{4+}_{x}Cu^{2+}_{y}}_{\text{Sites A}} \quad \underbrace{Fe^{3+}_{1-2s+x+y}Ge^{4+}_{s-x}Cu^{2+}_{1+s-y}}_{\text{Sites B}}O^{2-}_{4} \qquad (0 \leqq s \leqq 0,20).$$

En admettant d'après la théorie de Néel (8), un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B le moment magnétique moléculaire à saturation résultant m est donné par la relation

$$m = m_b - m_a = 1 + 10x + 8y - 9s$$

(le moment magnétique de Cu^{2+} a été pris égal à 1 μ_B).

Les valeurs expérimentales du moment magnétique moléculaire indiquent que les ions Ge^{4+} se situent simultanément dans les sites tétraédriques et octaédriques, les ions Cu^{2+} de configuration électronique $3d^9$ doivent se situer préférentiellement en B dans ce système, les ions Fe^{3+} et Ge^{4+} ne présentant pas une affinité marquée pour les sites octaédriques. La répartition exacte des cations dans le système $Fe_{2(1-x)}Ge_xCu_{1+x}O_4$ fera partie d'une publication ultérieure.

Conclusions. — Bien que le composé $GeCu_2O_4$ n'ait pu être isolé à l'état pur, il peut être stabilisé dans une solution solide limitée avec le ferrite cuivrique; le taux de substitution limite est 0,20.

Les échantillons refroidis lentement possèdent la structure quadratique.

La variation du moment magnétique moléculaire en fonction du taux de substitution semble indiquer la présence simultanée d'ions Ge^{4+} en A et en B.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) C. Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.
(2) H. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 35.
(3) G. Blasse, *Thèse*, Leyde, 1964.
(4) M. Lenglet et J. C. Tellier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 525.
(5) Y. Ginetti, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 63, 1954, p. 209.
(6) M. Tanaka, T. Mizoguchi et Y. Aiyama, *J. Phys. Soc. Jap.*, 18, 1963, p. 1089.
(7) M. Lenglet, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 367.
(8) L. Néel, *Ann. Phys.*, 5, 1948, p. 147.

(*Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la chaleur sur quelques sulfonates aliphatiques de cuivre.* Note (*) de MM. **François Charbonnier** et **Jean Gauthier**, transmise par M. Georges Champetier.

Par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle, à l'air et sous atmosphère inerte, on a étudié le comportement des sels de cuivre de quelques acides mono et disulfoniques aliphatiques saturés. Les phases solides des résidus de pyrolyse ont été identifiées par leurs diagrammes de diffraction (méthode des poudres).

La préparation et la purification des acides ont déjà été décrites précédemment ([1]). Les sels ont été obtenus à partir du sulfate de cuivre et d'un sulfonate de baryum :



$$Ba(RSO_3)_2 + CuSO_4 \rightarrow BaSO_4 + Cu(RSO_3)_2.$$

Par concentration lente des solutions, on a séparé des sels hydratés, *bleus*, en général bien cristallisés. Le pourcentage en eau a été déterminé par séchage à l'étuve jusqu'à poids constant. Le cuivre a été dosé par électrolyse ([2]).

On a utilisé la nomenclature déjà proposée par l'un de nous ([3]), ce qui réserve une possibilité ultérieure de nomenclature des sels basiques. On a employé une thermobalance « Adamel-Chevenard », à enregistrement graphique, avec 200 mg de produit et un microanalyseur thermique différentiel « BDL », couplé avec un enregistreur « XY-Luxytrace » (1 à 2 mg de matière). Les diagrammes de Debye-Scherrer ont été obtenus à l'aide d'un générateur « Philips » PW 1030 (tube alimenté sous 35 kV, 28 mA, raie K_α du cuivre).

A. Étude du comportement thermique. — Cette étude a permis la mise en évidence d'hydrates intermédiaires dans tous les cas, et de changements de phase (*fusion*) pour certains sels anhydres. Les domaines de stabilité de tous les sels anhydres ont pu être précisés. Les résultats de cette étude sont groupés dans le tableau. Les valeurs sont celles d'expériences réalisées à l'air sous la pression atmosphérique, avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn.

Sur ce tableau, on peut faire les remarques suivantes :

1° les hydrates intermédiaires ont des domaines de stabilité assez larges (sauf le propanedisulfonate-1.3 dihydraté) et ce sont les seuls que nous ayons pu mettre en évidence, même en utilisant des vitesses de chauffe beaucoup plus lentes;

2° les monosulfonates (sauf le premier terme) fondent avant de se décomposer et la température de fusion décroît avec l'augmentation de la condensation en carbone dans l'anion. Par contre, seul le méthanedisulfonate présente le phénomène de fusion et il commence à se décomposer aussitôt après avoir fondu (comme le fait d'ailleurs l'éthanesulfonate).

TABLEAU

Domaines de stabilité des divers sels de cuivre.

Sels de cuivre.	Hydrate de départ.	Hydrates intermédiaires et domaines de stabilité.	Points de fusion. (°C).	Domaines de stabilité. du sel anhydre (°C).
Méthanesulfonate......	(1, 0, 4) ([a])	(1, 0, 2) : 124–137 °C	–	162–370
Éthanesulfonate.......	(1, 0, 4) ([a])	(1, 0, 2) : 85– 97	305	127–305
Propanesulfonate-1.....	(1, 0, 4)	(1, 0, 2) : 103–127	267	171–318
Butanesulfonate-1......	(1, 0, 4)	(1, 0, 2) : 74–107	253	161–280
Pentanesulfonate-1.....	(1, 0, 4)	(1, 0, 2) : 74–112	244	149–315
Méthanedisulfonate....	(1, 0, 5) ([b])	(1, 0, 3) : 82– 97 (1, 0, 2) : 112–122	345	150–345
Éthanedisulfonate-1.2..	(1, 0, 4) ([c])	(1, 0, 2) : 115–176	–	194–346
Propanedisulfonate-1.3.	(1, 0, 4)	(1, 0, 2) : 110	–	220–280
Butanedisulfonate-1.4..	(1, 0, 4)	(1, 0, 2) : 161–174	–	191–256
Pentanedisulfonate-1.5.	(1, 0, 4)	(1, 0, 2) : 90–135	–	171–270

([a]) Muspratt a préparé des pentahydrates ([4]).
([b]) Hydrate déjà reconnu par Muthmann ([5]).
([c]) Hydrate déjà reconnu par Huseman ([6]) et Bleicher ([7]).

Les courbes d'analyse thermogravimétrique présentent des paliers bien horizontaux pour les hydrates intermédiaires. Dans la partie correspondant à la décomposition du sel, certaines courbes présentent une pente régulière entre le palier du sel anhydre et celui du résidu final (*fig.* 1), alors que sur d'autres, on remarque un changement de pente ou même une amorce de palier (*fig.* 2). Dans ce dernier cas, la perte de poids mesurée lors de l'apparition de l'anomalie correspondrait à la formation de sel *cuivreux*, immédiatement décomposé.

En se plaçant dans des conditions expérimentales favorables, il est possible d'obtenir des paliers correspondant au sel cuivreux. Le propanesulfonate-1, après refroidissement sous courant d'azote, a fourni un sel vert très foncé. A partir du tétrahydrate, on obtient :

Perte calculée pour $4\,H_2O + (C_3H_5SO_3)$.........	52,11 %
» mesurée....................................	52,22 »

La phase finale renferme un pourcentage de cuivre de 32,73 % (au lieu de 34,03 %, calculé), mais elle donne un diagramme de Debye-Scherrer très flou, où les raies du sel cuivrique ont disparu et où celles du résidu ne sont pas encore apparues.

Sur les courbes d'analyse thermique différentielle, les pertes d'eau se traduisent toujours par des pics endothermiques nets et bien séparés. A l'air, la décomposition correspond dans tous les cas à deux pics exothermiques contigus et effilés. Sous courant d'azote, on observe deux cas : ou bien un seul pic endothermique, net et régulier (les courbes thermogravimétriques correspondantes ne présentent pas de changement de pente, *fig.* 1), ou bien deux pics endothermiques séparés d'une cinquantaine de degrés environ (les courbes thermogravimétriques correspondantes pré-

sentent un changement de pente) : il y a bien formation d'une phase intermédiaire, qui pourrait être un sel cuivreux (*fig.* 2).

B. IDENTIFICATION DES RÉSIDUS DE PYROLYSE. — *a*. A l'air, avec un balayage très lent, on obtient des résidus non homogènes, où l'analyse qualitative met en évidence l'oxyde cuivrique CuO et les ions sulfate. Le diagramme de Debye-Scherrer avec un résidu refroidi lentement dans le four même de la thermobalance permet d'identifier trois constituants : CuO; $CuSO_4$; $CuSO_4$, CuO [8]. Le même diagramme à partir d'un résidu

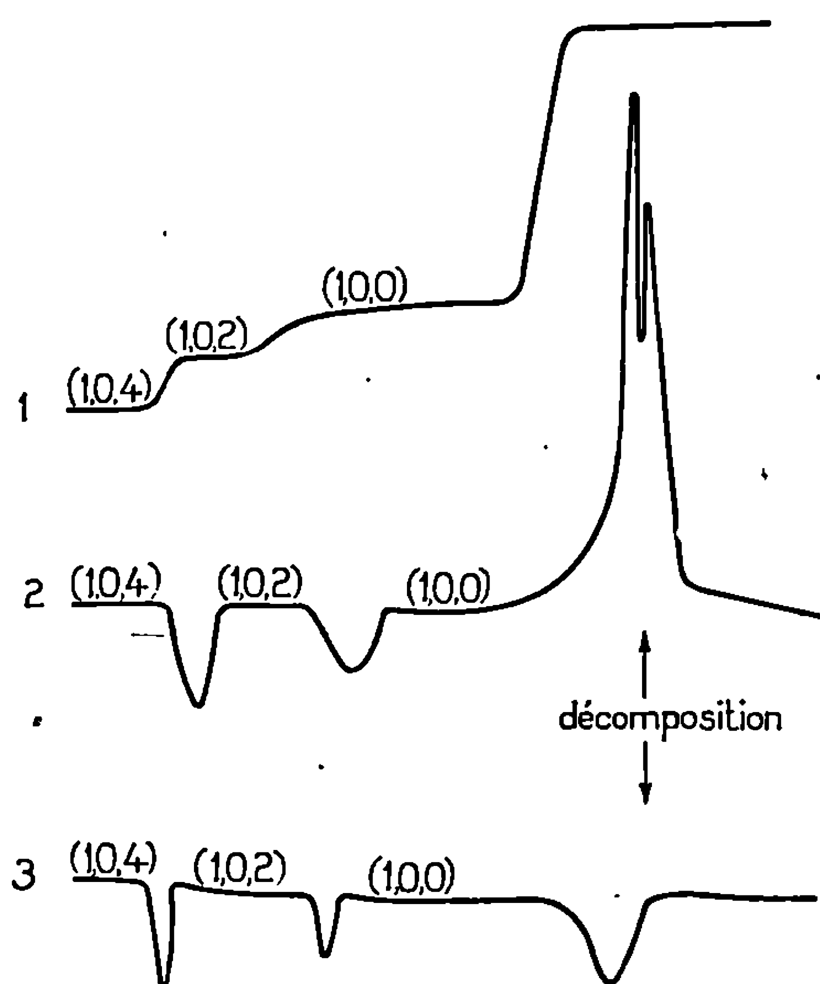


Fig. 1.

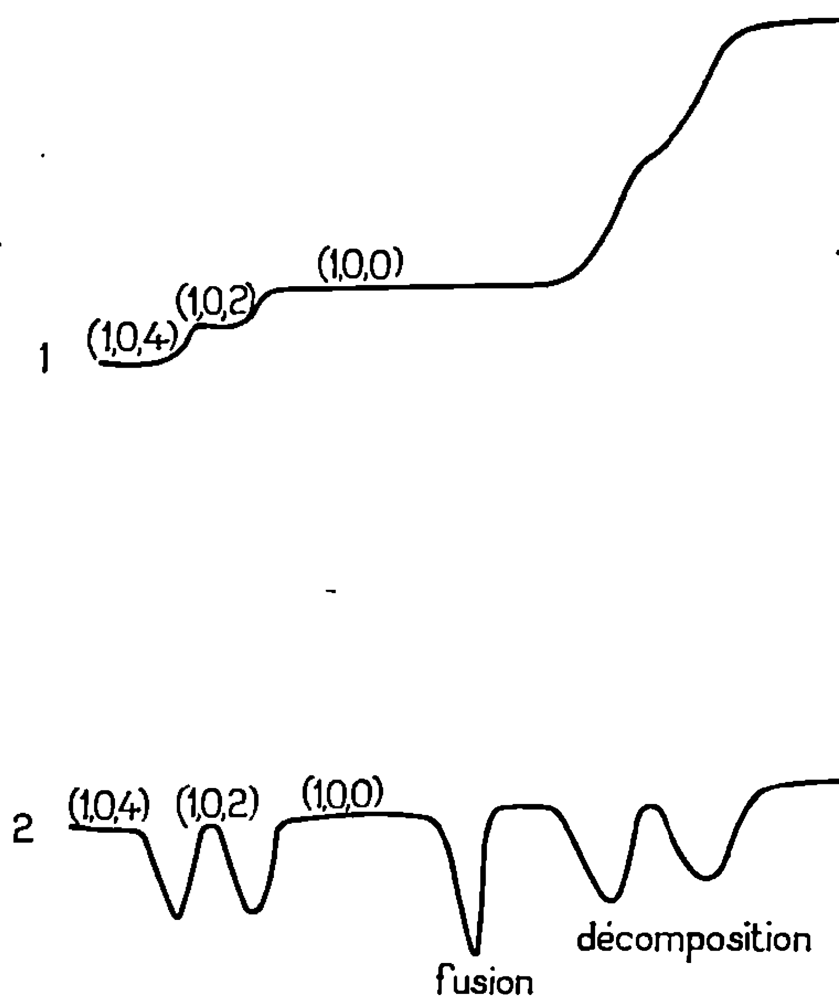


Fig. 2.

Fig. 1. — Éthanedisulfonate-1.2 de cuivre tétrahydraté.

1 : A. T. G. à l'air, 2°C/mn; abscisses : T°; ordonnées : masses.

2 : A. T. D. à l'air, 4°C/mn }
3 : A. T. D. sous azote, 10°C/mn } abscisses : T°; ordonnées : ΔT.

Fig. 2. — Propanesulfonate-1 de cuivre tétrahydraté.

1 : A. T. G. sous courant d'azote, 10°C/mn; abscisses : T°; ordonnées : masses.

2 : A. T. D. sous courant d'azote, 10°C/mn; abscisses : T°; ordonnées : ΔT.

refroidi brutalement aussitôt la décomposition du sel terminée ne représente pas les raies de l'oxysulfate, mais celles du cuivre métallique, très faibles.

b. Sous courant d'azote, on obtient des résidus brillants à aspect métallique (*cuivre*). L'analyse qualitative confirme la présence de cuivre métal, mais il n'y a ni ions sulfate ni oxyde de cuivre. Toutefois, le résidu est un peu plus lourd (1 %) que prévu pour du cuivre seul. Outre les raies très nettes et intenses du cuivre, on observe sur les diagrammes les raies du sulfure cuivreux Cu_2S (résidu refroidi lentement sous courant d'azote, pour éviter toute oxydation).

L'action de la chaleur sur les sulfonates de cuivre hydratés permet donc de mettre en évidence des hydrates intermédiaires qu'on ne peut préparer à partir des solutions froides évaporées. On constate que les sels anhydres ne présentent pas un très grand domaine de stabilité dans l'échelle des températures.

Les monosulfonates se décomposent en donnant du cuivre et des produits gazeux non identifiés. Ceux-ci (qui contiennent du soufre) réagissent en partie et on retrouve un peu de sulfure cuivreux. Il semble que l'on passe (sauf pour le premier terme) par un sel *cuivreux*. Les disulfonates donnent directement du cuivre et un peu de sulfure.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) Mme J. Gazet, F. Charbonnier et J. Gauthier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3111.
(2) G. Charlot et D. Bezier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1949, p. 414.
(3) J. Gauthier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 661.
(4) Muspratt, *Ann. Chim.*, 65, 1848, p. 256.
(5) Muthmann, *Chem. Ber.*, 31, 1898, p. 1880.
(6) Huseman, *Ann. Chim.*, 126, 1863, p. 273.
(7) Bleicher, *Z. Krystall.*, 51, 1912, p. 502.
(8) *Index to the powder diffraction file*, A. S. T. M., Philadelphie, 1965, p. 449.

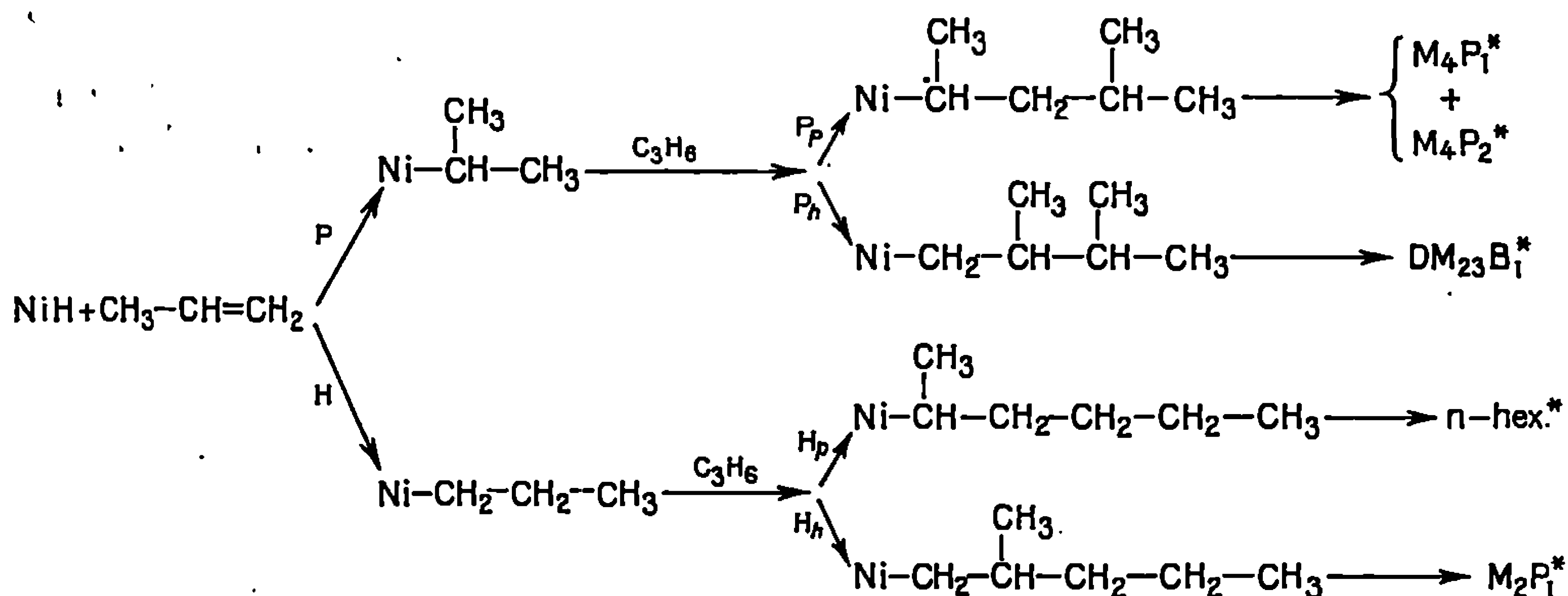
(*Laboratoire de Chimie, 1er cycle-3,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet des acides de Lewis sur le mode d'enchaînement des molécules de propylène dans la dimérisation catalytique par les complexes du nickel.* Note (*) de MM. **Maurice Born**, **Yves Chauvin**, **Gilles Lefebvre** et **Nhu-Hung Phung**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure des dimères du propylène obtenus à l'aide des catalyseurs complexes constitués par des substitués phosphine du nickel carbonyle et les acides de Lewis, dépend de la nature de l'acide; elle est en outre influencée par les bases complexées aux acides.

On sait que les complexes « doux » du nickel (tels que les complexes π-allyliques ou carbonyl substitués) associés à des acides de Lewis [(1), (2)] de même que les complexes « durs » du nickel (tels que les halogénures ou les sels d'acides organiques) associés à des dérivés organo-halogénés de

Tableau I.



(*) *Représentation de la genèse des dimères du propylène :*

M_4P_1 : méthyl-4-pentène-1;
M_4P_2 : méthyl-4-pentène-2 *cis* et *trans*;
$DM_{23}B_1$: diméthyl-2.3-butène-1;
M_2P_1 : méthyl-2-pentène-1;
n-hex. : *n*-hexènes.

l'aluminium (3) (4) sont susceptibles de catalyser la dimérisation des oléfines. Dans le cas du propylène les trois seules structures formées dans cette catalyse sont celles des *n*-hexènes, méthyl-2-pentènes et diméthyl-2.3 butènes; les phosphines associées au nickel ont un effet considérable sur les proportions relatives de ces structures ainsi que sur l'aptitude du complexe à catalyser le déplacement de la double liaison à l'intérieur de chacune des structures [(1), (4)].

TABLEAU II.

Dimérisation du propylène par $Ni(CO)_2$ *(triphénylphosphine)$_2$-acide de Lewis : proportions relatives des différentes structures.*

Conditions expérimentales : propylène : 0,5 à 1 mole; $Ni^{(0)}$: 0,5 à 1 mM; $\frac{\text{acide de Lewis}}{Ni^{(0)}} = 5$ (rapport molaire); température : 0 à 20°C; avancement de la réaction : 60 à 80 %.

Acide de Lewis.	$DM_{23}B_1$ (%).	*n*-hexènes (%).	Méthyl-2-pentènes, (%).	dont méthyl-2-pentène-2 (%).
BF_3Et_2O	9	16,5	74,5	23
$AlCl_3$	8	18,5	73,5	1
$GaBr_3$	9	22	69	15
$InBr_3$	9,5	31,5	59	18

Nous avons observé que la nature de l'acide associé à un complexe « doux » exerce également une influence déterminante sur le mode d'enchaînement des molécules de propylène.

Si on admet que la catalyse de dimérisation a lieu par une suite d'addition et d'élimination d'hydrure de nickel (ce qui semble étayé par l'existence de réarrangements moléculaires du type de celui de Miller) [8] on peut représenter la genèse des dimères de la façon indiquée dans le tableau I suivant que le mode d'addition est du type protonique (P, *p*) ou de type hydrure (H, *h*).

Il est difficile d'évaluer très exactement cette genèse quand on utilise un substitué de la triphénylphosphine du nickel carbonyle en raison de la tendance à l'isomérisation des produits. On constate néanmoins (tableau II) une variation de la teneur en *n*-hexènes ($B < Al < Ga < In$) et de l'aptitude du système à catalyser le déplacement de la double liaison, aptitude évaluée par le taux de méthyl-2-pentène-2 formé ($Al \ll Ga < In < B$).

TABLEAU III.

Dimérisation du propylène : proportions relatives des différents modes d'enchaînement.

Conditions expérimentales : propylène : 0,5 à 1 mole; $Ni^{(0)}$: 0,5 à 1 mM; $\frac{\text{acide de Lewis}}{Ni^{(0)}} = 5$ (rapport molaire); température : 0 à 20°C;

Ni^0 : I, $Ni(CO)_3(TPP)_2$; II, $NiCO(TCHP)_3$; III, $Ni(CO)_4$.

Ni^0.	Acide de Lewis.	P, *p*. — $M_4P_1 + M_4P_2$.	P, *h*. — $DM_{23}B_1$.	ΣP.	H, *p*. — *n*-hexènes.	H, *h*. — M_2P_1.	ΣH.
I.......	$AlCl_3$	72,5–73,5	8	80,5–81,5	18,5	0–1	18,5–19,5
II......	BF_3	28,5–29	51	79,5–80	8	12–12,5	20–20,5
II......	BF_3Et_2O	28,5–30	28	56,5–58	4	38–39,5	42–43,5
II......	$AlCl_3$	26–27	56	82–83	4	13–14	17–18
II......	$GaBr_3$	31–36	47	79–83	7,5	9,5–13,5	17–21
II......	$InBr_3$	44,5–49	34,5	79–83,5	8,5	8–12,5	16,5–21
III.....	BF_3Et_2O	59,5–66,5	6	65,6–72,5	23,5	4–11	27,5–34,5

Dans le cas du chlorure d'aluminium on peut même déterminer de façon assez précise les proportions relatives des différents modes d'enchaînement (tableau III); il en est de même pour les autres acides lorsqu'on utilise un substitué tricyclohexylphosphine du nickel carbonyle.

On voit à l'examen de ce tableau que pour une même phosphine le rôle de l'acide de Lewis est spécifique. D'une part on ne constate pas d'évolution parallèle dans le pourcentage des différents isohexènes (en particulier en ce qui concerne le diméthyl-2.3-butène-1 et le méthyl-2-pentène-1) c'est-à-dire que l'acide ne se limite pas à entrer en compétition avec le nickel vis-à-vis de la phosphine. D'autre part l'acide de Lewis, influençant indépendamment le mode de fixation de la première et de la deuxième molécule de propylène n'agit pas que par un effet de polarisation (force d'acidité). On constate en outre l'effet très important que peut jouer une base complexée à l'acide.

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) G. Wilke, B. Bogdanovic et coll., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5, 1966, p. 151.
(2) G. Hata et A. Miyake, *Chem. Ind.*, 1967, p. 921.
(3) J. Ewers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5, 1966, p. 584.
(4) M. Uchino, Y. Chauvin et G. Lefebvre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 103.
(5) R. G. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2785.

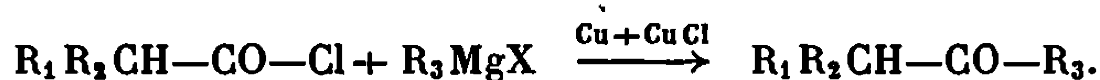
(*Institut Français du Pétrole,*
1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92-*Rueil-Malmaison,*
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétones aliphatiques encombrées à partir des chlorures d'acide α-secondaires très ramifiés.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Michel Boussu**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La synthèse des cétones FO(2*jkl*) (*i'j'k'l'*) de groupe (2*jkl*) très ramifié [exemple : 2222 = — CH(t Bu)$_2$] est particulièrement difficile si le groupe antagoniste provoque des contraintes stériques élevées dans l'état de transition de la cétonisation. Un diagramme topologique donne une vue d'ensemble des cétones existantes. Les cétones FO(3000) (2111), FO(3300) (2111), FO(2222) (1000) et FO(3000) (2222) sont décrites. L'efficacité de la condensation des chlorures d'acide en présence de Cu + CuCl est accrue de façon notable.

Le mode de synthèse des cétones aliphatiques saturées R—CO—R' très encombrées, par lequel nous avons pu obtenir ([1]) des cétones ditertiaires substituées en β [exemple : FO(3111) (3111) ou octaméthyl-2.2.3.3.5.5.6.6 heptanone-4], ne permet pas, malgré son efficacité, l'accès aux cétones présentant en α du carbonyle un radical alcoyle secondaire très ramifié tel que le groupement —CH(tBu)$_2$. En vérité, il existe peu de cétones connues du type FO(2*jkl*) (*i'j'k'l'*) et les radicaux secondaires ramifiés n'ont été opposés qu'à des radicaux antagonistes simples [([2]), ([3]), ([4])] dans les travaux de Saunders ([2]) et de Mosher ([3]). En raison de sa complexité, la voie de synthèse proposée par Nazarov est peu utilisable ([4]).

Dans cette Note nous étudierons la condensation d'un organomagnésien ramifié sur des chlorures d'acide secondaires très substitués ([5]), dernière étape d'une synthèse qui en comporte six.



$$R_1R_2CH{-}CO{-}Cl + R_3MgX \xrightarrow{Cu+CuCl} R_1R_2CH{-}CO{-}R_3.$$

Nous montrerons certains aspects de nos recherches sur la catalyse de cette réaction et nous situerons les progrès récents ([3]), ainsi que nos propres résultats, par une présentation originale de la population des cétones FO(2*jkl*) (*i'j'k'l'*) à l'aide de descriptions topologiques DARC.

Étude paramétrique de la condensation R—CO—Cl + R'MgX. — Dans une précédente étude, nous avons retenu l'utilisation du mélange catalytique Cu + CuCl en quantité équimoléculaire par rapport à R—CO—Cl. Cependant lors de certaines condensations les rendements ne sont pas reproductibles. L'étude infrarouge ($\nu_{C=O}$, ν_{C-Cl}) nous a permis de préciser l'influence du temps de contact R—CO—Cl-catalyseur. Ainsi au cours de la synthèse de l'hexaméthylacétone l'addition immédiate de RMgX conduit à un rendement de 88 % qui tombe à 56 % si cette addition est retardée de 4 h. Les influences des facteurs température, concentration et ordre d'introduction des réactifs, conduisent à un protocole expérimental précis. Nous avons constaté l'existence d'un palier d'efficacité de la tempé-

Diagramme d'existence des cétones (2 *jkl*) (*i' j'k'l'*).

Fo

DD2 2222

DD1 3300

$$\text{DEL}\ (\mathcal{E}) = \left(\sum_i A_i,\ \sum_i B_{i1},\ \sum_i B_{i2},\ \sum_i B_{i3}\right).$$

filiation DEL

DD2

DD1

DEL

nb de carbones

O Cétones commerciales;

\+ » connues;

● » de Saunders ou de Mosher [(2), (3)];

■ » de Nazarov (4);

▲ » de ce travail.

rature à 3°, ce qui implique l'addition d'un magnésien dilué (1.mol.l^{-1}) pour éviter les surchauffes réductrices (6).

Nous avons vérifié la généralité de ces constatations sur quelques synthèses (tableau I).

La reproductibilité et la qualité des résultats sont telles que le groupement le plus encombré peut être porté soit par l'organomagnésien soit par le chlorure d'acide, contrairement aux précédentes observations (9).

Représentation selon le système DARC des cétones FO(2*jkl*) (*i'j'k'l'*). — Dans la terminologie du système DARC [10] une cétone est représentée par son foyer FO et son environnement $\mathcal{E}$, lui-même divisé en environnements limités concentriques E_B^i contenant chacun deux rangs d'atomes désignés par A_i et B_{ij} dont la topologie est rigoureusement définie

Tableau I.

Protocole expérimental.	*t*Bu—CO—Et FO(3000)(1000).	*t*Bu—CO—*t*Bu FO(3000)(3000).	*t*Bu(Me)$_2$C—CO—*t*Bu FO(3111)(3000).
Antérieur........	40-50 %	40-80 % [7]	30-45 % [8]
Actuel...........	90 %	88 %	76 %

Tableau II.

Formule.	R_1,	R_2,	R_3.	DEL.	Rdt (C.P.V.).	n_D^{25}.	$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ (cm^{-1}).	λ_{max}^{hexane} (mμ).
$C_{11}H_{22}O$.....	*t*Bu	Me	*t*Bu	(2111) (3000)	90 %	1,4280	1702,9	299
$C_{14}H_{28}O$.....	*t*Bu	Me	C(Et)$_3$	(2111) (3300)	62 %	1,4522	1695,5	302,5
$C_{12}H_{24}O$.....	*t*Bu	*t*Bu	Et	(2222) (1000)	60 %	solide	1709	298,2
$C_{14}H_{28}O$.....	*t*Bu	*t*Bu	*t*Bu	(2222) (3000)	35 %	solide	1688,4	306,2

sous forme numérique (exemple : la cétone $(Et)_3C—CO—CH(Me)$ (*t*Bu) a pour descripteur DEL : FO(3300) (2111) avec FO = $\rangle$C—CO—C$\langle$ et la cétone *t*Bu—CO—CH(*t*Bu)$_2$, FO (3000) (2222)].

Par ailleurs nous avons proposé que la génération progressive des groupes alcoyles soit représentée par un graphe de filiation [11]. Dans le diagramme ci-dessus, nous organisons la population des cétones FO(2*jkl*) (*i'j'k'l'*) en fonction du degré de condensation en carbone des radicaux modulé par le DEL, et de la filiation DEL, suivant les deux directions de développement DD_1 et DD_2 (*fig.*).

Remarquons que les synthèses apparemment délicates se situent au-dessus de l'horizontale (2111). En fait les difficultés de synthèse de ce type de cétones croissent de gauche à droite et de bas en haut. Les rendements en cétone obtenus par notre méthode reflètent cette tendance, comme le montrent les quatre cétones modèles (tableau II).

Pour la première fois des cétones possédant le groupement (*t*Bu)$_2$CH— *ont été obtenues*, en particulier la cétone (*t*Bu)$_2$CH—CO—*t*Bu; le choix du radical antagoniste (*i'j'k'l'*), ici R_3, a été notablement élargi puisque la synthèse de la cétone *t*Bu(Me) CH—CO—C (Et)$_3$ a été possible avec un rendement de 62 % (*i'j'k'l'* = 3300).

L'étude des différentes contraintes entre un radical R_3 et des chlorures d'acide soit α-secondaires soit α-tertiaires, ainsi que les limites de notre

méthode de synthèse (région supérieure droite du diagramme topologique) sont actuellement en cours.

(*) Séance du 21 avril 1969.
(1) J.-É. Dubois, M. Chastrette et C. Létoquart, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1124.
(2) W. H. Saunders et G. L. Carges, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3582.
(3) W. A. Mosher, P. W. Berger, A. P. Foldi, J. E. Gardner, T. J. Kelly et C. Nebel, *J. Chem. Soc.*, série C, 1969, p. 121.
(4) (*a*) I. N. Nazarov et I. L. Kotlyarevskii, *Zh. obsheh. Khim.*, 20, 1950, p. 1449; (*b*) I. N. Nazarov et I. L. Kotlyarevskii, *Zh. obsheh. Khim.*, 18, 1948, p. 896.
(5) M. S. Newmann, A. Arkell et T. Fukunaga, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1962, p. 2498
(6) F. C. Whitmore et R. J. George, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1239.
(7) J.-É. Dubois, B. Leheup, F. Hennequin et P. Bauer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1150.
(8) W. C. Percival, R. B. Wagner et N. C. Cook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3731.
(9) J.-É. Dubois, M. Chastrette et P. Schunk, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2011.
(10) J.-É. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900, 905 et 913.
(11) J.-É. Dubois et F. Hennequin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3572.

(Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du bromure de magnésium sur la réactivité des trialcoylaluminiums.* Note (*) de M. **Jean-Louis Namy**, Mme **Érica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

La présence de MgX_2, qui augmente considérablement la réactivité de R_2M ($M = Cd$, Zn) vis-à-vis des cétones en solution dans l'éther, diminue celle de R_3Al. Cette baisse de réactivité est la même pour la réaction d'addition que pour celle de réduction, lorsqu'elle est possible ($R = C_2H_5$ par exemple). La stéréochimie de l'addition de $(CH_3)_3Al$ éthérate sur la 4-terbutylcyclohexanone est étudiée en absence et en présence de $MgBr_2$.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté quelques résultats concernant la réactivité de R_3Al éthérate vis-à-vis de différents composés (cétones, notamment). Nous avons montré qu'un aluminique dans les conditions utilisées (solvant : Et_2O; température : 35°C; concentration : 0,25 m/l; temps de réaction : 2 h), est moins réactif qu'un organomagnésien, mais qu'il est, par contre, beaucoup plus réactif qu'un organocadmien ou un organozincique utilisé dans les mêmes conditions, et notamment en l'absence d'halogénures. On sait que, dans le cas des cadmiens et des zinciques, les réactions sont considérablement accélérées par la présence d'halogénures métalliques ($MgBr_2$, par exemple). Ceci est vrai, en particulier vis-à-vis des cétones. Pour examiner si un phénomène analogue se produit dans le cas des aluminiques, nous avons ajouté à R_3Al en réaction vis-à-vis d'une cétone, $MgBr_2$ en quantité équimoléculaire par rapport aux deux réactifs, toutes les autres conditions opératoires étant par ailleurs inchangées.

Remarquons que la présence de $MgBr_2$ n'amène aucun risque de passage au magnésien ni à des aluminiques mixtes (R_2AlX ou $RAlX_2$). Les résultats sont résumés dans le tableau I.

Ces différents résultats appellent les remarques suivantes :

— En absence de $MgBr_2$ la nature de la cétone utilisée modifie parfois sensiblement les résultats, notamment lorsque l'aluminique est réducteur ($Al(C_2H_5)_3$). Tandis que, en général, un aluminique réducteur conduit essentiellement au produit d'addition, la benzophénone donne trois fois plus de réduction que d'addition et la fluorénone 100 % d'addition. Si l'on compare les résultats selon la nature de l'aluminique, $Al(CH_3)_3$, ne donne aucune réduction mais sa réactivité est sensiblement plus faible que celle de $(C_2H_5)_3Al$ vis-à-vis de la benzophénone et de la fluorénone. Enfin, la présence de $MgBr_2$, contrairement à ce qui est la règle avec R—Zn—R et R—Cd—R, diminue plus ou moins fortement toutes les réactivités expérimentales de R_3Al (addition et réduction). L'importance de cet effet

TABLEAU I.

Cétone :	$Al(C_2H_5)_3$. Rdt (%). Addition.	Réduction.	$Al(C_2H_5)_3$ + $MgBr_2$. Rdt (%). Addition.	Réduction.	$Al(CH_3)_3$ (*). Rdt (%). Addition.	$Al(CH_3)_3$ + $MgBr_2$ (*). Addition.
Cyclohexanone (=O)	25	10	21	6	56	51
C_6H_5–CO–CH_3	43	5	20	2	42	21
C_6H_5–CO–C_6H_5	20	49	3	9	6	1
Fluorénone	100	0	0	0	30	0

(*) Réduction = 0.

est toutefois assez variable, à la fois selon la nature de l'aluminique et celle de la cétone; par exemple, dans la réaction de la cyclohexanone sur $Al(CH_3)_3$, le rendement en produit d'addition diminue très peu. La diminution est beaucoup plus nette avec l'acétophénone, augmente avec la benzophénone et est maximale pour la fluorénone, qui semble être un cas assez exceptionnel. Si on considère le rapport addition/réduction, on constate que celui-ci varie considérablement selon la nature de la cétone, mais que l'addition de $MgBr_2$ laisse ce rapport sensiblement constant, aux erreurs d'expérience près.

Nous avons ensuite étudié la stéréochimie de la réaction d'addition de $Al(CH_3)_3$ sur la 4-tertiobutylcyclohexanone, avec et sans $MgBr_2$.

Ces résultats montrent une importante sélectivité en faveur de l'attaque équatoriale, cette sélectivité est plus importante qu'avec les autres organométalliques étudiés jusqu'ici, cadmiens et surtout magnésiens.

D'autre part, le rapport attaque axiale/attaque équatoriale reste inchangé, aussi bien en présence d'un excès d'aluminique que par addition de $MgBr_2$.

Ces différents résultats sont tout à fait compatibles avec ceux obtenus par Ashby et Laemmle, qui ont étudié l'action de $(CH_3)_3Al$: éthérate dans $(C_2H_5)_2O$ sur la benzophénone et qui ont, par des déterminations cinétiques, et par des études dans l'ultraviolet, montré que la réaction se

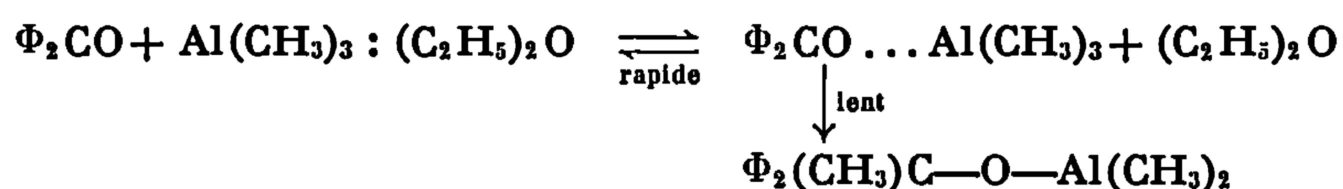
TABLEAU II.

Rendement en produit d'addition (%).

	$\frac{Al(CH_3)_3}{\text{cétone}} = 1/1.$	$\frac{Al(CH_3)_3}{\text{cétone}} = 2/1.$	$\frac{Al(CH_3)_3}{\text{cétone}} = 1/1$ et $\frac{AL(CH_3)_3}{MgBr_2} = 1/1.$
OH, CH_3	37,5	39	31,5
CH_3, OH	12,5	13	10

Notons que le rapport $\frac{\text{alcool axiai}}{\text{alcool équatorial}}$ est identique dans ies trois cas et que la présence de $MgBr_2$ ne fait que baisser le rendement global en alcools, sans changer le rapport de ceux-ci.

fait en deux stades [3] :



$$\Phi_2CO + Al(CH_3)_3 : (C_2H_5)_2O \underset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons} \Phi_2CO \ldots Al(CH_3)_3 + (C_2H_5)_2O \xrightarrow{\text{lent}} \Phi_2(CH_3)C{-}O{-}Al(CH_3)_2$$

Le rôle de $MgBr_2$ peut être en effet envisagé comme résultant d'une perturbation du prééquilibre rapide, $MgBr_2$ pouvant entrer en compétition avec $Al(CH_3)_3$ dans la formation d'un complexe avec la cétone. Ceci est susceptible de diminuer la concentration en complexe cétone-aluminique nécessaire à l'évolution ultérieure de la réaction et donc, d'amener une diminution globale de toute réactivité.

Remarquons cependant que cette baisse non spécifique de réactivité peut être plus ou moins importante selon la nature de la cétone, de l'organométallique ainsi que nous l'avons constaté, il peut en être vraisemblablement de même selon la nature du solvant puisque ces différents réactifs participent tous à cet équilibre.

D'autre part, dans une réaction d'addition stéréospécifique (cas de la 4-tertiobutylcyclohexanone), les rapports attaque axiale/attaque équatoriale ne sont pas sensiblement modifiés par la présence de $MgBr_2$. Ceci conduit à penser que le bromure de magnésium n'intervient pas sensiblement dans les différents états de transition imposant le cours cinétique final de ces diverses réactions. Dans cette hypothèse, le rôle de $MgBr_2$ se

bornerait donc à déplacer le prééquilibre conduisant au complexe aluminique-cétone, complexe qui serait un intermédiaire indispensable à toutes les réactions ultérieures, addition ou réduction.

(*) Séance du 17 mars 1969.

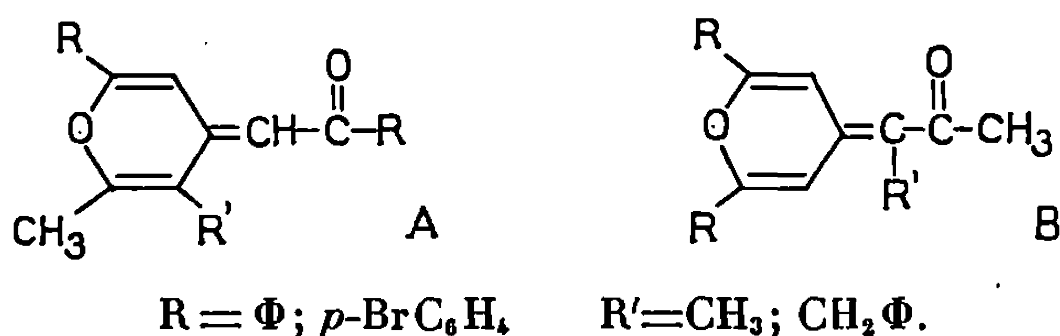
(1) J. L. Namy, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 287.
(2) E. Henry-Basch, J. Michel, F. Huet, B. Marx et P. Fréon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 927.
(3) E. C. Ashby et J. Laemmle, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3398.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne*
et *Institut Universitaire de Technologie,*
Département Chimie,
B. P. nº 23, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Modification de substitution de l'hétérocycle lors du passage pyranne, pyrylium-pyridine.* Note (*) de M. **Michel Dupré**, Mme **Marie-Louise Filleux-Blanchard**, M. **Michel Simalty** et Mme **Helena Strzelecka**, présentée par M. Henri Normant.

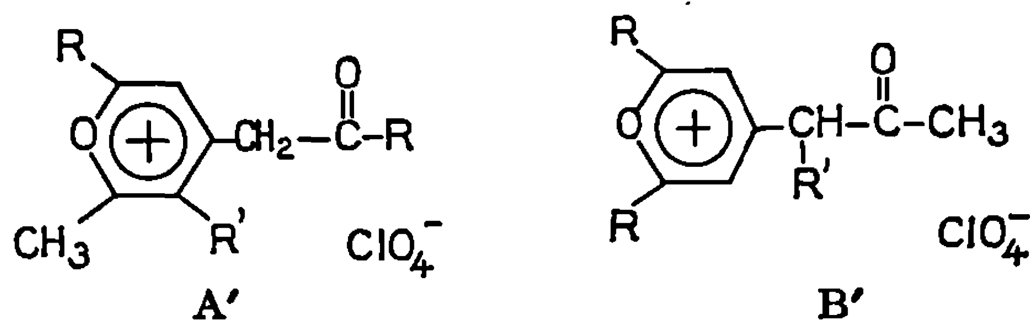
Les précisions apportées par R. M. N. et dégradation chimique sur la structure des acétylméthylènepyrannes obtenus par la méthode précédemment décrite permettent de constater une modification de substitution des pyridines par rapport aux pyrannes ou sels de pyrylium dont elles dérivent. Une interprétation de ce phénomène est proposée.

Dans la précédente Note ([1]), nous avons montré que l'action des aroylméthylènetriphénylphosphoranes sur les alcoylacétylacétates d'éthyle conduit à la formation de méthylènepyrannes substitués. Selon le schéma réactionnel proposé, il était raisonnable d'envisager la formation de l'un des deux isomères :



$R = \Phi$; p-BrC_6H_4 $R' = CH_3$; $CH_2\Phi$.

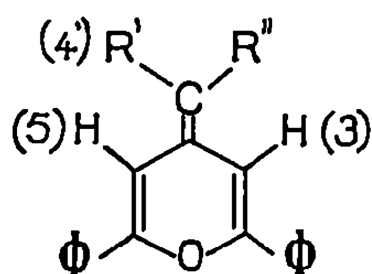
Tout provisoirement, nous avions opté pour la formule (A) car les spectres R. M. N. des pyridines (D) qui en dérivent, présentent un système substitué équivalent à la formule (A′). Cette étude spectrale fera l'objet d'une publication ultérieure. De plus, le fait que nous obtenions des pyrylocyanines par condensation des sels de pyrylium correspondants avec la diphényl-2.6-pyrone-4 ou l'orthoformiate d'éthyle, avait été interprété comme une indication de l'existence d'un groupement méthyle en -2 et méthylène en -4 (A′). Le siège de cette condensation n'a d'ailleurs pas été précisé.



A′ B′

C'est avec surprise que nous avons constaté, grâce à une étude par R. M. N., que les méthylènepyrannes correspondaient à la structure (B), et partant, les sels de pyrylium à la structure (B′). En effet, les valeurs des paramètres R. M. N. obtenues ont été comparées aux déterminations effectuées sur une série de méthylène-4 pyrannes connue (I à III) et sur un échantillon dissymétriquement substitué (VI) ([2]) dont la structure est voisine de celle d'un dérivé étudié par Agosta ([3]) (tableau).

Paramètres R. M. N.
Détermination effectuée dans le D. M. S. O.
$\delta \times 10^6 (\pm 0{,}05)$, J en hertz ($\pm 0{,}1$).



Échantillons.	R″.	R′.	δ_3.	δ_5.	δ'_4	$J_{3\text{-}5}$.	$J_{3\text{-}4'}$.
I.........	Φ	H	7,03	6,71	6,03	1,7	≃0,5
II........	$COCH_3$	H	8,07	6,91	5,82	1,7	–
III.......	COΦ	H	8,74	7,26	6,70	1,7	≃0,5
IV.......	$COCH_3$	CH_3	8,39	6,88	–	1,7	–
V........	$COCH_3$	$CH_2Φ$	8,50	6,92	–	1,8	–
VI.......			8,98	–	6,00	–	≃0,5

Les valeurs des déplacements chimiques et constantes de couplage s'interprètent par l'existence d'un noyau pyrannique non substitué en -3 et -5 (B). La valeur du couplage $J_{3\text{-}5} = 1{,}7$ Hz en particulier est en accord avec les déterminations obtenues dans les pyrones et thiopyrones [4] : $J_{3\text{-}5} = 1{,}2$ à 2 Hz.

La mise en solution des échantillons dans CF_3CO_2H provoque la formation de sels de pyrylium. La structure (B′) découle nécessairement des observations R. M. N. En effet, pour le dérivé (IV) on observe un système $CH_3CO{-}\underset{|}{C}H{-}CH_3$:

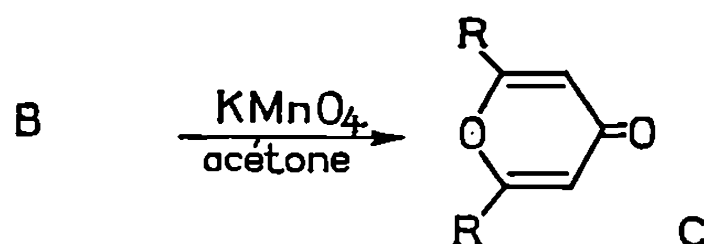
$$\delta_{CH_3CO} = 2{,}60.10^{-6}; \quad \delta_{CH_3} = 1{,}89.10^{-6}; \quad \delta_{CH} = 4{,}63.10^{-6}; \quad J_{CH_3-CH} = 7\,\text{Hz}$$

et pour le dérivé (V) un système $CH_3CO{-}\underset{|}{C}H{-}CH_2Φ$ dans lequel les protons méthyléniques présentent une non-équivalence magnétique due à la présence d'un carbone asymétrique [5] :

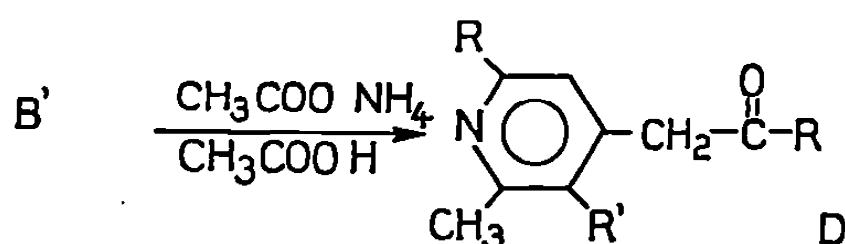
$$\delta_{CH_3CO} = 2{,}43.10^{-6}; \quad \delta_{CH_2(AB)} : \delta_A = 3{,}63.10^{-6}; \quad \delta_B = 3{,}32.10^{-6};$$
$$\delta_{CH} = 4{,}78.10^{-6}; \quad |J_{AB}| = 13{,}8\,\text{Hz}; \quad |J_{AX}| = 6{,}5\,\text{Hz}; \quad |J_{BX}| = 8{,}4\,\text{Hz}.$$

La différence importante entre les constantes de couplage J_{AX} et J_{BX} suggère la participation d'un isomère de rotation autour de la liaison $CH_2{-}\overset{*}{C}H$ tel que l'hydrogène porté par le carbone asymétrique soit en position anti par rapport à l'un des protons méthyléniques (disposition anti des cycles probable).

Les résultats R. M. N. ont été corroborés par dégradation chimique. L'oxydation permanganique des pyrannes obtenus nous a permis de mettre en évidence les diaryl-2.6 pyrones-4 (C).



Ces faits nous permettent de constater que les pyridines (D), tout en gardant le même squelette carboné, ne se déduisent pas par filiation directe des pyrannes (B) ou sels de pyrylium (B'). Le passage d'un hétérocycle à l'autre s'accompagne d'une modification de la substitution autour du noyau.



La structure des pyridines obtenues est une manifestation de l'ouverture du cycle pyrylium par l'ammoniac suivie d'une refermeture avec la participation du carbonyle porteur du radical aliphatique et non de celui porteur du radical aryle.

Nous étudions actuellement les structures des pyrylocyanines obtenues à partir des sels (B').

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) M. Simalty, H. Strzelecka et M. Dupré, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1306.
(2) M. Simalty, H. Strzelecka et M. Dupré, Travail non publié.
(3) W. C. Agosta, *Tétrahedron*, 22, 1966, p. 1195.
(4) J. Jonas, W. Derbyshire et H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1.
(5) M. L. Martin et G. J. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2117.

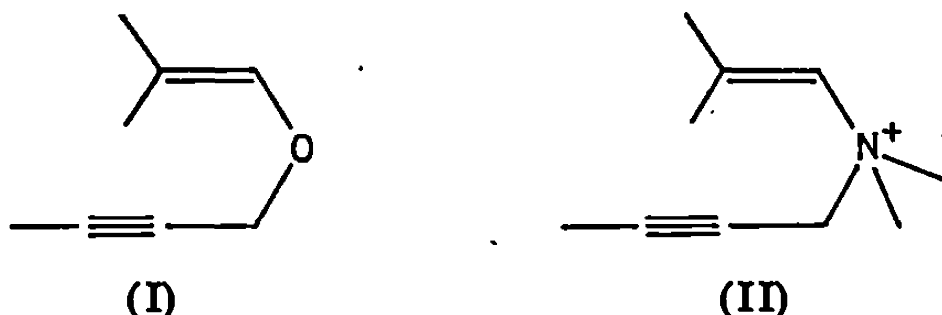
(*Groupe de Recherche du C. N. R. S.*,
2 à 8, *rue Henry-Dunant*,
94-*Thiais*, *Val-de-Marne*
et *Laboratoire de Chimie organique physique*,
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet*,
44-*Nantes*, *Loire-Atlantique*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *N-alcoylation d'ène-amines en série acétylénique et sigmatropie des ammoniums formés.* Note (*) de MM. **Pierre Cresson** et **Jean Corbier** transmise par M. Henri Normant.

La N-alcoylation d'ène-amines d'aldéhydes, par différents halogénures propargyliques, conduit aux aldéhydes β-alléniques correspondants, par une sigmatropie (3.3) qui intéresse le centre azoté.

On sait que l'alcoylation d'ène amines d'aldéhydes se fait le plus fréquemment à l'azote [1]. Un très récent travail de Elkik [2] apporte des précisions sur le mécanisme des N et C-alcoylations d'ène-amines, en relation avec la structure des réactifs. En particulier, l'alcoylation à l'azote par un système allylique est suivie d'une transposition type Claisen autour de l'ammonium [[2], [3]].

Ayant déjà étudié [4] le cas des éthers vinyl propargyliques (I), nous leur avons comparé des systèmes tels que (II).

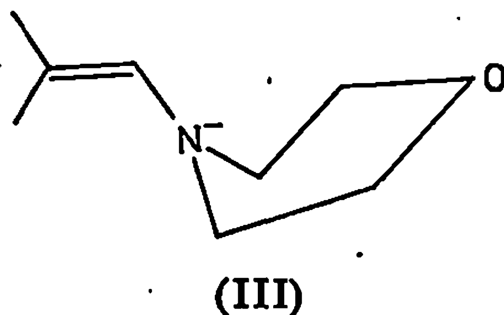


(I) (II)

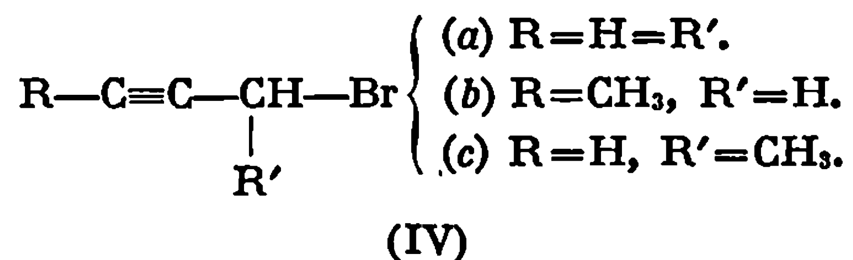
Les sigmatropies (3.3) intéressant les éthers-oxydes sont classiques. Celles de la série azotée sont beaucoup moins fréquentes et semblent énergétiquement moins faciles. L'électronégativité de l'hétéroatome (pour un azote triplement lié) est plus faible.

On sait aussi [5] que ces réactions sont facilitées par la présence d'un acide de Lewis quelconque, capable de créer, au moins partiellement, une charge positive sur l'hétéroatome.

L'isobuténylmorpholine (III) a été soumise, en milieu acétonitrile, à l'action des trois bromures propargyliques (IV).



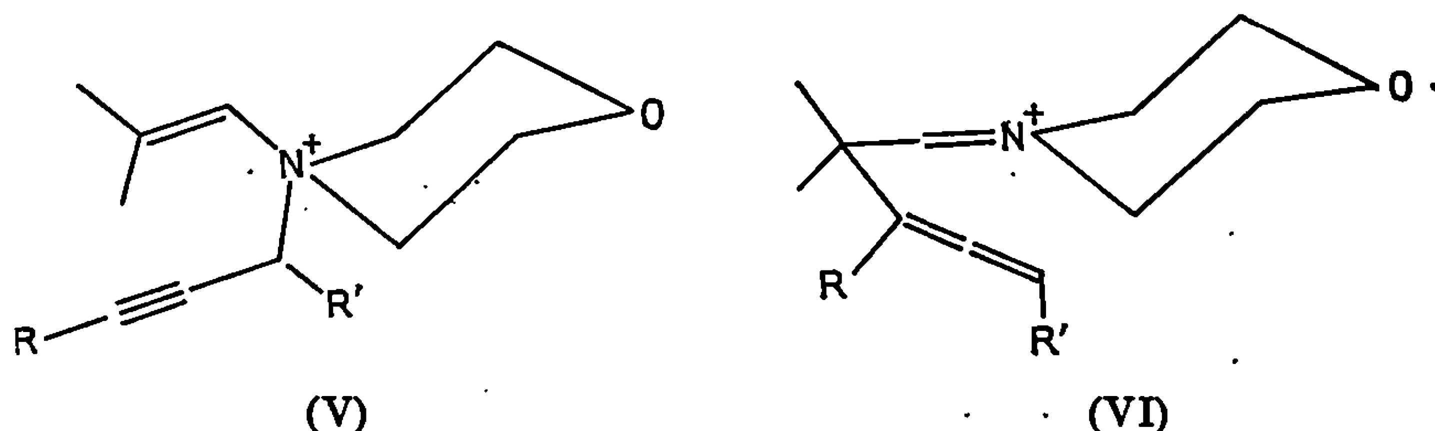
(III)



(IV)

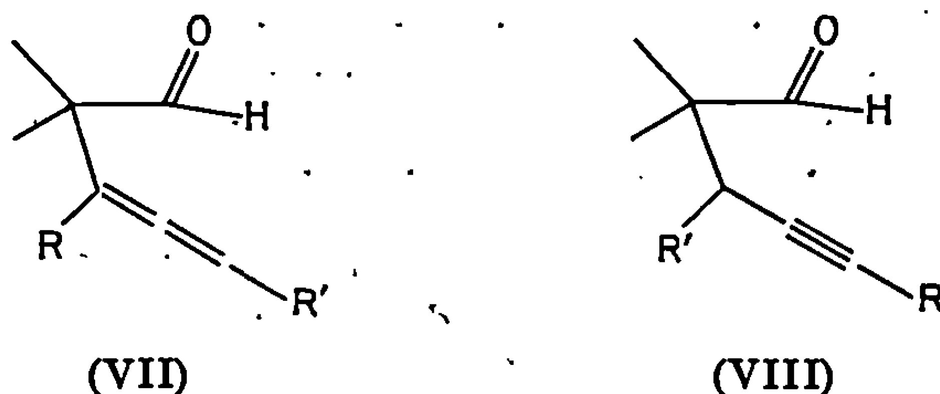
L'action du bromure de crotyle sur cette même énamine conduit à 5 % de C-alcoylation contre 95 % de N-alcoylation. Dans ce dernier cas, l'ène-amonium formé se transpose, par une sigmatropie 3.3, en iminium dont l'hydrolyse conduit au tri Me-2.2.3 pentène-4 al.

En milieu acétonitrile, à température ambiante, (IV*a*) donne, avec 60 % de rendement, le produit d'addition, l'ène ammonium (V*a*).



Recristallisé dans l'acétonitrile (F 142°C), (V*a*) présente des spectres infrarouge et R. M. N. caractéristiques. Il faut remarquer en infrarouge, en particulier. un déplacement de la fréquence ν(C—H) acétylénique à 3160 cm^{-1} (sur le solide).

(V*a*) conduit par hydrolyse, à 80°, pendant une nuit, au diénal (VII*a*), unique.



Par un mécanisme du type Claisen, (V*a*) s'est donc transposé, avant hydrolyse, en immonium (VI*a*) qui a conduit normalement à (VII*a*). (V*a*) est également transposé en (VI*a*) par reflux dans l'acétonitrile. Toujours dans ce même solvant, au reflux pendant cinq heures, puis hydrolyse, le bromure (IV*a*) conduit à un mélange, respectivement 85 et 15 %, des diénals (VII*a*) et (VIII*a*).

La N-alcoylation est donc toujours prédominante.

Le mélange de l'ène-amine (III) et du bromure (IV*a*) conduit également, sans solvant, à la température ordinaire, au produit de N-addition : (V*a*).

Le bromure (IV*b*), en milieu acéto nitrile, après reflux et hydrolyse, conduit à 35 % de (VIII*b*) et 65 % de (VII*b*) (détermination par analyse des spectres de R. M. N.).

La transposition de l'ène-ammonium (V*b*) pourrait être rendue plus difficile par la présence du méthyle et favoriserait alors la C-alcoylation, du moins dans les conditions opératoires adoptées.

Avec celles-ci, le bromure (IV*c*) semble peu réactif et les quelques essais effectués ne sont pas concluants. D'après les modèles, l'approche de l'azote serait plus difficile stériquement ,à cause du méthyle R'.

Nous donnons ci-dessous quelques constantes relatives aux diénals (VII) et (VIII).

TABLEAU.

			δ.10⁻⁶.				
			(VII)		(VIII)		
	É.	n_D^{20}.	CHO,	$(CH_3)_2C$	CHO,	$(CH_3)_2C$	
a.....	60/70	1,4508 (*)	9,33	1,11	9,50	1,10	$C_7H_{10}O$
b.....	72/05	1,4530	9,50	1,13	9,66	1,08	$C_8H_{12}O$

(*) $É_{131}$, n_D^{20} 1,4350, litt. (6).

Il est intéressant de noter la facilité relative de cette transposition pour des systèmes (V) stériquement peu favorables à celle-ci.

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.
(2) E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 903.
(3) K. C. Brannock, R. D. Burpitt, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3576.
(4) P. Cresson et M. Atlani, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1433.
(5) A. Jefferson et F. Scheinmann, *Quarterly Rev.*, 1968, p. 414.
(6) B. Thompson, *Chem. Abst.*, 62, 1965, p. 446.

(*Laboratoire de Synthèse organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Participation d'un groupe acétoxy-3β ou benzoyloxy-3β à la réaction d'une liaison oléfinique 4.5 avec les acides hypochloreux ou hypobromeux. Cyclisations par le tétracétate de plomb de l'hydroxy-3β acétoxy-4β chloro-5α cholestane en dérivés de l'acétoxy-3β oxydo-4β, 19 chloro-5α cholestane.* Note (*) de MM. Sylvestre Julia et Robert Lorne, présentée par M. Henri Normant.

Il est montré que les acyloxy-3β Δ^4-cholestènes 4 et 5 sont transformés par les acides hypochloreux ou hypobromeux en hydroxy-3β acyloxy-4β halogéno-5α cholestanes 11, 12, 13 et 14. Les halohydrines normales 7, 8, 9 et 10 ont été préparées par action des acides halohydriques sur les acyloxy-3β époxy-4.5β cholestanes 1 et 2. Les deux séries d'halohydrines ont été reliées par la préparation des diesters mixtes 15, 16, 17 et 18. L'hydroxyle axial en 4β de la chlorhydrine 10 donne les réactions classiques avec le tétracétate de plomb pour donner l'éther cyclique 6, ou l'acétoxy-éther 20 si l'on opère en présence d'iode. Il a été trouvé que l'hydroxy-3β acétoxy-4β chloro-5α cholestane 12, traité dans les mêmes conditions, donnait aussi les éthers 6 ou 20.

Un travail précédent [1] a porté sur la réaction de l'acétoxy-3β Δ^4-cholestène 4 avec l'acide hypobromeux qui donne principalement la bromhydrine transposée 11. L'acétate éthylénique 4 traité par l'acide hypochloreux, fournit un mélange complexe contenant essentiellement la chlorhydrine transposée 12, F 202°, $[\alpha]_D + 32°$ [2]. La chlorhydrine isomère 10, F 187°, $[\alpha]_D + 28°$, a été obtenue par action de l'acide chlorhydrique sur l'acétate époxyde β1.

Le benzoate éthylénique 5, traité par l'acide hypochloreux, donne aussi lieu à une migration du groupe benzoyle qui vient en 4β pour donner 14, F 174°, $[\alpha]_D + 63°$. Le benzoate chlorhydrine isomère 8, F 202°, $[\alpha]_D + 28°$ a été obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur le benzoate époxyde β2.

De la même manière, l'action de l'acide hypobromeux sur le benzoate éthylénique 5 [3] donne une bromhydrine de transposition 13, F 144°, $[\alpha]_D + 69°$. L'acide bromhydrique transforme le benzoate époxyde β2 en benzoate bromhydrine normale 7, F 168°, $[\alpha]_D + 33°$ [4].

La structure des halohydrines précédentes a été confirmée par la comparaison des esters mixtes suivants :

15, F 165°, $[\alpha]_D + 38°$, préparé par benzoylation de l'acétate 11 ou par acétylation du benzoate 7 [4];

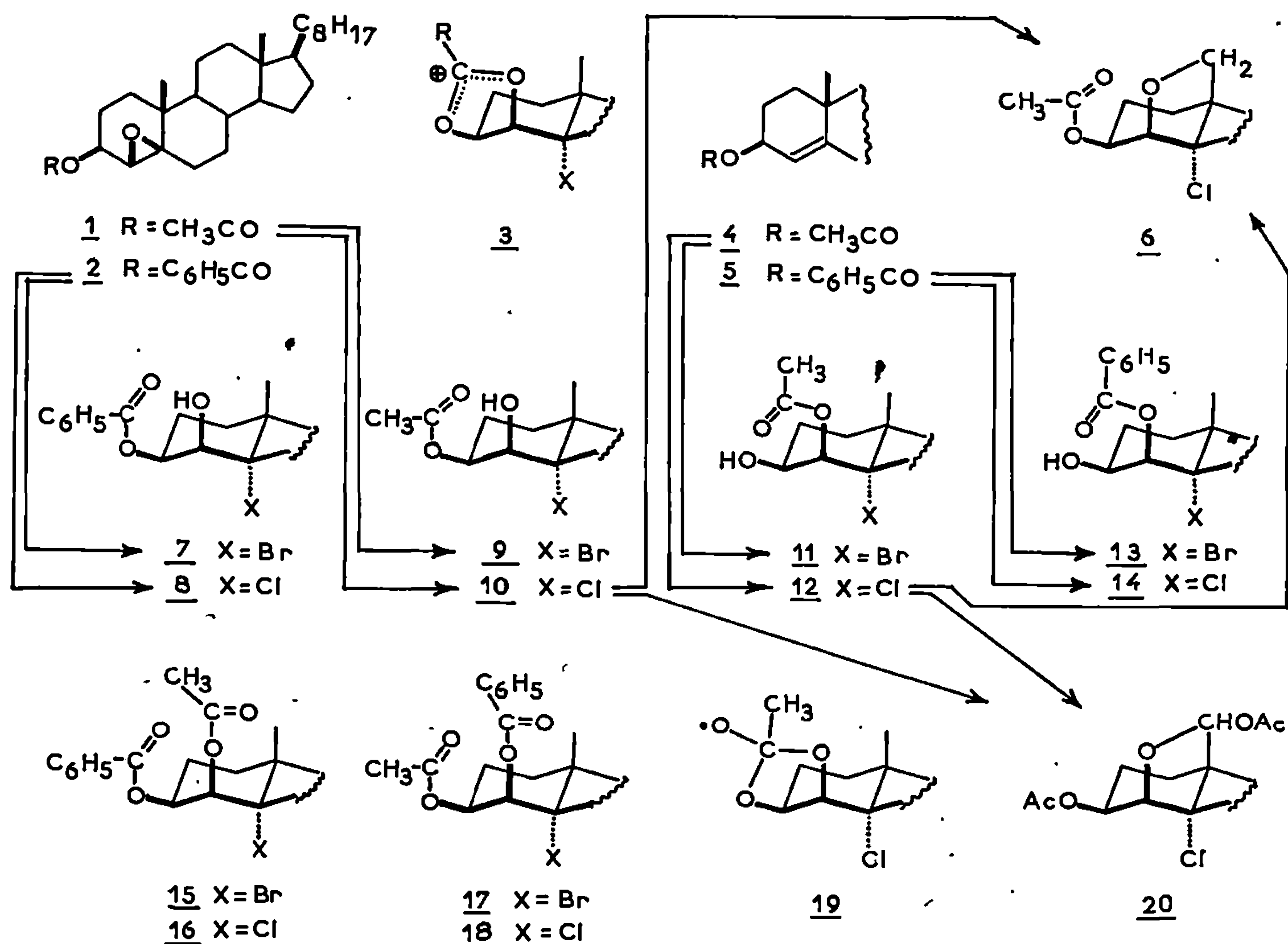
16, F 153°, $[\alpha]_D + 35°$, préparé par benzoylation de l'acétate 12 ou par acétylation du benzoate 8;

17, F 126°, $[\alpha]_D + 52°$, préparé par benzoylation de l'acétate 9 [4] ou par acétylation du benzoate 13;

18, F 136°, préparé par acétylation du benzoate 14 ou par benzoylation de l'acétate 10.

L'acétylation de l'acétate 12 donne le diacétoxy-3β, 4β chloro-5α cholestane, F 153°, $[\alpha]_D + 23°$.

La réaction des oléfines 4 et 5 avec les acides hypochloreux et hypobromeux se fait avec participation du carbonyle de l'ester voisin et formation des ions acyloxonium 3, comme nous l'avons déjà proposé dans des publications antérieures ([1]). Mais il était alors impossible d'expliquer la sélectivité de l'hydrolyse de ces ions acyloxonium 3 qui donne principalement les esters axiaux. Par ailleurs, King et Albutt ([5]) ont publié leurs observations sur l'hydrolyse très stéréosélective de certains sels d'acyloxonium accolés



aux positions 2α, 3α ou 2β, 3β du cholestane et ont proposé un mécanisme raisonnable pour l'expliquer. L'hydrolyse douce donne en effet presque exclusivement les esters axiaux qui résultent d'un contrôle cinétique. Par équilibration en milieu acide, les esters axiaux sont transposés en esters équatoriaux.

Des travaux étrangers ([6]) ont porté sur des halohydrines androstaniques analogues aux halohydrines cholestaniques qui font l'objet de la présente Note. Nous avons examiné le comportement de l'acétoxy-3β chloro-5α cholestanol-4β 10 vis-à-vis du tétracétate de plomb. En présence de carbonate de baryum dans le benzène 16 h à reflux, 10 donne l'acétoxy-3β chloro-5α cholestanone-4, F 108°, $[\alpha]_D + 73°$ ([7]) et l'acétoxy-3β oxydo-4β, 19 chloro-5α cholestane 6, F 148°, $[\alpha]_D 0°$; ce dernier est le produit d'une réaction radicalaire intramoléculaire classique ([8]).

Traité dans les mêmes conditions par le tétracétate de plomb, l'acétoxy-4β chloro-5α cholestanol-3β 12 est transformé en un mélange contenant essentiellement les mêmes produits : l'acétoxy-3β chloro-5α cholestanone-4

et l'éther cyclique 6. Un essai témoin pour examiner la stabilité de l'acétate axial 12 a montré que ce dernier était partiellement isomérisé en acétate équatorial 10 par chauffage prolongé de sa solution benzénique avec ou sans carbonate de baryum.

L'acétate équatorial 10, traité par le tétracétate de plomb et l'iode en présence de carbonate de calcium dans le cyclohexane à reflux 90 mn, a donné un mélange contenant le diacétoxy-3β, 19 oxydo-4β, 19 chloro-5α cholestane, 20, F 162°, $[\alpha]_D - 33°$ (9) et un peu d'acétoxy-3β hydroxy-19 oxydo-4β, 19 chloro-5α cholestane, F 174°. Traité dans les mêmes conditions, l'acétate axial 12 a donné un mélange contenant essentiellement le même diacétoxy-éther 20. Un essai témoin a montré que l'acétate axial était resté stable après un chauffage de 90 mn de sa solution cyclohexanique en présence de carbonate de calcium.

On peut donc supposer que dans les conditions de la réaction avec le tétracétate de plomb et l'iode, l'hydroxyle équatorial du composé 12 a été transformé en un hypoiodite; son homolyse conduit à un oxyradical qui donnerait une réaction de voisinage avec le carbonyle (10) du groupe acétate en 4β et il en résulterait un oxyradical-dioxolanne 19. Ce dernier subirait une fragmentation en un acétoxy-3 β oxyradical-4β qui donnerait enfin les produits finaux.

Nous poursuivons maintenant nos travaux pour prouver l'existence des oxyradicaux-dioxolannes du type 19.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) S. JULIA et B. FÜRER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 710; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1114.

(2) Tous les produits mentionnés dans ce travail ont été examinés en chromatographie sur couche mince et ont donné des analyses centésimales correctes ainsi que des spectres infrarouge et de R. M. N. conformes à leurs structures.

(3) A. S. HALLSWORTH, H. B. HENBEST et T. I. WRIGLEY, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1969.

(4) D. J. COLLINS, *Austr. J. Chem.*, 16, 1963, p. 658.

(5) J. F. KING et A. D. ALBUTT, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 49.

(6) Brevets français nos 1.341.686 et 1.343.605 (*Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 5597 et 10761); brevet hollandais n° 283.493 (*Chem. Abstr.*, 63, 1965, p. 16424); brevet américain n° 3.278.528 (*Chem. Abstr.*, 65, 1966, p. 20194).

(7) L'acétoxy-4β chloro-5α cholestanone-3 a F 148° et $[\alpha]_D + 109°$.

(8) K. HEUSLER et J. KALVODA, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 518.

(9) Cela correspond à la réaction générale des hypoiodites d'hydroxy-4β stéroïdes; K. HEUSLER, J. KALVODA, P. WIELAND, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 2575.

(10) On connaît déjà quelques cas où des radicaux intermédiaires se cyclisent sur des carbonyles, ces derniers provenaient de la fragmentation d'oxyradicaux, *voir* réf. (8). W. G. BENTRUDE et K. B. DARNALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3588, indiquent d'autres cas de cyclisation de radicaux sur des carbonyles.

(Équipe de Recherches du C. N. R. S.,
Laboratoire de Synthèse de Produits naturels
de l'E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention des deux conformères de la (cyano-1 t-butyl-4 cyclohexyl) pipéridine. Leur réactivité vis-à-vis du bromure de phényl-magnésium.* Note (*) de M. **Jean-Marc Kamenka**, transmise par M. Max Mousseron.

L'obtention des deux conformères de la (cyano-1 *t*-butyl-4 cyclohexyl) pipéridine, permet d'étudier leur réactivité avec le bromure de phényl-magnésium. Chacun d'eux donne le même dérivé de substitution, ce qui parait confirmer l'existence d'un intermédiaire réactionnel commun.

L'α-aminonitrile (I) réagit avec le réactif de Grignard PhMgBr, pour donner préférentiellement le composé de substitution (III) [(1), (2)].

La réaction d'addition, réaction « normale », conduisant à une cétimine est ici très défavorisée.

La substitution observée ne donne lieu qu'à la formation d'une seule (phényl-1 *t*-butyl-4 cyclohexyl) pipéridine. Sa conformation, à phényle équatorial (III), a été déterminée par Welvart, à partir de mesures de pK et de considérations thermodynamiques, et par nous-mêmes, au moyen d'études en résonance magnétique nucléaire [(2), (3)].

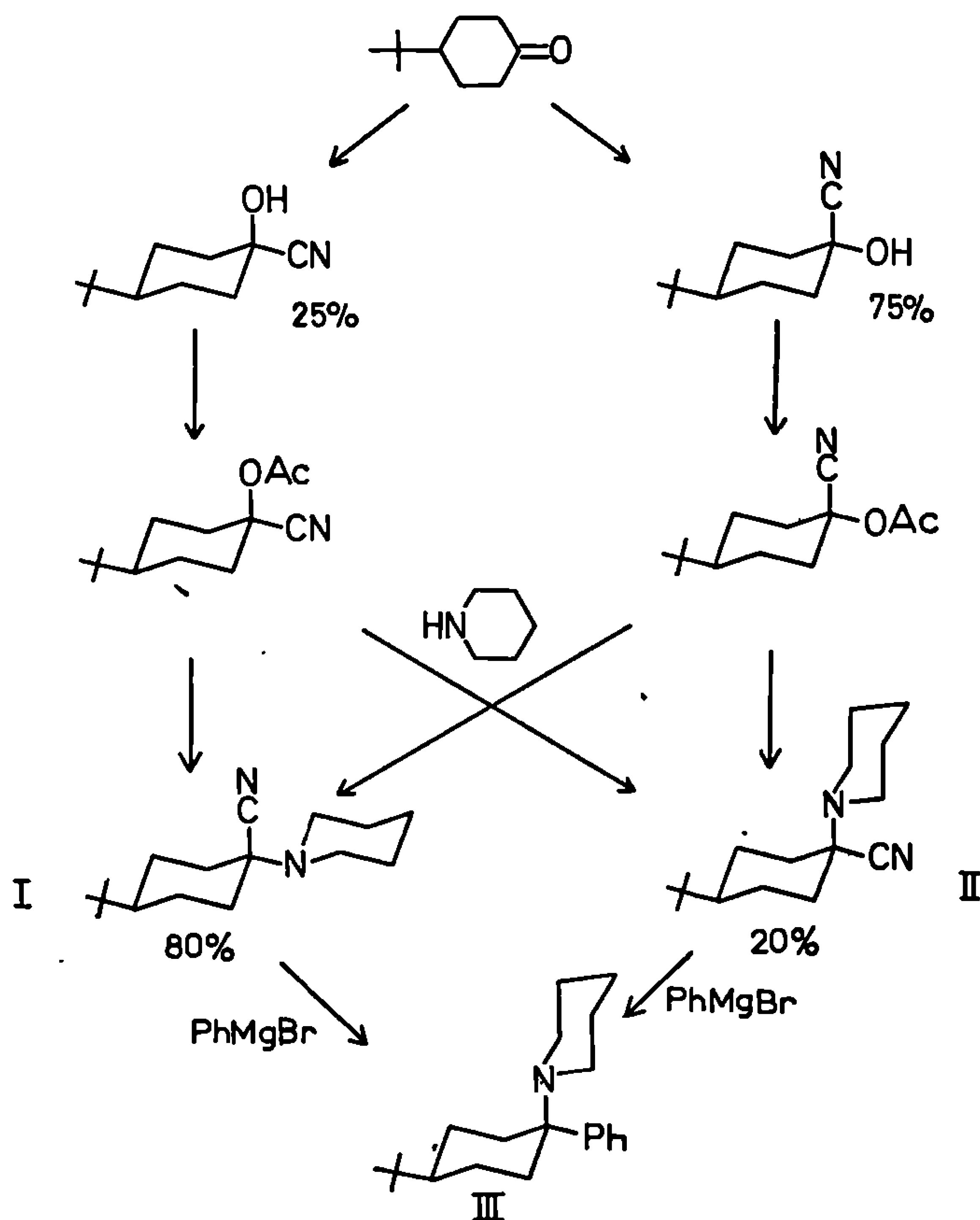
Le mécanisme, généralement invoqué (4), de la formation de (III) met en cause un état intermédiaire semblable à un ion imonium : $>\overset{+}{C=N}<$. Le fait que l'action de l'organomagnésien sur la double liaison de l'imonium ne conduise qu'au seul isomère *trans* laisse supposer une attaque extrêmement spécifique du réactif.

Cependant, les préparations classiques de la (cyano-1 *t*-butyl-4 cyclohexyl) pipéridine [(5), (6)], utilisées au cours des synthèses, ne donnent qu'un seul nitrile qui correspond à la conformation (I) déjà décrite (7). Il était donc nécessaire, pour mieux connaître le mécanisme de l'action de PhMgBr sur les nitriles étudiés, de préparer le conformère (II) et d'étudier sa réactivité. Ainsi on pourrait écarter l'hypothèse d'un mécanisme concerté permettant de passer stéréospécifiquement de (I) à (III).

Les méthodes préparatives habituelles s'étant révélées impuissantes à fournir (II), nous avons mis en œuvre les réactions qui sont schématisées dans le tableau I. C'est ainsi que l'action de la pipéridine sur l'un ou l'autre des acétates de cyanhydrine donne un mélange des deux nitriles, dans lequel le produit cherché (II) est minoritaire (20 % du mélange). Le fait d'obtenir les mêmes proportions des deux nitriles, à partir des deux acétates, suggère immédiatement l'intervention d'un intermédiaire commun, probablement très proche de la cétone.

L'étude en résonance magnétique nucléaire des deux conformères (tableau II) indique que le passage de la fonction nitrile de la position axiale à la position équatoriale, a pour résultat de déplacer le signal des protons du *t*-butyle vers les champs forts d'une valeur de 2 Hz. Celle-ci est conforme à ce que l'on pouvait prévoir ([7]).

TABLEAU I.



La différence de glissement chimique des signaux correspondant aux protons pipéridiniques situés en α de l'azote, dans l'un et l'autre des isomères, trouve peut-être son explication dans la différence de liberté conformationnelle que possède la pipéridine suivant quelle se trouve axiale ou équatoriale. On vérifie aisément sur des modèles que, dans (II), la pipéridine ne peut guère occuper une autre conformation que celle écrite alors que dans (I), elle est beaucoup moins sujette aux contraintes stériques.

Nous avons fait réagir les deux nitriles sur le bromure de phénylmagnésium, dans des conditions rigoureusement identiques. Les deux réactions parallèles nous ont conduit à isoler (III) avec des rendements tout à fait semblables.

TABLEAU IL

	F (°C).	R. M. N. (e) t-butyle.	R. M. N. (e) H_a de l'azote (f).
(I) (c)	110-111 (a)	53	152, 157
(II) (d)	63-64 (b)	51	145, 150

(a) Litt. 113° (7).

(b) Pureté conformationnelle : 95 %.

(c) Résultats analytiques : C = 77,38 %; H = 11,44 %; N = 11,14 %. Calcul pour $C_{16}H_{28}N_2$: C = 77,42 %; H = 11,29 %; N = 11,29 %.

(d) Résultats analytiques : C = 77,43 %; H = 11,33 %; N = 11,40 %.

(e) Les spectres sont enregistrés sur «Varian» A 60, à 60 MHz, solvant : $CDCl_3$, référence interne : T. M. S. Les glissements chimiques sont exprimés en c. p. s.

(f) Les signaux de ces quatre protons forment un massif, d'allure caractéristique, à deux sommets.

Le résultat obtenu plaide donc en faveur d'un intermédiaire réactionnel commun aux deux nitriles isomères dont la structure la plus probable est celle d'un sel d'imonium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Tous les produits ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice, à l'exception des nitriles. Ces derniers sont purifiés et séparés par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole à partir du brut obtenu dans l'action de la pipéridine, à chaud, sur l'acétate de cyanhydrine.

La résonance magnétique nucléaire permet de doser les mélanges de (I) et (II); elle montre cependant que la pureté conformationnelle de (II) ne dépasse pas 95 %, ce qui laisse supposer que le point de fusion indiqué est vraisemblablement faible.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) G. CHAUVIÈRE, B. TCHOUBAR et Z. WELVART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1428.

(2) M. MOUSSERON, J.-M. BESSIÈRE, P. GENESTE, J.-M. KAMENKA et C. MARTY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3803.

(3) S. SICSIC et Z. WELVART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 575.

(4) G. LE NY et Z. WELVART, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 434.

(5) V. H. MADDOX, E. F. GODEFROI et R. F. PARCELL, *J. med. Chem.*, 8, 1965, p. 230.

(6) Brit. n° 851.782, 10 octobre 1960 (*C. A.*, 55, 1961, 10476 *i*).

(7) J. ALLEON-AIMI, D. CABARET, J.-P. MAZALEYRAT et Z. WELVART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4236.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S., École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue École-Normale, 34-Montpellier, Hérault.*)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 24 mars 1969.)

Note présentée le 17 mars 1969, de Mmes *Estera Touboul, Feiga Weisbuch* et M. *Joseph Wiemann*, Étude comparée de la réduction duplicative de la cyclohexène-2-one par voie électrolytiques à potentiel contrôlé et par voie chimique :

Page 1171, tableau I, 2e colonne, Potentiel de réduction, 2e ligne, *au lieu de* — 1,45 à 1,54, *lire* — 1,45 à — 1,50; 3e ligne, *au lieu de* — 1,65 à 1,70, *lire* — 1,65 à — 1,70.

Sous le tableau I, *au lieu de* (*) Réducteurs : (*a*) : Hg(No), *lire* (*) Réducteurs : (*a*) Hg(Na).

Page 1172, tableau II, 4e colonne, *au lieu de* I. R., *lire* R. M. N.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'influence des phénomènes de sorption-désorption sur la mesure de chaleurs de dilution.* Note (*) de M. **Pierre Callot**, présentée par M. Georges Champetier.

Description et interprétation de phénomènes parasites observés lors de la mesure de faibles chaleurs de dilution dans un microcalorimètre E. Calvet.

Lors des mesures de chaleurs de dilution de diverses solutions benzéniques de faible concentration dans un microcalorimètre Calvet, nous avons observé des effets thermiques parasites accompagnant la dilution de la solution par le solvant.

Les cellules de mélange [1] comportent deux compartiments. Le compartiment inférieur contient le solvant, le compartiment supérieur la solution et un volume de mercure égal au volume du compartiment inférieur. En mettant les deux compartiments en communication, le mercure tombe, déplace le solvant en produisant une dilution rapide de la solution.

L'analyse des thermogrammes de dilution de solution benzéniques d'alcanes montre que ceux-ci représentent la combinaison d'un phénomène rapide et d'un phénomène à évolution lente (*fig.* 1).

Le phénomène rapide est la somme de dilution, endothermique dans ce cas, et du dégagement de chaleur dû à la chute du mercure.

Pour le phénomène lent nous avons d'abord envisagé une dilution par diffusion, consécutive à un mélange imparfait. Des essais avec des solutions de polystyrène, à dilution exothermique, montrent qu'il n'en est rien puisque le phénomène lent reste endothermique (*fig.* 2). Les expériences poursuivies avec des solutions d'alcanes puis d'un copolymère séquencé alcane-polystyrène montrent que ce phénomène est systématique et sans rapport quantitatif avec la chaleur de dilution (*fig.* 3).

La quantité de chaleur représentée par la partie lente du thermogramme (4.10^{-2} cal) est très supérieure à celle qui pourrait être due à la variation de tension de vapeur dans un espace mort éventuel.

Une désorption du soluté adsorbé sur les parois de la cellule nous semble seule expliquer une absorption de chaleur de cette durée et de cette importance, hypothèse confirmée par deux expériences.

1° Si, lors du mélange on déplace la solution au lieu du solvant, les parois mouillées par la solution après le mélange étaient initialement en contact

avec le solvant pur. Il y aurait donc adsorption au lieu de désorption. On observe un phénomène exothermique dans ce cas (*fig.* 4).

2° La désorption ne se produit que si la concentration après dilution est inférieure à celle qui produirait une saturation de la surface. En diluant des solutions concentrées d'hexadécane par des solutions diluées au lieu de solvant pur, une nette diminution du phénomène est observée (tableau).

TABLEAU.

Chaleur de dilution d'hexadecane en fonction de la concentration (mélange de deux solutions).

Solution la plus concentrée (g/100 g de solution).	Solution diluante (g/100 g de solution).	K_H (mole^{-1}).	Décalage de désorption (mm).
3,526	0,339	1,27	7
5,601	2,791	1,26	3
5,601	2,979	1,28	3
8,627	5,830	1,01	1

K_H défini par $\Delta H/RT = K_H \varphi_1 \varphi_2 [n_1 + (V_2/V_1) n_2]$.

Analyse des thermogrammes. — L'effet thermique de dilution est séparé de l'effet de sorption en considérant le premier comme quasi instantané selon une méthode proposée par Calvet ([3]).

D'excellents résultats sont obtenus en extrapolant simplement le thermogramme du phénomène lent entre t_0 et $t_0 + 20$ mn (*fig.* 5). La sorption est

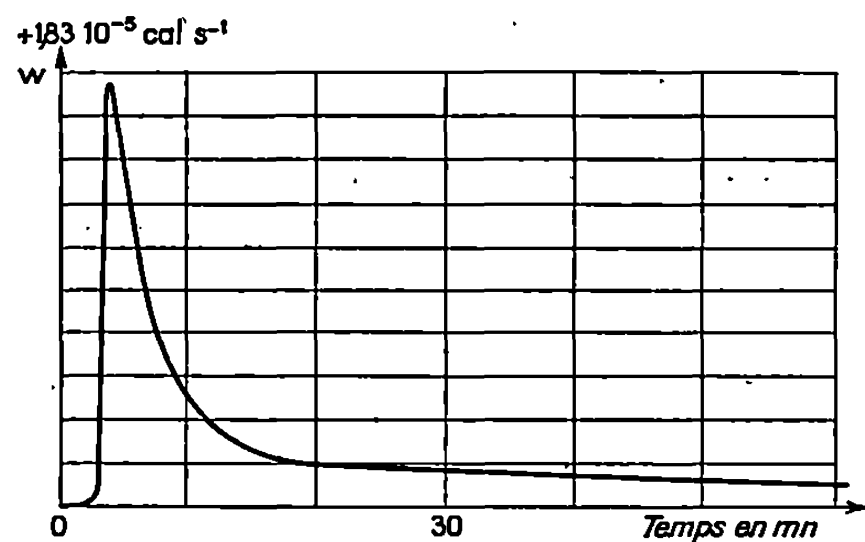


Fig. 1.

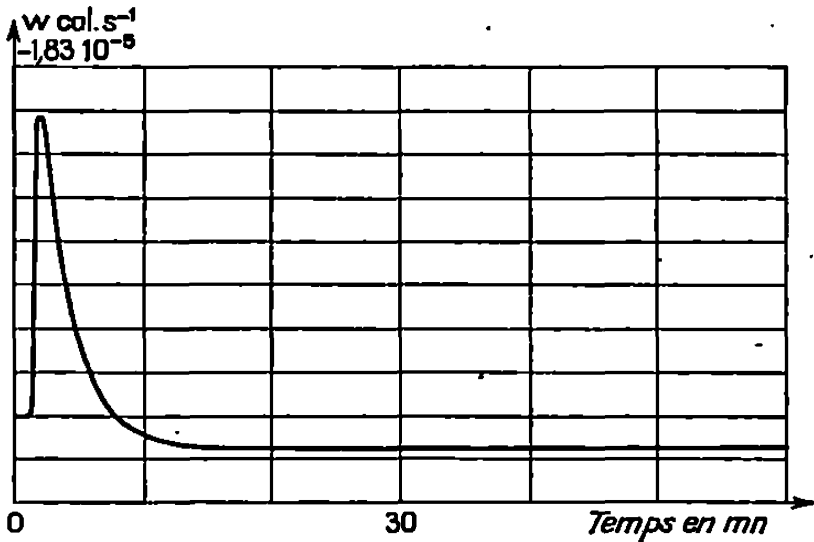


Fig. 2.

Fig. 1. — Thermogramme de dilution d'une solution benzénique de *n*-octane.
Fig. 2. — Thermogramme de dilution d'une solution benzénique de polystyrène.

supposée augmenter lentement à partir de t_0 et atteindre sa valeur maximale après 10 mn. L'alternative différente consistant à poser que la sorption passe par un maximum peu après t_0 est réfutée par l'expérience :

— Il est manifeste sur des enregistrements de petites chaleurs de dilution que les phénomènes de sorption augmentent lentement (*fig.* 3 et 4).

— Les résultats obtenus en corrigeant selon la première hypothèse les thermogrammes suivis d'adsorption (exothermique) et les thermogrammes suivis de désorption (endothermiques) sont concordants.

— La décomposition selon la première hypothèse d'un thermogramme de dilution d'une solution peu visqueuse conduit pour l'effet de dilution à une courbe identique à celle d'un choc thermique balistique (*fig.* 5). Résultat identique à celui obtenu par la méthode de Calvet.

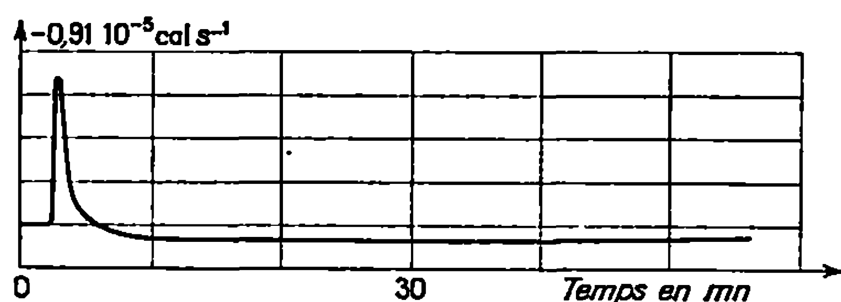


Fig. 3.

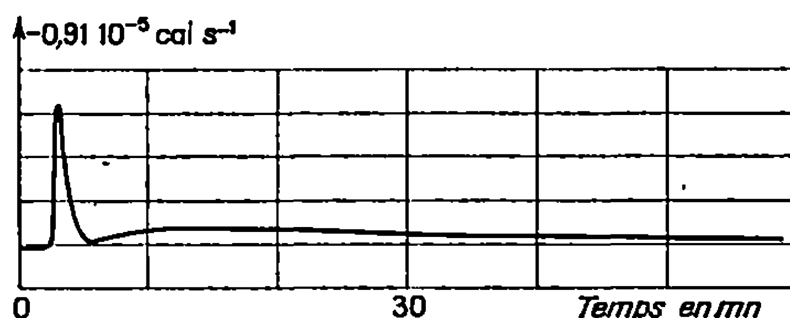


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Thermogrammes de dilution d'une solution benzénique de *n*-dotricontane.
L'enthalpie de dilution est positive, mais inférieure à l'énergie d'agitation.
Fig. 3. — Mélange par déplacement du solvant.
Fig. 4. — Mélange par déplacement de la solution.

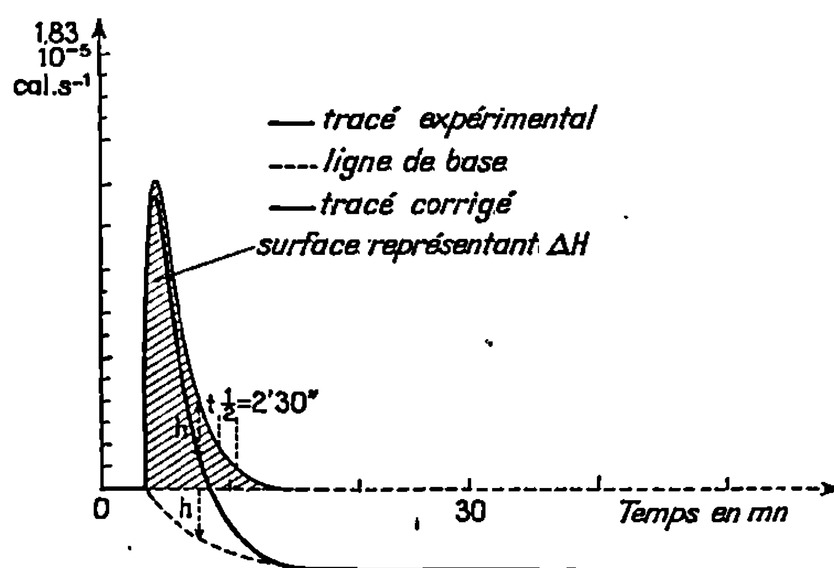


Fig. 5. — Analyse d'un thermogramme présentant un effet d'adsorption.

Influence de la sorption sur les chaleurs de dilution. — Les quantités de solution adsorbées et les modifications de concentration qui en résultent n'ont pas été déterminées avec précision. Nous avons toutefois fait quelques observations s'y rapportant.

La diminution de concentration due à la sorption devient relativement plus petite lorsque l'on dépasse la concentration conduisant à une saturation de la surface, Dans les cas où cette étude est possible (alcanes courts) nous n'avons pas observé de modification de la chaleur de mélange (tableau).

Dans le cas des solutions de dotriacontane dont la solubilité est limitée à 1 % à 25° la dispersion atteint 30 % et dépasse largement celle attribuable aux erreurs calorimétriques.

Une fraction importante et variable d'une mesure à l'autre du soluté est alors adsorbée. Des rinçages au benzène à 25° sont insuffisants pour éliminer les molécules adsorbées et les mesures suivantes sont perturbées.

Les observations ci-dessus nous incitent à mettre en cause principalement l'adsorption de molécules en chaîne sur les parois de la cellule [(3), (4)]. L'équilibre est atteint après 18 à 24 h.

Lors de la dilution de solutions de molécules aromatiques telles que le diphényle ou le dibenzyle, le phénomène est plus rapide et plus marqué. Il pourrait s'agir dans ce cas de la formation d'une ou plusieurs couches de molécules aromatiques à la surface du mercure. Un tel phénomène a été mis en évidence en électrochimie (5).

Conclusion. — Les erreurs entraînées, lors de la mesure de chaleurs de mélange, par les phénomènes de sorption semblent être peu importantes dans le cas des solutions concentrées ou d'effets thermiques très grands.

Lors de la mesure de petites quantités de chaleur, ou à faible concentration, l'expérience montre qu'il est nécessaire d'en tenir compte et de séparer l'effet thermique de la sorption de l'enthalpie de mélange ou de dilution.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) P. Callot et J. Fouvry, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 345.
(2) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie et Thermogenèse*, Masson, Paris, 1966.
(3) A. J. Groszek, *Chem. Ind.*, 1965, p. 482-489.
(4) R. J. Ruch et R. C. Whittenbaugh, *Proc. S. Dakota Acad. Se.*, 43, n° 22, 1965, p. 98-106.
(5) S. Meibuhr, *Elektrochem. Acta*, 10, n° 2, 1965, p. 215-223.

(Collège Scientifique Universitaire de Mulhouse, rue des Frères-Lumière, 68-Mulhouse, Haut-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence de complexes dans l'adsorption des cyanines sur les halogénures d'argent.* Note (*) de Mlle SIMONE BOYER, M. BERNARD MALINGREY et Mme MARIE-CLAIRE PRETESEILLE, présentée par M. Georges Champetier.

La spectrophotométrie infrarouge a permis d'identifier les produits d'adsorption des colorants photographiques sur les halogénures d'argent avec des complxes 1 : 1 obtenus par synthèse.

Les interactions entre colorants sensibilisateurs et halogénures d'argent ont été souvent mises en évidence dans l'étude de la sensibilisation spectrale. Pour expliquer les résultats obtenus, certains auteurs ont été conduits à envisager, tout au moins pour la portion du colorant adsorbée irréversiblement, l'hypothèse de la formation d'un complexe d'adsorption entre le colorant et l'halogénure d'argent. Ce complexe a été évoqué dans les termes de complexe par transfert de charge ([1]), composé de coordination [([2]), ([3])], complexe du type acide-base de Lewis ([4]) qui, fondamentalement, représentent un même complexe entre donneur et accepteur d'électrons.

Récemment, nous avons pu confirmer cette hypothèse en isolant des complexes entre les halogénures de 1.1'-diéthyl 2.2'-cyanine (Col X) et les halogénures d'argent (AgX). Ces complexes ont été préparés en milieu aprotique, avec le même anion, ou des anions différents, pour le colorant et l'halogénure d'argent, en suivant un mode opératoire déjà décrit ([5]).

L'analyse des complexes existant en solution ou isolés à l'état solide a été effectuée en milieu ammoniacal concentré par spectrophotométrie pour le cation coloré et par dosage potentiométrique à la thiourée pour l'argent. En solution, les complexes colorant : halogénure d'argent sont du type 1 : 1. Leur formule brute Col X, X Ag, associée au fait que par électrophorèse du complexe l'argent migre vers l'anode, conduit à envisager un anion de formule $(X_2Ag)^-$. Les complexes qui cristallisent par refroidissement de ces solutions sont toujours du type 1 : 1 si au moins un des anions est $X = Cl^-$ ou Br^- et de type 1 : 2 si les deux anions sont $X = I^-$.

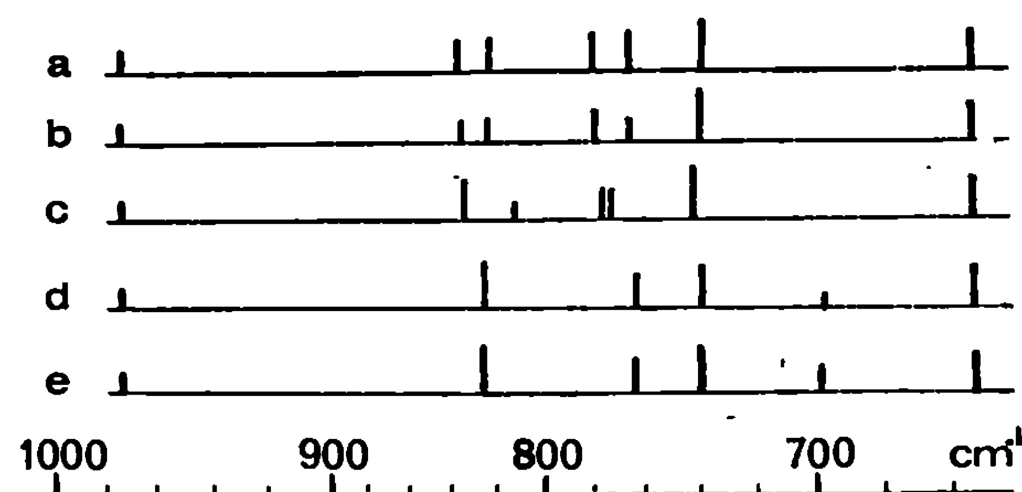
L'hydrolyse de ces complexes par des solvants protiques redonne l'halogénure d'argent et l'halogénure du colorant. Il est à noter que, dans le cas où les deux ions halogénures sont différents, on reforme préférentiellement l'halogénure d'argent initial même s'il correspond au plus soluble des halogénures d'argent.

Les diagrammes de diffraction X des complexes sont différents de ceux des colorants correspondants et ne comportent pas les raies caractéristiques des halogénures d'argent initiaux.

Une étude par spectrophotométrie infrarouge a été effectuée sur ces complexes dans le domaine 4 000-600 cm^{-1}. Les principales modifications des spectres des complexes à l'état solide par rapport à ceux des différents halogénures de colorant ont été observées entre 700 et 850 cm^{-1}. Elles concernent des bandes attribuées aux vibrations de déformation CH « hors du plan » des noyaux aromatiques et hétérocycliques ([6]) qui, comme le montre le tableau, sont affectées par la nature de l'anion. Ceci laisse supposer l'existence à l'état solide d'un anion complexe $(X_2Ag)^-$ ou $(I_3Ag_2)^-$ qui a été confirmé d'autre part par spectrophotométrie en infrarouge lointain ([7]).

Le spectre infrarouge du colorant adsorbé sur halogénure d'argent est indépendant de la nature de l'halogénure du colorant et de l'halogénure

TABLEAU.



a : Col Cl; *b* : Col Br; *c* : Col I;
d : Col adsorbé sur AgX; *e* : complexe Col Br_2Ag.

du sel d'argent ([3]). Ce spectre est identique à celui des complexes obtenus de type 1 : 1 (tableau, *e*). Ce complexe de type 1 : 1 est donc formé au cours de l'adsorption du colorant sur halogénure d'argent.

Bien que l'état de déformation de la molécule du colorant adsorbé sur halogénure d'argent ne soit pas affectée par la nature de l'anion, il ne nous a pas été possible, en suivant la technique opératoire précédemment décrite, d'isoler un complexe avec les colorants sous forme de sel interne. Ce résultat n'est pas incompatible avec la formation d'un complexe d'adsorption Col X_2Ag puisque dans le cas du bromure d'argent, des ions bromure en excès de la stœchiométrie recouvrent environ 1/10 de la surface de l'halogénure [([8]), ([9])]. De plus, l'adsorption de colorant est accompagnée d'une coadsorption d'ions bromure, même dans le cas où le colorant est sous forme de sel interne ([9]).

Les ions bromure déjà adsorbés sur le bromure d'argent ou coadsorbés avec le colorant suffisent à donner l'anion complexe X_2Ag^- stabilisé par l'adsorption des premières molécules de colorant. Dans le cas de colorants chargés, ce sont en effet les premières molécules de colorant qui

s'adsorbent en des points préférentiels possédant une charge partielle de signe contraire ([2]) qui ont été étudiées par spectrophotométrie infrarouge ([3]).

Le but de cette Note n'est pas de discuter du mécanisme de la sensibilisation spectrale mais il faut être conscient qu'un complexe colorant halogénure d'argent de type 1 : 1 pourrait jouer un rôle très important dans un mécanisme semblable à celui qui a été proposé par H. Meier ([10]).

(*) Séance du 21 avril 1969.

([1]) S. Boyer, J. *Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 381.

([2]) S. Boyer et J. Capellaere, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1123.

([3]) S. Boyer, B. Malingrey et M. C. Preteseille, *Se. et Ind. Phot.*, 36, 1965, p. 217.

([4]) J. Q. Umberger, *Phot. Se. Eng.*, 11, 1967, p. 392.

([5]) R. Kuhn et H. Schretzmann, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 557.

([6]) L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, N. John Wiley and Sons, 1958, p. 77-78.

([7]) A. L. Geddes et G. L. Bottger, Résultats non publiés.

([8]) S. Boyer, J. Capellaere et J. Pouradier, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 495.

([9]) A. H. Herz et J. O. Helling, *J. Colloid Science*, 17, 1962, p. 293.

([10]) H. Meier et W. Albrecht, *Symposium sur la sensibilisation spectrale*, Bressanone (Italie), août 1967.

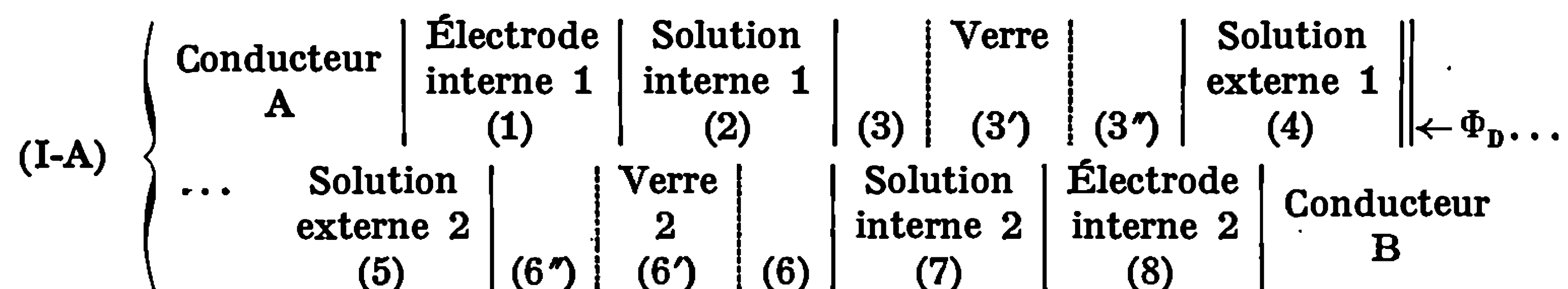
(*Laboratoire de Recherches*
Kodak-Pathé,
30, *rue des Vignerons*,
94-*Vincennes*, *Val-de-Marne*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Principe de la détermination de tensions de diffusion au moyen de cellules galvaniques à électrodes de verre indicatrices.* Note (*) de MM. **Gérard Douhéret** et **Georges Duranthon**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre la possibilité d'accéder aux valeurs des tensions de diffusion, connaissant les tensions réversibles de cellules galvaniques à jonction liquide, comportant des électrodes de verre. Diverses options expérimentales sont présentées et discutées.

De précédentes mesures pH-métriques réalisées dans divers milieux hydroorganiques, au moyen de cellules galvaniques avec transport [(1), (2)], ont mis en évidence la possibilité de relier les différentes échelles d'acidité utilisées, au moyen de paramètres de transition. L'analyse de ceux-ci [(3), (4)] a montré qu'ils renfermaient, entre autres, un terme destiné à rendre compte de la variation de la tension électrique de diffusion entre la solution saline utilisée comme jonction et les solutions examinées successivement lors des stades de l'étalonnage, puis de la mesure.

Il paraît donc primordial de pouvoir connaître les valeurs de ces tensions; l'exposé qui va suivre présente le principe de détermination de celles-ci, dans un cas particulier, faisant appel à une cellule galvanique du type :



L'enthalpie libre électrochimique du système s'établit à

$$(1)\quad \Delta\tilde{G}_{(I\text{-}A)} = \{ F.({}^1\varphi - {}^A\varphi) + F.\mathcal{E}_1 + F.({}^2\varphi - {}^1\varphi) + {}^{2,3}\delta\tilde{\mu}_{H^+} + F.[(\Phi_{V_1}) + ({}^{3''}\varphi - {}^3\varphi)] + {}^{3'',4}\delta\tilde{\mu}_{H^+} + F.[\Phi_D + ({}^5\varphi - {}^4\varphi)] + {}^{5,6''}\delta\tilde{\mu}_{H^+} + F.[(\Phi_{V_2}) + ({}^6\varphi - {}^{6''}\varphi)] + {}^{6,7}\delta\tilde{\mu}_{H^+} + F.({}^8\varphi - {}^7\varphi) - F.\mathcal{E}_2 + F.({}^B\varphi - {}^8\varphi) \}.$$

Dans cette expression, nous désignons, selon un symbolisme déjà utilisé (5), par : ${}^i\varphi$, le potentiel électrique intérieur de la phase i; $\mathcal{E}_1$, $\mathcal{E}_2$, les tensions des électrodes internes 1 et 2; Φ_D, Φ_V, la différence entre les tensions électriques dues à la diffusion entre les phases i, j, de signe opposé à la différence de tension chimique (${}^j\varphi - {}^i\varphi$) régnant entre ces mêmes phases.

En faisant apparaître les potentiels chimiques μ_i, reliés aux potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}_i$ par l'équation

$$(2)\qquad \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\, {}^i\varphi$$

et en tenant compte de l'additivité des potentiels électriques internes, on aboutit à une expression de $\Delta\tilde{G}_{(I\text{-}A)}$ où intervient $({}^{A}\varphi - {}^{B}\varphi)$, tension électrique réversible de la cellule galvanique. Si l'on considère, d'autre part, qu'à l'équilibre, la cellule ne débite pas, et qu'en conséquence $\Delta\tilde{G}_{(I\text{-}A)}$ est nul, on est en mesure d'écrire

$$(3\text{-I-A})\qquad F.U_{rév(I\text{-}A)} = F.({}^{A}\varphi - {}^{B}\varphi) = F.\mathcal{E}_1 + {}^{2,4}\delta\mu_{H^+} + F.[(\Phi_{V_1}) + \Phi_D + (\Phi_{V_2})] + {}^{5,7}\delta\mu_{H^+} - F.\mathcal{E}_2.$$

S'il est possible de prendre en considération les hypothèses suivantes :

$\mathcal{E}_1 \simeq \mathcal{E}_2$: électrodes de structure pratiquement identique;

$\Phi_{V_1} \simeq \Phi_{V_2}$: solutions et membranes de composition voisine;

il semble plus rigoureux de procéder à une permutation des électrodes indicatrices. La chaîne (I-A) devient alors la chaîne (I-B), ses phases étant numérotées dans l'ordre A, 8, 7, 6, 6′, 6″, 4, 5, 3″, 3′, 3, 2, 1, B.

De la même façon que ci-dessus, on a

$$(3\text{-I-B})\qquad F.U_{rév(I\text{-}B)} = F.({}^{A}\varphi - {}^{B}\varphi) = F.\mathcal{E}_2 + {}^{7,4}\delta\mu_{H^+} - F.[(\Phi_{V_1}) - \Phi_D + (\Phi_{V_2})] + {}^{5,2}\delta\mu_{H^+} - F.\mathcal{E}_1.$$

En additionnant (3-I-A) et (3-I-B), il vient

$$(4\,a)\qquad \Phi_D = \frac{1}{2}[U_{rév(I\text{-}A)} + U_{rév(I\text{-}B)}] + \frac{1}{F}\,{}^{4,5}\delta\mu_{H^+},$$

les termes Φ_{V_1} et Φ_{V_2}, $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$, ${}^{2}\mu_{H^+}$ et ${}^{7}\mu_{H^+}$, tous facteurs d'asymétrie, disparaissant.

Jusqu'à présent, on a supposé que la tension de diffusion Φ_D se développait entre les deux solutions externes mises en contact par l'intermédiaire d'une pastille poreuse, par exemple. On peut envisager l'interposition entre ces deux solutions, d'une troisième solution externe, symbolisée par (4′), telle qu'un pont salin. Les tensions de diffusion Φ_{D_1} et Φ_{D_2} vont alors se développer aux deux interfaces créées; leur expression se déduira de la considération des cellules galvaniques (II-A) et (II-B), homologues de (I-A) et (I-B), et que nous ne jugeons pas utile d'écrire, selon un traitement identique au précédent. On obtient ainsi :

$$(4\,b)\qquad \Phi_D = \Phi_{D_1} + \Phi_{D_2} = \frac{1}{2}[U_{rév(II\text{-}A)} + U_{rév(II\text{-}B)}] + \frac{1}{F}\,{}^{4,5}\delta\mu_{H^+}.$$

L'expérience a montré qu'il était difficile d'obtenir une excellente stabilité des mesures, compte tenu des inévitables perturbations d'origine électrostatique, dues à des déplacements de charge, et dont les répercussions sur la précision des tensions réversibles peuvent, le cas échéant, ne pas être négligeables.

L'installation d'une cage de Faraday ne s'étant pas avérée suffisante pour annihiler ces phénomènes, il nous a paru intéressant de considérer successivement chaque électrode indicatrice par rapport à une électrode

de référence, plongée dans l'une des solutions externes 1 ou 2. De cette manière, on parvient à des résultats relativement reproductibles.

Il va sans dire qu'en adoptant cette procédure, dont nous exclurons de cet exposé les développements mathématiques, les caractéristiques de l'électrode ainsi introduite n'entrent pas en ligne de compte dans l'expression de Φ_D, de la forme (4 *a*) ou (4 *b*).

Dans une prochaine Note, nous donnerons les valeurs des tensions de diffusion obtenues selon cette technique, entre différentes solutions aqueuses d'acides minéraux et organiques.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) G. Douhéret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1412; 1968, p. 513 et 3122.
(2) G. Douhéret et A. M. Goyer, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1722.
(3) R. G. Bates, M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.
(4) G. Douhéret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).
(5) J. Juillard, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1968.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation des conducteurs souples de lumière (fibres optiques) pour l'étude des ondes de combustion.* Note (*) de M. **Hubert Yves Rico**, présentée par M. Paul Laffitte.

Deux montages d'observation à l'aide de fibres optiques sont décrits. La forme des signaux oscillographiques correspond aux prévisions qualitatives dans le cas de zones lumineuses peu épaisses. Le montage dit « axial » permet l'examen de flammes vibrantes.

Cherchant à mettre au point un système pour la mesure des vitesses de propagation des ondes de combustion nous avons pensé à utiliser les fibres optiques pour transporter une information lumineuse vers un détecteur.

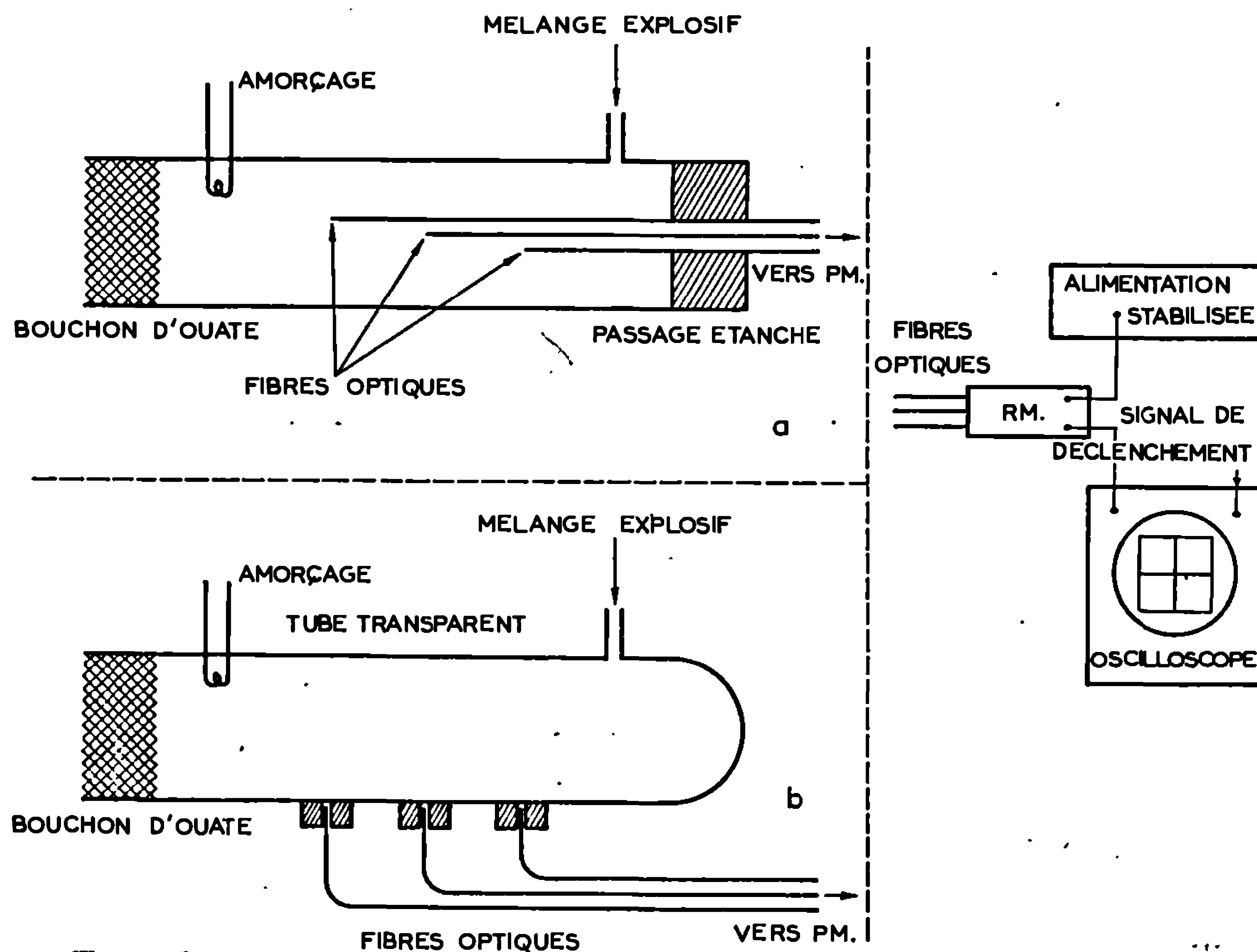


Fig. 1.

Les méthodes de mesure généralement utilisées sont toujours onéreuses et souvent alourdies par la présence d'un appareillage électronique compliqué.

Les progrès dans la technologie des conducteurs souples de lumière, permettent de disposer maintenant de fibres très longues, de faible section

et à faible coefficient d'atténuation. Leur utilisation nous a permis la réalisation de montages simples d'emploi commode et rapide.

1. Principe de la méthode. — Les premières extrémités de plusieurs fibres optiques sont disposées le long du trajet suivi par le phénomène lumineux étudié, à intervalles déterminés.

Les secondes extrémités sont regroupées devant un photomultiplicateur relié à un oscillographe cathodique dont le balayage est déclenché, soit, par le photomultiplicateur lui-même, soit par un signal extérieur contrôlable.

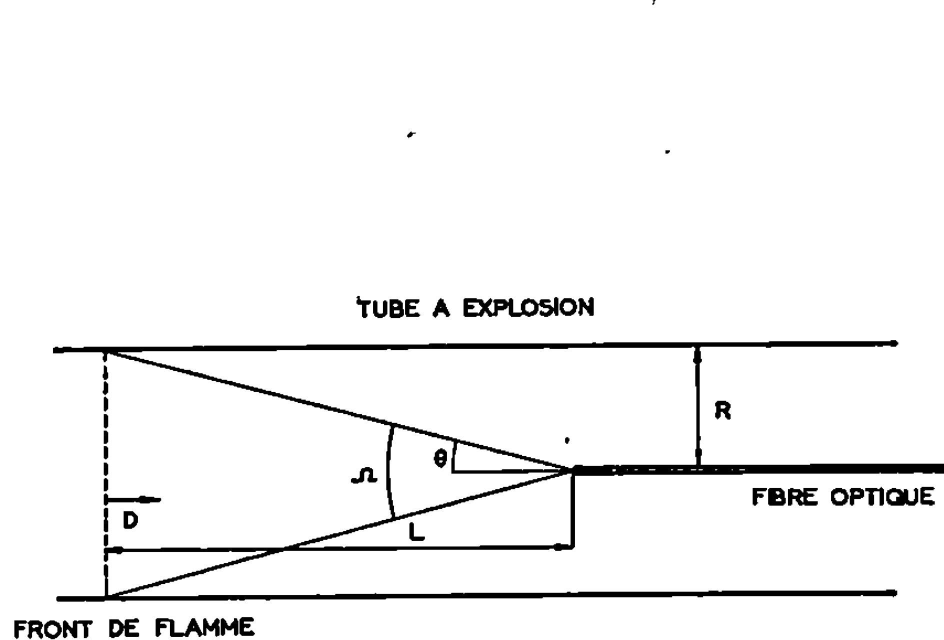


Fig. 2.

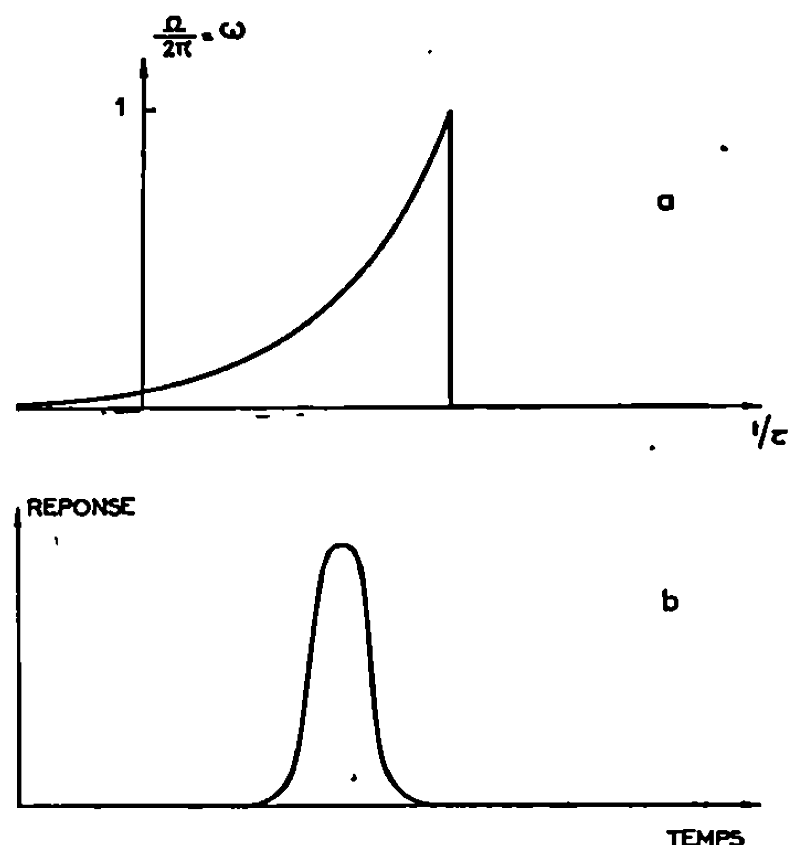


Fig. 3.

Chacune des fibres perçoit un signal lumineux identique, mais décalé dans le temps. De l'oscillogramme, on peut déduire la vitesse de propagation.

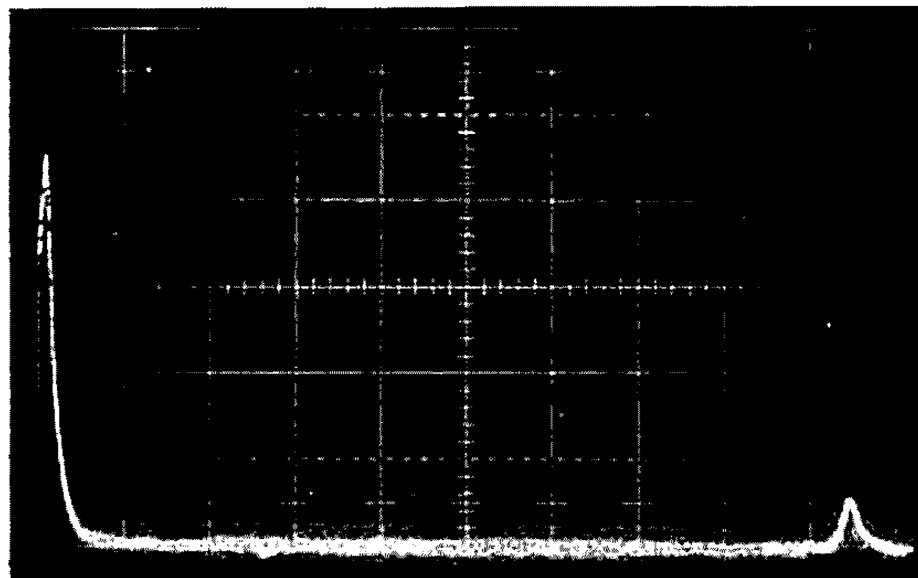
2. Appareillage et montages. — Nous avons utilisé des conducteurs souples de lumière de 3 m de long. Les fibres sont constituées d'un verre de cœur d'indice 1,62 et d'un verre de revêtement d'indice 1,51 ; leur diamètre utile est de 200 μ.

Le photomultiplicateur est un tube « R. C. A. » type 9736 B. Il est alimenté par un ensemble stabilisateur de tension « R. C. A. » type EPM — 1 K — 01 A.

L'oscillographe utilisé est un « Tektronix » type 545 B.

Deux types de montage ont été utilisés :

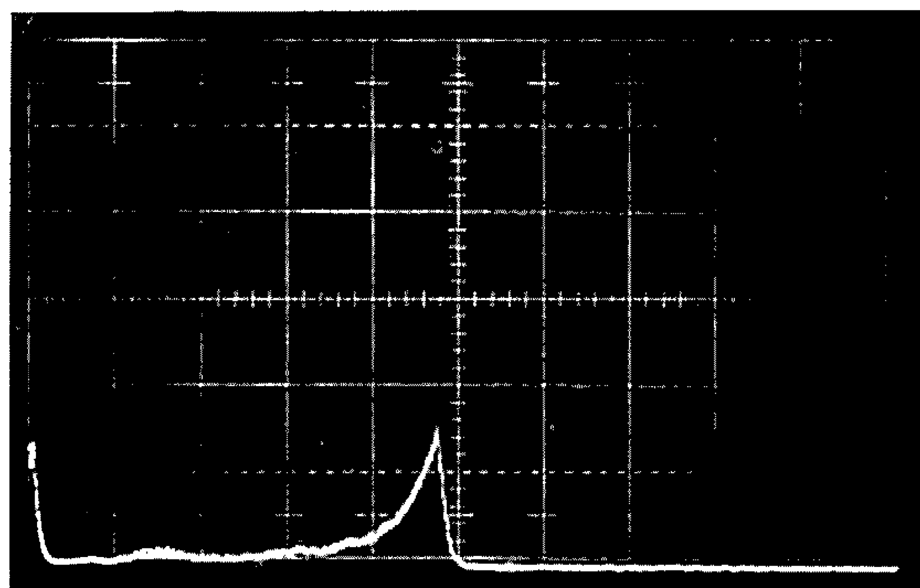
a. Fibres axiales (*fig.* 1 *a*). — Les fibres sont groupées autour d'un support disposé dans l'axe du tube. L'énergie lumineuse transmise au P. M. par une fibre, croît, passe par un maximum lorsque le front de flamme atteint la fibre, puis retombe à une valeur nulle. La réponse de chaque fibre est un « pic » dissymétrique.



Cliché 1 :

Fibres orthoaxiales; Distance : 39,5 cm; Propane-air stœchiométrique; Vitesse de balayage : 0,1 s/division.

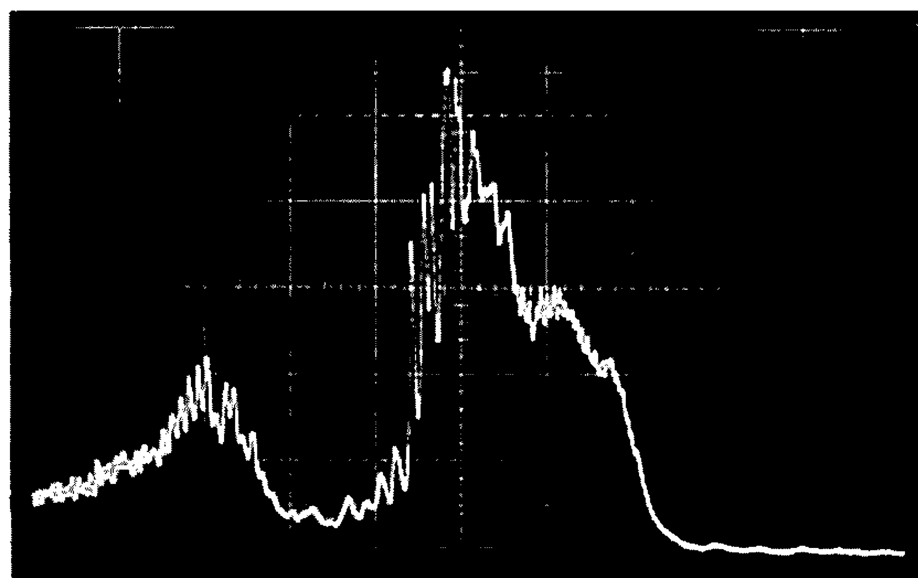
La vitesse mesurée est de 42 cm/s.



Cliché 2 :

Fibres axiales; Distance : 30 cm; Propane-air stœchiométrique; Vitesse de balayage : 0,1 s/division.

La vitesse est de 63,3 cm/s (régime de transition).



Cliché 3 :

Fibres axiales; Distance : 30 cm; Propane-oxygène $3\,C_3H_8 + 5\,O_2$; Vitesse de balayage : 20 ms/division.

Un film à grande vitesse pris simultanément nous a montré qu'il s'agissait d'une flamme vibrante.

La vitesse de propagation moyenne est de 5,4 m/s.

L'allure peut être déterminée. Si l'on admet (*fig.* 2) que le front de flamme se déplace à la vitesse constante D, on trouve que l'angle solide $\Omega(t)$ varie comme

$$\Omega(t) = 2\pi \left[1 - \frac{\lambda_0 - \frac{t}{\tau}}{\left[1 + \left(\lambda_0 - \frac{t}{\tau}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \right],$$

avec λ_0, constante; t, temps; $\tau = R/D$.

L'énergie reçue par chaque fibre étant proportionnelle à $\Omega(t)$, on en déduit que l'enregistrement doit avoir l'allure représentée figure 3 *a*.

b. *Fibres orthoaxiales* (*fig.* 3 *b*). — Elles sont disposées à l'extérieur du tube à explosions qui doit être transparent. L'allure qualitative de la réponse de chaque fibre est un pic symétrique, figure 3 *b*.

3. Résultats. — Nous avons utilisé les deux types de montage pour mesurer la vitesse de propagation de flamme dans divers mélanges contenus dans un tube de verre. Nous avons enregistré des vitesses de propagation élevées, intermédiaires entre la vitesse de déflagration et la vitesse de détonation (régime de transition).

Parmi les enregistrements les plus significatifs, ceux de la planche sont expliqués ci-avant.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(*Laboratoires Centraux de la Société l'Air Liquide,*
28, *rue de la Grange-aux-Belles,*
75-*Paris*, 10e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les structures de complexes par liaison hydrogène déduites de mesures de la polarisation diélectrique.* Note (*) de MM. **René Giavarini** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'existence, en solution ternaire, d'édifices « dipôle-dipôle » et de complexes par transfert de charge de contact se formant parallèlement à des complexes par liaison hydrogène ne se traduit pas sur la valeur de la polarisation diélectrique. La structure de ces derniers complexes peut donc être systématiquement déduite des mesures diélectriques.

Les valeurs des constantes d'association entre un donneur et un accepteur de proton, considérés en solution diluée dans un solvant inerte peuvent actuellement être obtenues à l'aide de méthodes très diverses.

La mesure de la polarisation diélectrique de solutions ternaires contenant un donneur et un accepteur de proton dissous au sein d'un solvant inerte permet de connaître la valeur du moment dipolaire et la constante de formation d'un complexe par liaison hydrogène « donneur-accepteur »; la configuration du complexe formé peut alors être déduite de la valeur de son moment dipolaire [(2), (3)]. Les déterminations spectrophotométriques permettent généralement d'atteindre la valeur des constantes d'association avec plus de précision que les mesures de polarisation diélectrique, mais ces dernières présentent l'avantage de donner des informations structurales sur les complexes étudiés.

Toutefois, si l'on compare les zones de concentration explorées respectivement au cours des déterminations spectrophotométriques et des mesures de polarisation diélectrique, on constate que les études spectrophotométriques d'associations moléculaires s'effectuent (en infrarouge et surtout en ultraviolet) à des concentrations beaucoup plus faibles qu'en dipôlemétrie (10 à 10^2 fois plus faible) : on serait donc en droit de craindre que la méthode dipôlemétrique ne fasse apparaître qu'un ensemble indifférencié de « complexes » divers, où ne seraient pas discernés les complexes par liaisons hydrogène « donneur-accepteur », les ensembles astatiques « dipôle-dipôle » résultant des interactions de Keesom et, le cas échéant, des complexes par transfert de charge de contact. Dans ces conditions, la valeur apparente $\overline{\mu}$ du moment dipolaire du complexe, déduite des mesures de polarisation diélectrique, ne serait en fait qu'une valeur moyenne reliée à la vraie valeur, μ_c du complexe par liaison hydrogène et μ_i, moment dipolaire d'un édifice d'un autre type i, suivant l'expression

$$\overline{\mu} = \left(x_c \mu_c^2 + \sum x_i \mu_i^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

x_c désignant la fraction molaire relative du complexe par liaison hydrogène et x_i celle du « complexe » i, d'un autre type.

S'il en était ainsi, la configuration des complexes « donneur-accepteur » devrait être déduite de la valeur de μ_c (inconnue) et non de celle de $\bar{\mu}$.

Afin de rechercher si l'existence des complexes de type quelconque i (autres que par liaison hydrogène), se manifeste sur la valeur de la polarisation diélectrique, nous avons choisi d'examiner, selon la méthode habituellement employée pour l'étude des complexes par liaison hydrogène [(1), (2)], divers systèmes où des complexes « donneur-accepteur de proton » ne pouvaient se former. Tous les systèmes choisis mettaient en jeu l'existence éventuelle d'édifices « dipôle-dipôle », certains de ces systèmes présentaient des complexes par transfert de charge de contact.

SYSTÈMES ÉTUDIÉS :

1. tétrahydrofuranne — cyclopentanone (solvant : cyclohexane);
2. tétrahydrofuranne — N-méthylpyrrole (solvant : cyclohexane);
3. dioxanne — N-méthylpyrrole (solvant : cyclohexane);
4. dioxanne — N-méthylpyrrole (solvant : tétrachlorure de carbone).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1° *Mise en évidence d'une interaction «N-méthylpyrrole → oxyde»*. — Le spectre ultraviolet du N-méthylpyrrole en solution a été examiné : l'addition progressive d'un oxyde (tétrahydrofuranne ou dioxanne) à ce soluté, déplace son spectre d'une quantité proportionnelle à la concentration en oxyde additionné, ce qui traduit la formation de complexes par transfert de charge de contact entre les molécules de N-méthylpyrrole et d'oxyde.

2° *Comportement diélectrique des systèmes ternaires étudiés.* — Nous avons mesuré la polarisation diélectrique de nombreuses solutions, pour chaque système ternaire. A partir de ces mesures et en postulant la formation d'un complexe de type quelconque i, nous avons évalué la valeur de sa polarisation molaire P_i, à l'aide de la méthode déjà citée [(1), (2)].

Soluté (1)	THF.	NMP.	NMP.	NMP.
Soluté (2)	CP.	THF.	Dioxanne.	Dioxanne.
Solvant	C_6H_{12}.	C_6H_{12}.	CCl_4.	C_6H_{12}.
Polarisation molaire de (1) : P_1	83,1	104,1	101,8	104,0
Polarisation molaire de (2) : P_2	198,9	82,4	26,4	25,3
Polarisation molaire du complexe i : P_i	276,0	184,4	128,7	130,8
$P_1 + P_2$	282,0	186,4	128,2	129,3

THF : tétrahydrofuranne; NMP : N-méthylpyrrole; CP : cyclopentanone.
Incertitude sur les valeurs de P_i et de $P_1 + P_2$: 3 cm³.

On constate donc que la polarisation du « complexe » supposé de type i quelconque (édifice « dipôle-dipôle »; complexe par transfert de charge de contact) est rigoureusement égale, dans les quatre cas. à la somme des polarisations des molécules qui l'auraient constitué : en d'autres termes, chaque couple de l'ensemble de solutés se comporte dans tous les cas examinés, comme un simple mélange, sans interaction entre les constituants, la polarisation totale du mélange restant égale à la somme des polarisations des constituants.

Ainsi, même s'il se forme des édifices « dipôle-dipôle » et des complexes par transfert de charge de contact, à côté de complexes par liaison hydrogène, on peut maintenant être assuré du fait que le moment dipolaire du complexe, révélé par les mesures de polarisation diélectrique en solution ternaire, représente bien le moment du complexe formé par liaison hydrogène et non une valeur moyenne, puisque la formation des autres types d'édifices n'intervient pas, dans le cadre de la méthode considérée, sur la valeur de la polarisation diélectrique mesurée.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) D. Cleverdon, G. B. Collins et J. W. Smith, *Chim. Soc.*, 1956, p. 4499.
(2) M. Gomel, *Thèse*, Paris, 1963.
(3) M. Veyret et M. Gomel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4506.

*(Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
Rabat, Maroc*
et *Laboratoire de Chimie XIII,
Faculté des Sciences,
avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des propriétés superficielles des silices.* Note (*) de MM. **Jean Massardier**, **Claude Naccache**, Mme **Gisèle Dalmai** et M. **Boris Imelik**, transmise par M. Marcel Prettre.

La présence de sites donneurs et accepteurs d'électron a été mise en évidence à la surface des silices. Les résultats ont été interprétés en supposant que les sites donneurs d'électron sont les groupes OH à caractère électronégatif, pour les silices calcinées à basse température et les ions SiO^- pour les silices traitées à haute température. Les sites accepteurs d'électron seraient les ions Si^+.

L'existence de centres donneurs et accepteurs d'électron a été observée à la surface des silices-alumines [1] et des alumines [2] au cours d'études par résonance paramagnétique électronique R. P. E. des propriétés paramagnétiques d'hydrocarbures polynucléaires adsorbés à la surface de ces solides. Nous avons étudié les propriétés oxydantes et réductrices des silices par la même méthode.

Trois types de silice de teneurs en eau, de porosités et de surfaces spécifiques différentes ont été utilisés. La silice P [3], à grande surface spécifique : 700 $m^2.g^{-1}$ est microporeuse, la silice F [4] présente une texture macroporeuse et une surface spécifique plus faible : 50 $m^2.g^{-1}$ et la silice « Aérosil » A, préparée industriellement par la firme Degussa par décomposition du tétrachlorure de silicium dans la flamme d'un chalumeau, une surface de 200 $m^2.g^{-1}$.

Pour la détermination des sites donneurs d'électron, nous avons suivi les variations des concentrations en radicaux négatifs paramagnétiques formés par adsorption de tétracyanoéthylène TCNE et chloranil sur les silices calcinées à des températures comprises entre 250 et 800°C, sous un vide de 10^{-5} torr.

Les variations de la concentration en $TCNE^-$ en fonction de la température de traitement préalable du solide sont indiquées sur la figure 1. Nous constatons que l'allure de ces courbes est différente suivant les silices. Pour la silice P la concentration est maximale pour une température de calcination de 300°C puis minimale entre 400 et 600°C. Elle croît ensuite lorsque la silice P est traitée à des températures supérieures à 600°C. Par contre le nombre de radicaux négatifs $TCNE^-$ formés sur la silice F croît d'une façon continue lorsque la température de chauffage préalable du solide augmente de 200 à 700°C (courbe 2, *fig.* 1) et est supérieur à celui obtenu sur la silice P. Il faut remarquer, cependant, que l'équilibre relatif à la formation de ces radicaux est long à obtenir sur la silice F et constater que les concentrations initiales varient comme les concentrations obtenues sur la silice P et sont du même ordre de grandeur sauf le maximum à 300°C qui est moins grand (courbe 3, *fig.* 1). Après adsorption de TCNE sur la silice A, nous n'obtenons aucun signal.

L'intensité du signal obtenu après adsorption de chloranil sur les silices P et F croît lorsque la température de traitement préalable augmente et ne devient appréciable sur la silice P que lorsque cette température est supérieure à 400°C (*fig.* 2).

Par analogie avec les résultats obtenus sur les silices-alumines et les alumines on peut supposer que les centres d'adsorption des hydrocarbures polynucléaires sont les OH pour les températures de traitement peu élevées et inférieures à 500°C. Les hydroxyles de la silice présente en

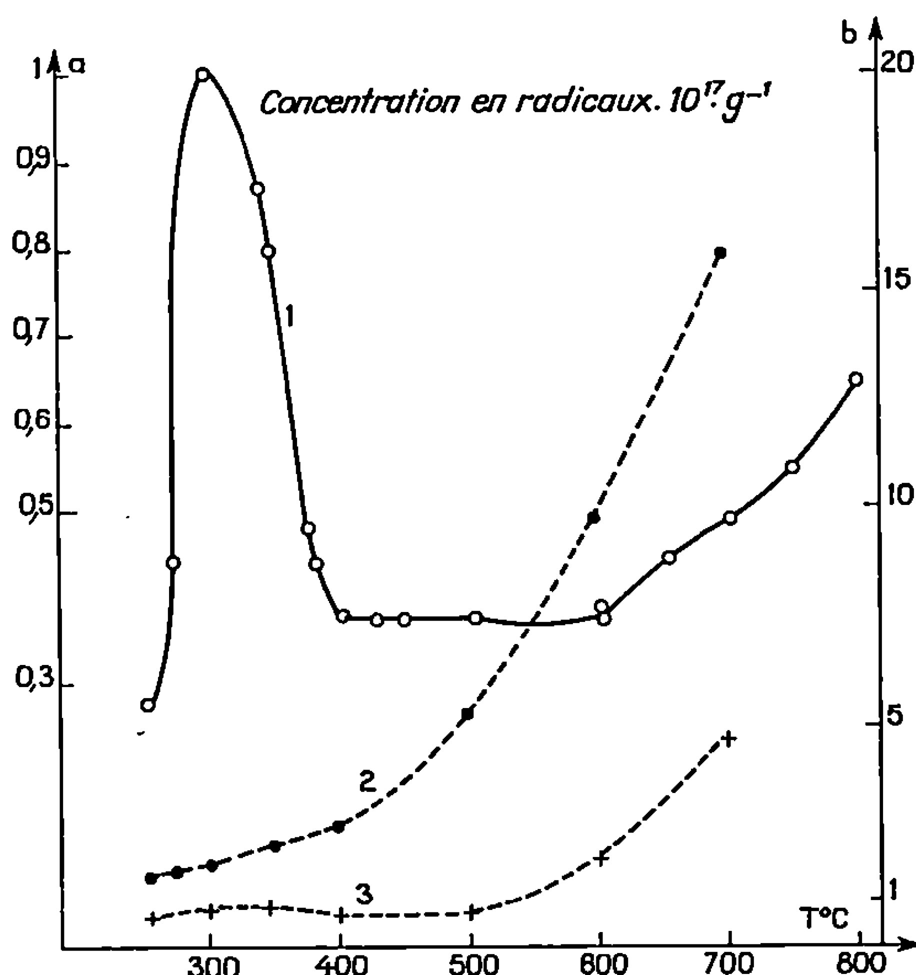


Fig. 1. — Silices et TCNE.
Courbe 1 : Silice P (axe des ordonnées *a*);
Courbes 2 et 3 : Silice F (axe des ordonnées *b*).

effet un certain caractère électronégatif et un traitement par HCl inhibe partiellement l'adsorption de TCNE. Pour des températures de traitement inférieures à 300°C l'eau de constitution bloque des OH actifs.

L'augmentation des concentrations en $TCNE^{-}$ et $chloranil^{-}$ lorsque les températures de chauffage préalable croissent au delà de 600°C nécessite d'envisager la présence de sites donneurs d'électron de nature différente des OH. En effet les silices chauffées au-dessus de 600°C contiennent peu de groupes OH et nous devons supposer l'existence de centres SiO^{-} analogues aux AlO^{-} proposés par deux d'entre nous, Kodratoff et Pink [2] sur les alumines. L'existence de ces sites ainsi que celle de Si^{+} a d'ailleurs été postulée par plusieurs auteurs [[5], [6]].

Sur la silice P, le maximum de $[TCNE^{-}]$ observé à 300°C a été expliqué par le départ d'eau moléculaire qui libère les groupes OH sous jacents. Sur l'aérogel F, ce maximum est très peu accentué, ce qui semble en accord avec les résultats d'autres travaux [7] qui ont montré que la quantité d'eau moléculaire fixée sur ces solides calcinés vers 200°C est faible.

Le nombre de sites donneurs créés par déshydratation sur la silice A est très faible. Ceci peut être expliqué par le fait que cette silice possède peu d'eau de constitution et de groupes hydroxyles.

Pour les sites accepteurs d'électron, nous avons suivi les variations des concentrations en radicaux positifs paramagnétiques formés par adsorption de phénothiazine, phénoxathiine, thianthrène et pérylène.

Aucun signal R. P. E. n'est observé après adsorption de phénothiazine sur les silices. Par contre, après introduction d'oxygène, un spectre apparaît;

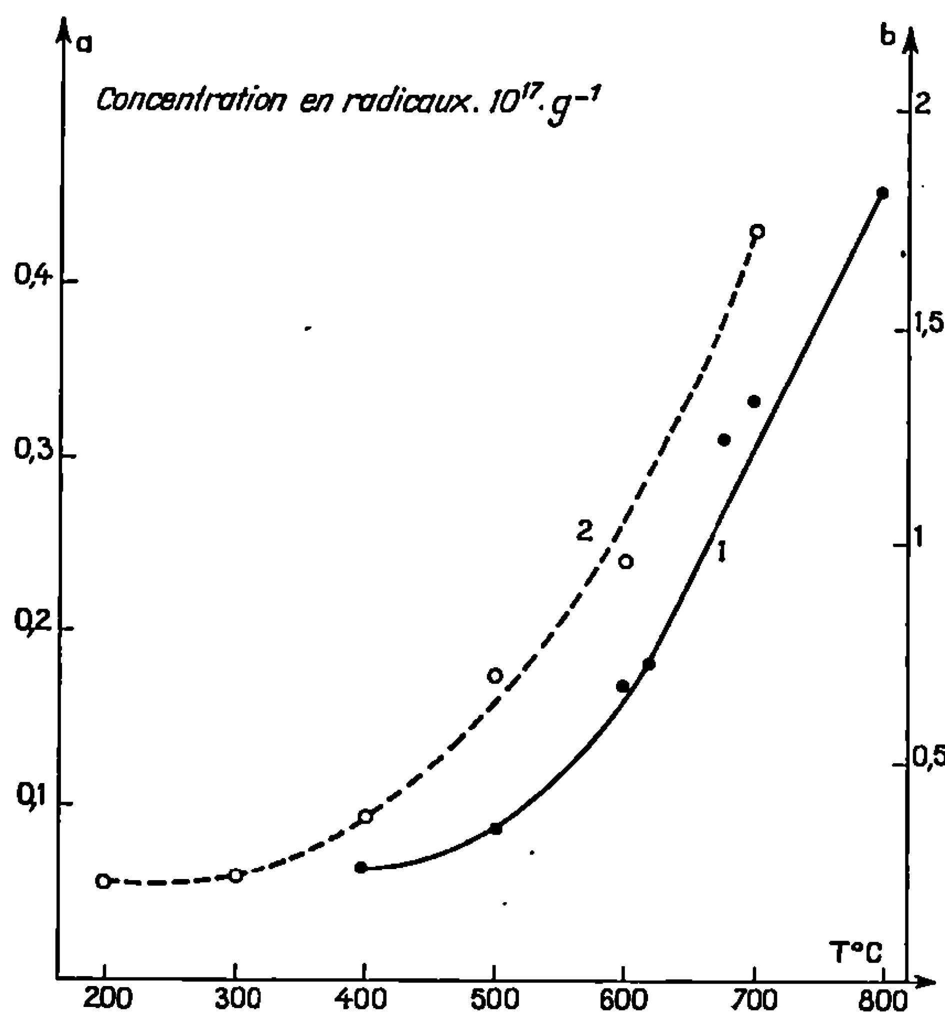


Fig. 2. — Silices et chloranil.
Courbe 1 : Silice P (axe des ordonnées *a*);
» 2 : » F (» » *b*).

l'intensité du signal croît jusqu'à des pressions d'oxygène égales à 4 torr puis reste constante pour des pressions supérieures.

La concentration en ions paramagnétiques formés croît lorsque la température de calcination augmente sauf pour la silice F où la concentration passe par un maximum à 400°C (*fig.* 3).

Il existe donc à la surface des silices des centres ayant un faible pouvoir d'accepteurs d'électron. Ceci est vérifié puisque la phénoxathiine, le thianthrène et le pérylène adsorbés sur les silices ne donnent aucun signal R. P. E. même en présence d'oxygène. Le pouvoir oxydant des sites mis en évidence doit donc être assez faible. Une base de Lewis comme la pyridine est susceptible de bloquer ces centres et l'intensité du signal diminue d'autant plus que la quantité de pyridine adsorbée est plus élevée.

Ces sites pourraient être des ions Si^+ formés au cours de la déshydratation. La décroissance de l'intensité du signal R. P. E. de la silice F à partir de 400°C peut s'expliquer par le frittage du solide.

En conclusion, l'étude par R. P. E. des propriétés paramagnétiques d'hydrocarbures polynucléaires adsorbés à la surface des silices a montré qu'il existe sur ces solides des centres réducteurs et oxydants. La nature et le nombre de ces sites dépendent de l'état d'hydratation des solides.

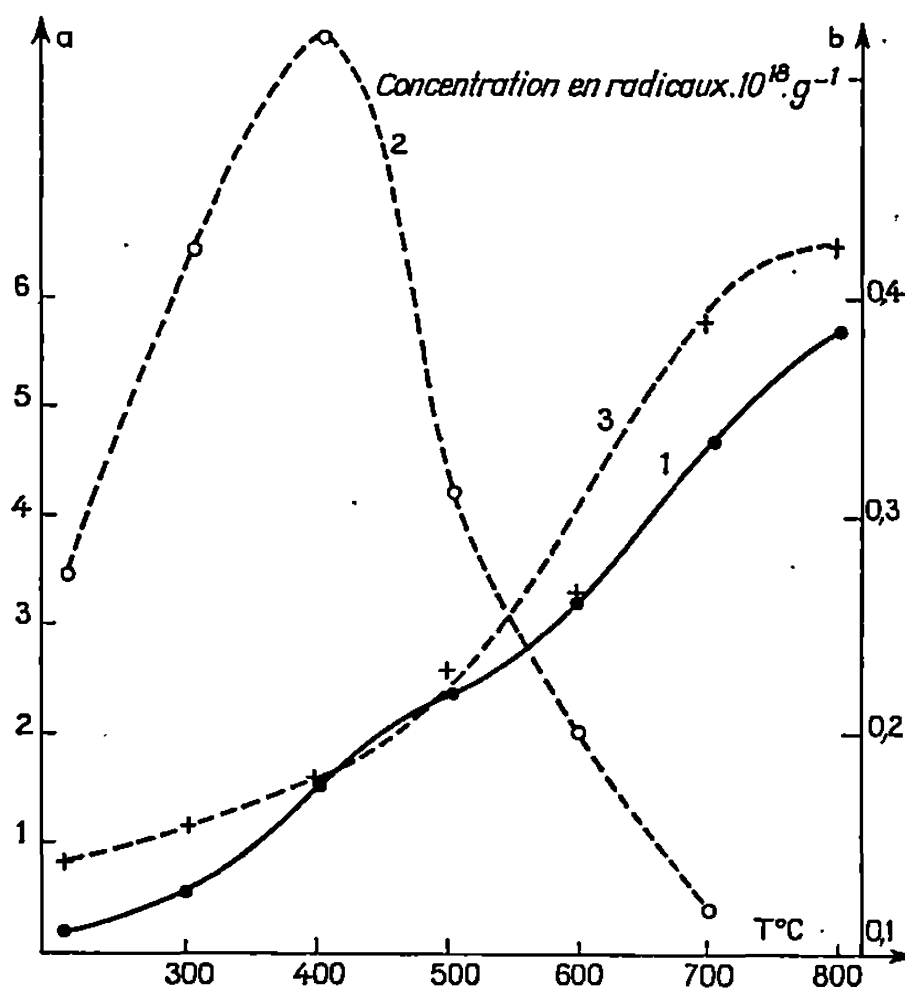


Fig. 3. — Silices et phénothiazine + oxygène.

Courbe 1 : Silice P (axe des ordonnées *a*);
» 2 : » F (» » *b*);
» 3 : » A (» » *b*).

Nous pouvons admettre que sur des silices calcinées jusque vers 400-500°C, les centres donneurs d'électron seraient des groupes OH, à caractère électronégatif. Pour des températures de calcination supérieures à 500°C, nous devons admettre l'existence d'un nouveau type de sites qui pourraient être des ions SiO^-.

En ce qui concerne les centres accepteurs d'électron, nous les avons assimilés à des ions Si^+.

(*) Séance du 14 avril 1969.

(1) A. E. Hirschler, *J. Catalysis*, 2, 1963, p. 428 et 5, 1966, p. 390.
(2) C. Naccache, Y. Kodratoff, R. C. Pink et B. Imelik, J. *Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 341.
(3) G. J. Plank, *Catalysis* (Emmett, New York), 1, 1954, p. 315.
(4) B. Imelik et Y. Carteret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 18, 1951, p. 864.
(5) M. Baverez et J. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 3662.
(6) M. Baverez et J. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3226.
(7) P. Reulet, *Thèse*, Lyon, 1967.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.*,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône*.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sulfuration de l'argent en fil par le sulfure d'hydrogène sous faible pression.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Dvoraczek**, **Jean-Claude Colson** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude morphologique effectuée parallèlement à l'étude cinétique nous a permis de montrer que le processus régulateur de la sulfuration de l'argent par le sulfure d'hydrogène reste la réaction interfaciale externe si l'on diminue la pression. La courbe de marche globale de la réaction traduit la morphologie de croissance du sulfure formé.

Au cours d'une étude relative à la sulfuration de l'argent par le sulfure d'hydrogène, nous avions montré que le régime cinétique qui règle la vitesse de la sulfuration du métal, peut évoluer en fonction des conditions de température et de pression [(1), (2)]. En particulier, l'abaissement de la pression jointe à une élévation de température conduit à un régime dit sigmoïde qui peut s'interpréter par la formation et la croissance individuelle de cristaux uniques peu nombreux.

En fait, l'étude cinétique et morphologique réalisée sur des tronçons de fil d'argent de 50 μ de diamètre et de $\geqq 2$ mm de longueur, montre qu'il ne s'agit pas d'un processus de germination.

L'énergie d'activation déterminée à partir des courbes expérimentales (*fig.* 1) en portant $\log V_\xi \left\{ \begin{matrix} 0,9 \\ 0,1 \end{matrix} \right\} = f(1/T)$ est constante d'un bout à l'autre de la transformation (27 ± 2 kcal), ce qui montre que le processus limitant la vitesse est unique.

L'analyse des courbes $\xi = f(t)$ semble, d'autre part, indiquer que ce processus prépondérant est la réaction interfaciale externe, c'est-à-dire le passage du soufre adsorbé dans le réseau du sulfure. Les courbes expérimentales sont transformées en droites par l'expression

$$t = \frac{r_0 \rho}{k_A M (\Delta - 1 + \varphi)} \left\{ [1 + (\Delta - 1 + \varphi)\xi]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

qui traduit la contribution du processus interfacial seul dans la symétrie cylindrique en tenant compte du creusement des fils dû à la migration des cations vers l'interface externe (3). Dans le cas présent, le coefficient de creusement partiel est pris égal à 0,2.

Si, comme l'a montré P. Barret [(5), (6)], on explicite k_A constante de vitesse du processus interfacial externe en utilisant la formulation cinétique de J. Besson (4), on peut écrire

$$k_A = s_0 k_e'' \frac{p}{1 + K_A p} \left[\frac{1}{p^0} - \frac{1}{p} \right].$$

Dans cette expression, s_0 représente le nombre initial de sites d'adsorption par unité de surface, p est la pression du sulfure d'hydrogène dans les conditions de la réaction, p^0 est la pression d'équilibre théorique du système métal sulfuré/gaz, k''_e est la constante de vitesse de la réaction interfaciale externe inversée et K_A la constante d'équilibre d'adsorption. D'après la

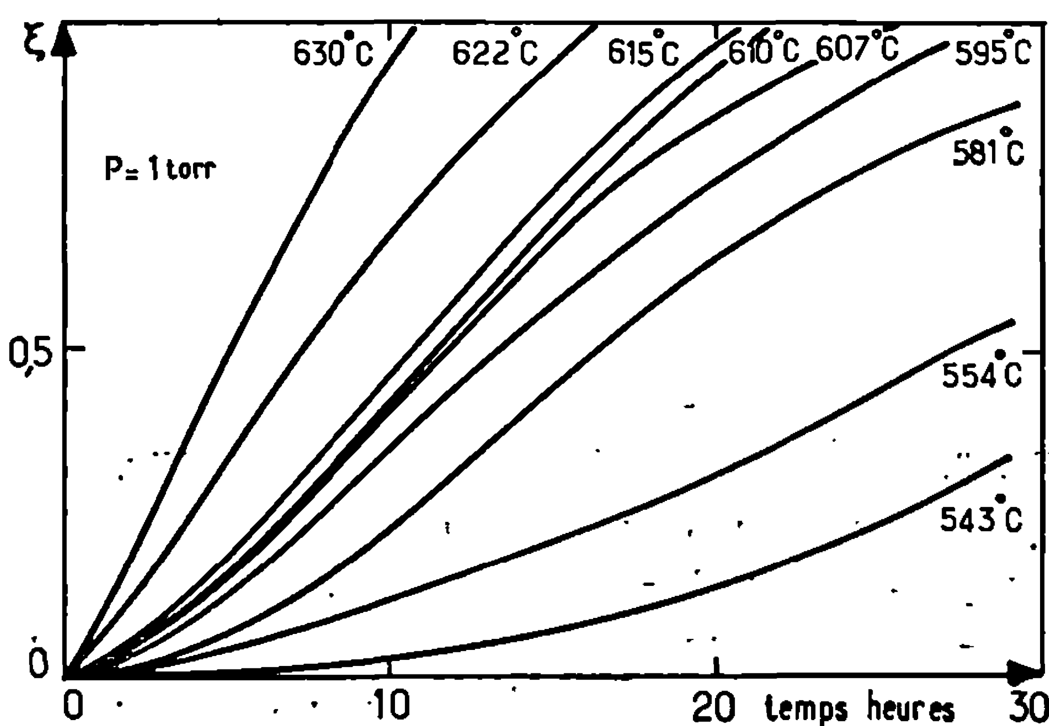


Fig. 1. — Courbes d'avancement en fonction du temps à température et pression données [$\xi = f(t)_{PT}$].

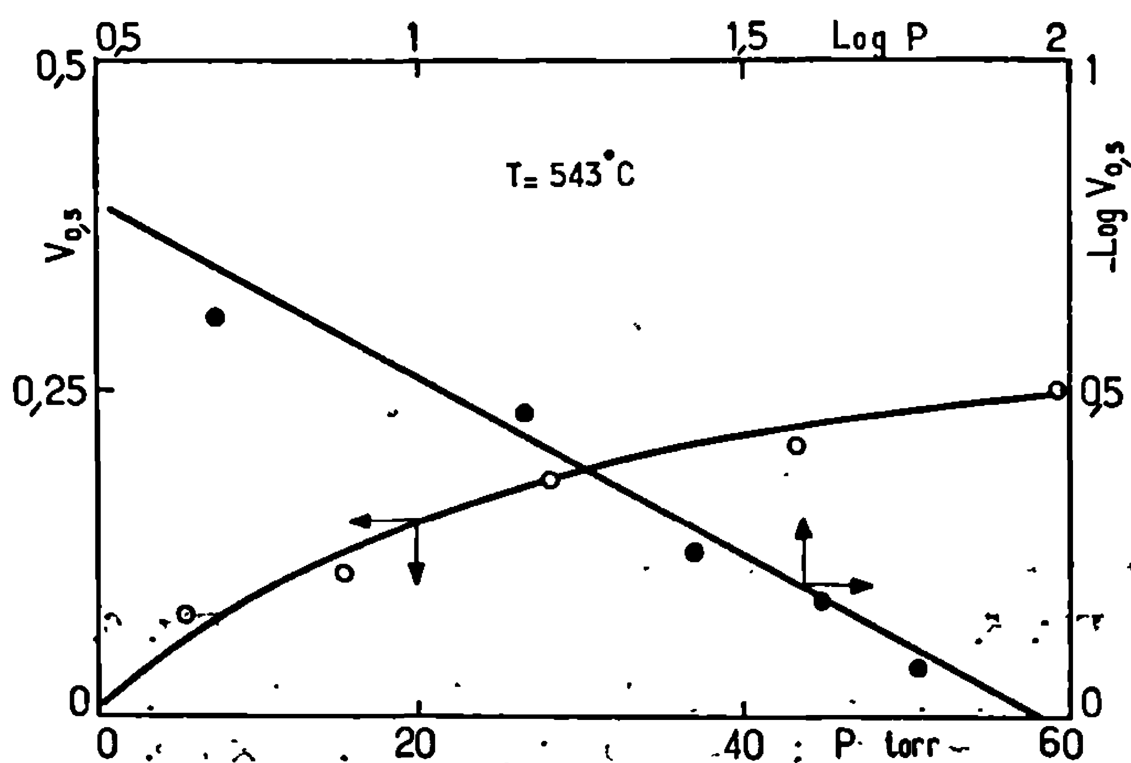


Fig. 2. — Influence de la pression sur la vitesse globale de la transformation au degré d'avancement ξ = 0,5. T°C = 543°C.

relation précédente et puisque $p_0 \ll p$, la pression du sulfure d'hydrogène doit donc intervenir sur la vitesse de réaction suivant une loi homographique. ou une loi dérivée de celle-ci tenant compte d'une répartition hétérogène des sites d'adsorption. Expérimentalement nous constatons une loi de vitesse en fonction de la pression, de la forme $v = f P_{H_2S}^{0,5}$ dans tout le domaine compris entre 0,5 et 15 torr (*fig.* 2), ce qui est bien en faveur

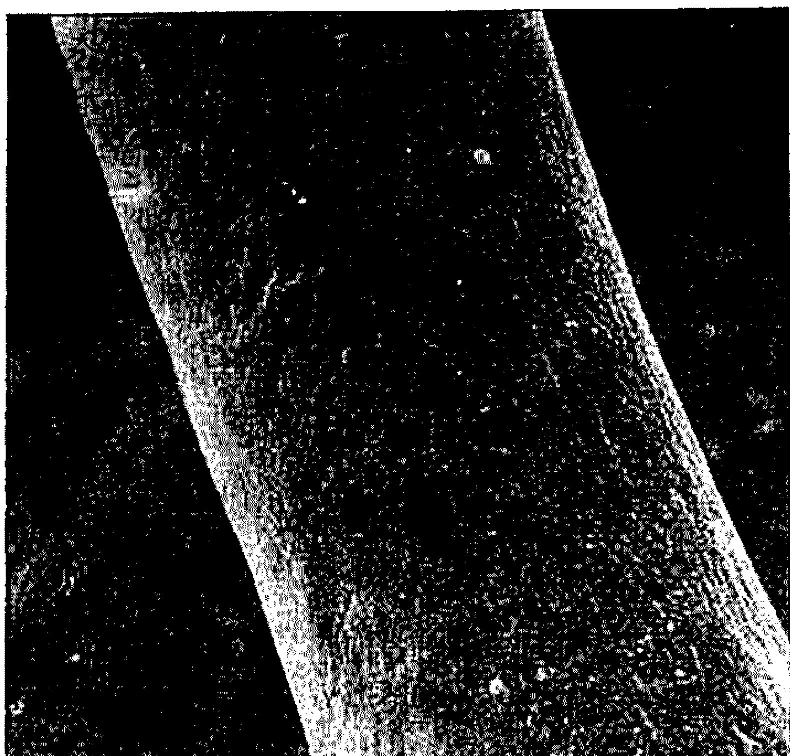


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Surface d'un fil d'argent partiellement attaqué.
p_{H_2S} = 1 torr; T = 595°C; t = 4 s. (G × 650.)

Fig. 4. — Surface d'un fil d'argent partiellement attaqué.
p_{H_2S} = 1 torr; T = 595°C; ξ = 0,01. (G × 650.)

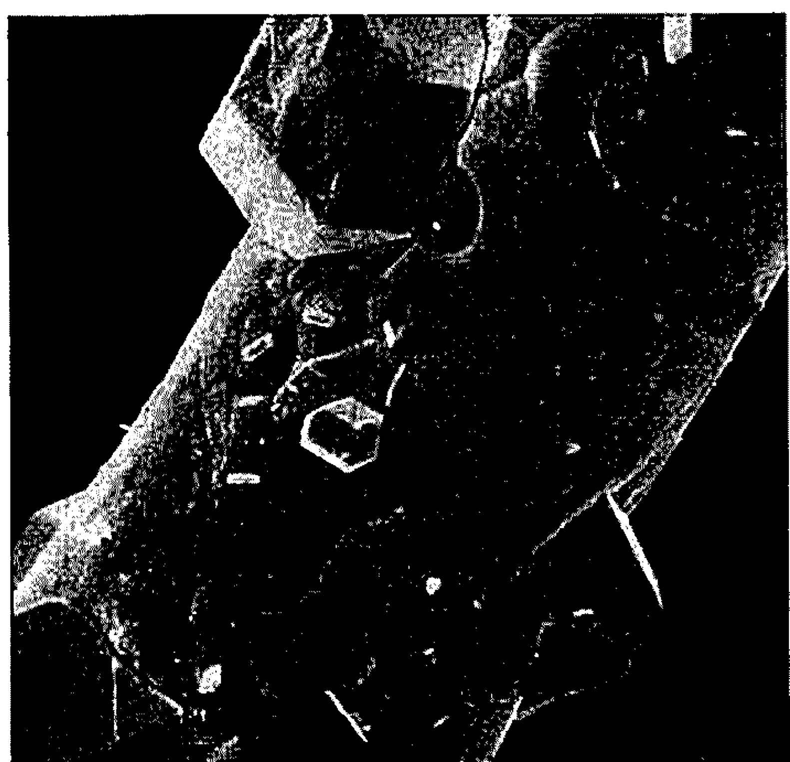


Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 5. — Surface d'un fil d'argent attaqué.
p_{H_2S} = 1 torr; T = 595°C; ξ = 0,15. (G × 650.)

Fig. 6. — Surface d'un fil attaqué.
p_{H_2S} = 1 torr; T = 595°C; ξ = 0,4. (G × 650.)

du processus interfacial seul régulateur. L'augmentation de la vitesse globale de la réaction résulte de l'expansion du solide qui provoque un accroissement de la surface de contact solide-gaz, les cations diffusant très vite dans la couche protectrice.

Dans le cas de l'argent, les observations au microscope de la surface réalisée aux premiers instants de la réaction ($\xi < 0,01$) montrent qu'il se constitue immédiatement un film de sulfure (*fig.* 3); on remarque, lorsque la

réaction se poursuit, la présence de cristaux qui croissent individuellement (*fig.* 4) et qui se trouvent finalement ingérés par le sulfure en expansion (*fig.* 6). L'accroissement de surface est donc bien lié à leur développement et nous avons pu montrer que le point d'inflexion des courbes $\xi = f(t)$, correspond au moment où le grossissement individuel des cristaux s'arrête (*fig.* 5). La formation de ces cristaux est vraisemblablement facilitée par des transports en phase vapeur et des migrations superficielles. La réaction de sulfuration de l'argent est exothermique et le sulfure étant bon conducteur, il se produit une recristallisation aux endroits les plus froids du système, ce qui justifie le grossissement des petits cristaux. Il est possible de rendre compte par le calcul de la forme sigmoïde de la courbe d'avancement. Si l'on admet, en effet, que le seul processus régulateur est bien la réaction interfaciale externe, la vitesse radiale de croissance des cristallites est proportionnelle à la constante k_A (³). Dans ces conditions, on peut utiliser les modèles classiques de Mampel, bien qu'il ne s'agisse pas ici d'un processus de germination mais de la croissance de cristaux formés à partir d'un film continu de sulfure. L'ensemble des phénomènes observés paraît indépendant des traitements préalables subis par l'échantillon, par exemple, un fil d'argent de pureté > 99,95 soumis à un dégazage pendant 5 h à 500 ou à 700°C, ou à un passage sous hydrogène à 700°C suivi d'un dégazage à cette même température présente le même comportement vis-à-vis du sulfure d'hydrogène. Par contre, la nature même de l'argent initial a une importance considérable sur la morphologie de croissance du sulfure et, par suite, sur la courbe d'avancement en fonction du temps qui exprime cette croissance. Si l'on soumet aux mêmes conditions de pression et de température un échantillon d'argent constitué de grains sphériques ou filiformes de diamètre compris entre 50 et 100 μ et de pureté > 99,999, on n'observe plus la formation et la croissance de cristaux peu nombreux, parallèlement la courbe de marche globale de la réaction à température et pression constante est toujours accélérée et traduit l'existence d'un processus interfacial externe seul régulateur comme dans le cas précédent, mais avec un accroissement continu de la surface.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(¹) B. Sorbo et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 263, 1966, p. 711.
(²) P. Barret, L. C. Dufour et D. Delafosse, 6e *Inter. Symp. on Reactivity of Solids*, New York, 1968.
(³) J. C. Colson et P. Barret, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969.
(⁴) J. Besson et P. Sarrazin, *J. Chim. Phys.*, 65, 1969, p. 1957.
(⁵) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.
(⁶) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 741.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique de renaturation d'acides désoxyribonucléiques en présence d'ions cuivriques.* Note (*) de Mlle **Hélène Richard** et M. **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie.

L'application d'une règle phénoménologique récente (1) à l'étude de la renaturation de deux ADN différents a permis de différencier ces deux systèmes et de donner une vue synthétique de leur évolution, quelles que soient les variables qui la conditionnent.

La nature de l'ADN (2) dépend de la matière première utilisée pour le préparer. C'est ainsi, par exemple, que les ADN extraits du thymus de veau et de *E. Coli* diffèrent par la longueur du génome égale à 2.10^9 paires de nucléotides pour le premier et 6.10^6 pour le second (3).

La cinétique de « renaturation » de ces deux ADN en présence d'ions cuivriques a été analysée à l'aide d'une règle phénoménologique proposée par l'un de nous (1).

La « renaturation » de l'ADN est son passage d'une structure en désordre à une structure ordonnée. Le degré d'évolution α de cette transformation est déterminé — en utilisant l'hypochromicité de l'ADN — par spectrophométrie ultraviolette à la longueur d'onde $\lambda = 260$ nm,

$$\alpha = \frac{d_1 - d}{d_1 - d_2},$$

d_1 est la densité optique de la solution à l'état initial; d_2 est la densité optique de la solution à l'état final; d est la densité optique de la solution à l'instant t.

Les ADN sont mis en solution à des concentrations de 4 à 5.10^{-5} ADN(P/l) dans un milieu de force ionique $\mu = 5.10^{-3}$ ion-g/l assuré par Na_2SO_4. Les ions Cu^{++} sont introduits dans la solution d'ADN en y ajoutant Cu SO_4, ce qui permet de fixer le rapport $a = Cu^{++}/l/ADN(P/l)$.

La « dénaturation » qui entraîne l'état de désordre structural est provoquée par chauffage de la solution contenant l'ADN et les ions Cu^{++} à la température T_1 pendant le temps Δ. La solution est alors trempée à la température $T_2 < T_1$ et conservée à la température T_2 pendant le temps θ.

On peut donner aux variables p_i (1) : a, T_1, T_2, Δ, θ des valeurs différentes (4). La « dénaturation » étant obtenue, la « renaturation » est réalisée en faisant croître brusquement la force ionique μ de 5.10^{-3} ion-g/l à des valeurs qui peuvent atteindre 0,15 ion-g/l.

Les courbes cinétiques données par l'expérience sont $\alpha = \varphi(t)$. Utiliser la règle phénoménologique (1) c'est porter les courbes $\alpha = \varphi(\log t)$ obtenues pour différentes valeurs des variables p_i et voir si elles sont superposables par translation parallèle à l'axe des abscisses. Si elles le sont, la règle est vérifiée et les cinétiques faites avec des valeurs différentes des paramètres p_i peuvent se ramener à une courbe unique. Les translations $\log k_{p_i}$ sont fonction du paramètre p_i.

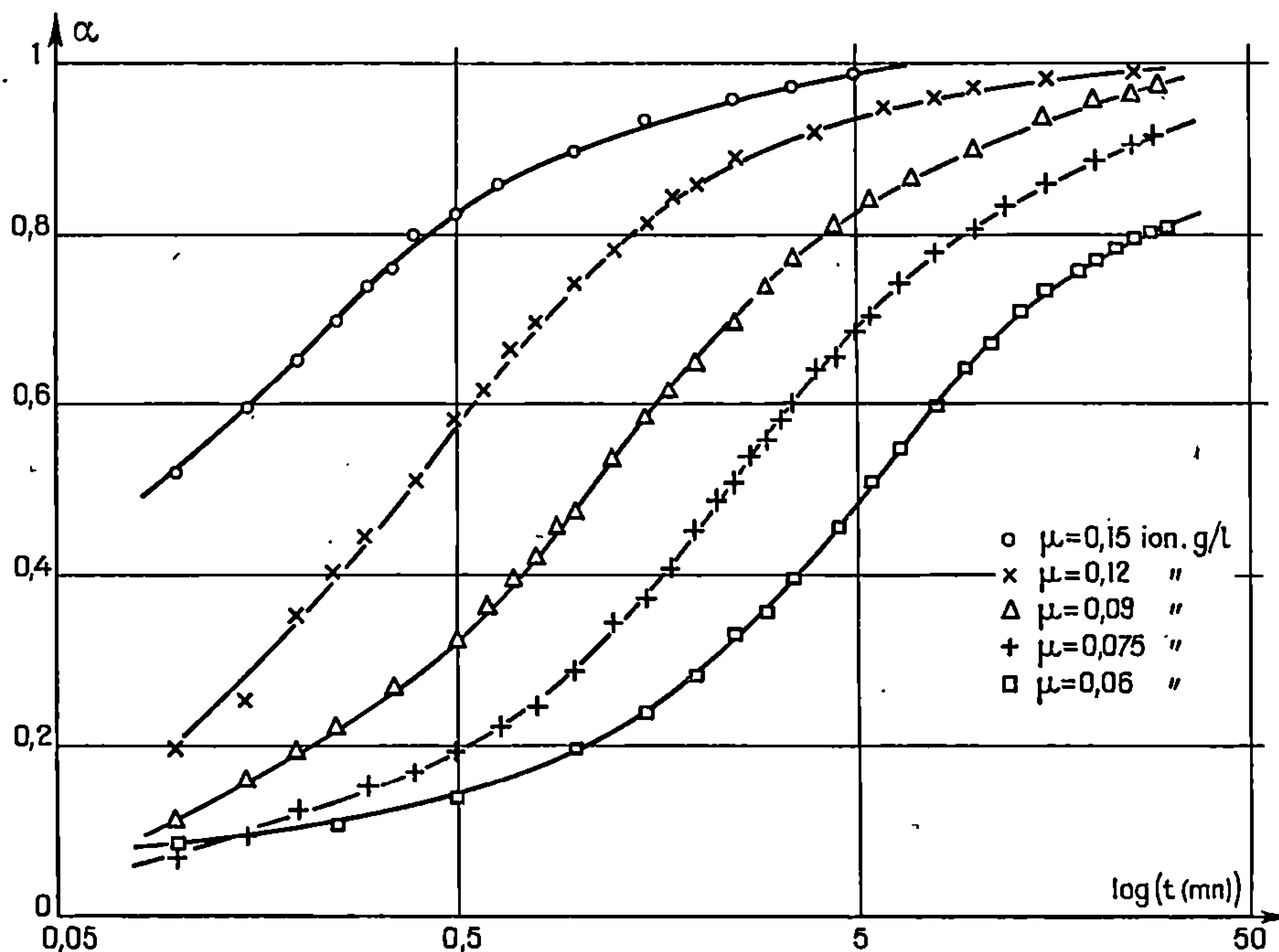


Fig. 1. — $\alpha = \varphi(\log t)$ pour différentes valeurs de μ.

La figure 1 montre à titre d'exemple, les courbes de « renaturation » $\alpha = \varphi(\log t)$ des solutions cuivriques d'ADN de thymus de veau. Elles diffèrent par la valeur de la force ionique de « renaturation », les autres paramètres étant maintenus constants.

Lorsqu'on étudie l'influence des paramètres T_2 et a, on obtient des faisceaux de courbes similaires. Ces différents faisceaux de courbes peuvent être ramenés à une courbe unique (*fig.* 2).

Les mêmes études faites avec l'ADN de *E. Coli* conduisent aux mêmes conclusions. La courbe unique issues des faisceaux de courbes obtenus en faisant varier μ, a, T_2 est représentée en pointillé (*fig.* 2). Les incertitudes non portées sur cette courbe sont les mêmes que celles portées sur la courbe d'évolution de l'ADN de thymus de veau. La comparaison des deux courbes d'évolution de la figure 2 montre que, compte tenu de l'erreur expérimentale, elles ne sont pas superposables, indice de la différenciation des deux ADN.

Les lois $\mathrm{Log}\, k_{p_i} = f(p_i)$ relatives aux ADN de thymus de veau et de *E. Coli*, sont du même type, soit

$$\mathrm{Log}\, k_{p_i} = a' p_i^b + c.$$

Seules les constantes a' sont légèrement différentes.

On a vérifié pour ces deux ADN que :

— $\log k_\mu$ est une fonction linéaire de $\sqrt{\mu}$;

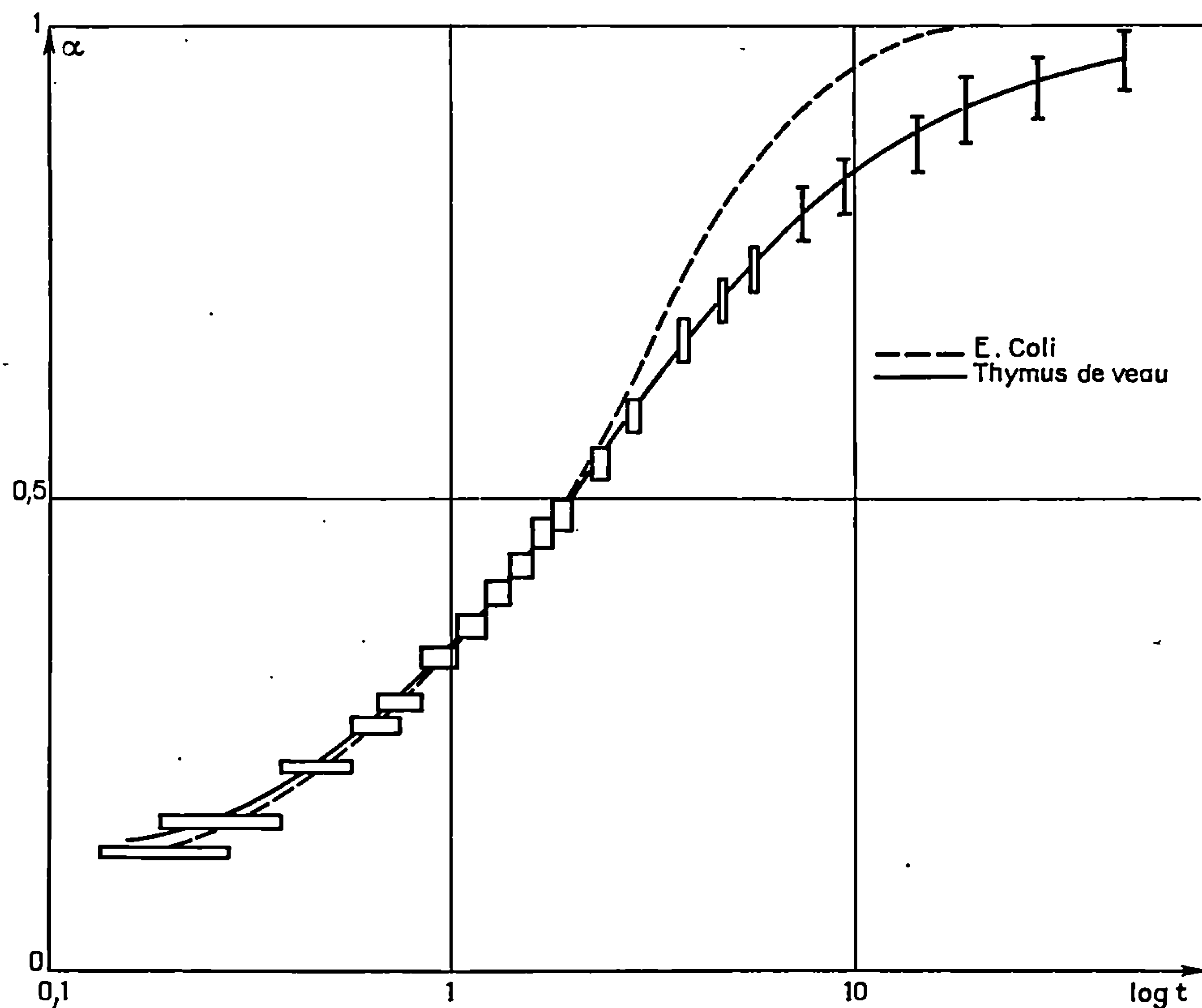


Fig. 2. — Courbes uniques résultant de la superposition des courbes $\alpha = \varphi(\log t)$ pour différentes valeurs des paramètres μ, T_2, a.
——— ADN de thymus de veau;
- - - - ADN de *E. Coli*.

— $\log k$ est une fonction linéaire de $1/T_2$

— et que $\log k_a$ est une fonction linéaire de $1/a$.

En prenant pour courbes de référence — courbe sur laquelle toutes les autres sont superposées — celles pour lesquelles $\mu = 0{,}09$ ion-g/1, $T_2 = 298^\circ\mathrm{K}$ et $1/a = 0{,}42$ le facteur global de vitesse k [1] est donné par l'équation suivante, si on ne considère que l'influence des variables μ, a, T_2 :

$$\mathrm{Log}\, k = \mathrm{Log}\,(k_{0,09} . k_{0,42} . k_{298}) + a'_\mu(\sqrt{\mu} - \sqrt{0{,}09}) + a'_a\left(\frac{1}{a} - 0{,}42\right) - a'\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298}\right).$$

Les valeurs des constantes a' étant données dans le tableau suivant :

TABLEAU.

	DNA thymus de veau.	DNA E. Coli.
a'_{μ}	25	37
a'_{a}	12,5	9
a'_{T_2}	12 000	13 000

Les « renaturations » en fonction des paramètres μ, T_2 et a vérifient donc bien la règle puisque dans les deux cas (ADN de thymus de veau ([7]) et *E. Coli*), les courbes $\alpha = \varphi(\log t)$ peuvent se confondre en une courbe unique.

L'intérêt de la règle est de permettre, d'une part, la synthèse d'un grand nombre de résultats résumés grâce à une équation $\text{Log}\, k = \sum_i a' p_i^b + c$ en une courbe unique d'évolution qui ne dépend que de la valeur de l'ADN.

D'autre part, elle permet de différencier facilement des systèmes voisins mais cependant différents, les cinétiques n'ont pas la même allure et les coefficients a' des équations sont légèrement différents lorsqu'il s'agit d'ADN de thymus de veau ou de *E. Coli.*

(*) Séance du 9 avril 1969.

(1) A. Pacault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.

(2) Les ADN nous ont été fournis par MM. Pouillet et Daune du C. R. M. (Strasbourg).

(3) R. J. Britten et D. E. Kohne, *Science*, 161, 1968, p. 529.

(4) On a montré que la renaturation ne peut se faire complètement que pour $a \geq 2$ Dans ces conditions les points de fusion T_m des deux ADN sont les mêmes.

(5) S. Hiai, *J. Mol. Biol.*, 11, 1965, p. 672-691.

(6) G. L. Eichhorn et P. Clark, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 53, 1965, p. 585.

(7) H. Richard et A. Pacault, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 50, 1968, p. 417.

*(Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Variation des fonctions thermodynamiques lors de la décomposition de l'amalgame de lithium par une solution aqueuse de lithine.* Note (*) de MM. **Max Reboul, Jean-Claude Sohm** et **Jean Besson**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la pile H_2(Pt)/LiOH (aq.)/Li (amalgame) permet d'évaluer les variations ΔG, ΔS et ΔH correspondant à la réaction :



$$\text{Li (amalgame)} + H_2O \rightarrow LiOH + 1/2\,H_2.$$

L'amalgame de lithium peut être préparé par électrolyse d'un sel de lithium soluble sur une cathode de mercure :



$$(1) \qquad Li^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Li (amalgame)}.$$

Étant métastable vis-à-vis d'une solution aqueuse, il réagit rapidement avec l'eau, s'il est mis au contact d'un catalyseur, tel que le graphite



$$(2) \qquad \text{Li (amalgame)} + H_2O \rightarrow \text{LiOH (solution)} + 1/2\,H_2\uparrow.$$

Il est ainsi possible de préparer une solution de lithine très pure à partir d'un sel de lithium ou de lithine techniques. Nous nous proposons ici d'étudier la variation des fonctions thermodynamiques correspondant à la réaction (2) lorsque la concentration C du lithium dans le mercure varie de $C_0 = 0{,}2$ mole/l en début de réaction, à zéro en fin de réaction, la concentration de la lithine restant pratiquement constante et égale à 3 moles/l. Ces valeurs correspondent aux conditions expérimentales dans lesquelles fonctionne une petite unité de purification de lithine au laboratoire.

Il serait évidemment possible de mesurer directement l'enthalpie ΔH de la réaction (2) en l'effectuant dans un calorimètre. Mais seule une méthode électrochimique permet d'atteindre aisément les variations d'enthalpie libre ΔG et d'entropie ΔS correspondantes. La connaissance de ΔG et ΔS permet d'obtenir immédiatement ΔH.

Le principe des mesures est le suivant : la réaction chimique (2) peut être considérée comme la somme de deux réactions électrochimiques :

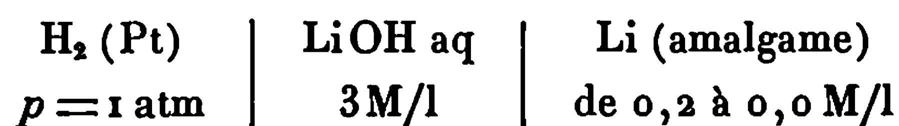


$$(3) \qquad \text{Li (amalgame)} \rightarrow Li^{+} + e^{-};$$



$$(4) \qquad H_2O + e^{-} \rightarrow OH^{-} + 1/2\,H_2\uparrow.$$

La réaction (3) est l'inverse de la réaction (1) et le système Li^{+}/Li est rapide. La réaction (4) est rapide sur une électrode recouverte de noir de platine. Aux réactions (3) et (4) correspond la pile réversible :



H_2 (Pt)	LiOH aq	Li (amalgame)
$p = 1$ atm	3M/l	de 0,2 à 0,0 M/l

La force électromotrice E de cette pile diminue avec la concentration C du lithium dans le mercure, donc avec la quantité q d'électricité débitée par la pile et la variation d'enthalpie libre ΔG accompagnant le débit de 1 Faraday (F) vaut :

$$\Delta G = -\int_0^F E(q)\,dq. \qquad (5)$$

Au début de la décharge, l'électrode à amalgame contient une mole de lithium dissous dans le mercure à la concentration C_0 égale à 0,2 M/l. Après passage d'une charge q, la concentration est devenue égale à

$$C = C_0\left(1 - \frac{q}{F}\right). \qquad (6)$$

Des expériences de Cogley et Butler [1], nous avons déduit l'expression suivante pour le coefficient d'activité γ du lithium dans l'amalgame :

$$\log\gamma = aC. \qquad (7)$$

La constante a vaut 0,25 lorsque la concentration C, exprimée en moles par litre, varie dans l'intervalle 0,0 à 0,2 M/l.

Compte tenu des relations (6) et (7), l'application de la loi de Nernst à la pile réversible fonctionnant suivant la réaction (2) donne

$$E(q) = E + \frac{RT}{F}\ln\left(1 - \frac{q}{F}\right) - \frac{2{,}30\,RT\,a\,C_0}{F^2}\,q, \qquad (8)$$

E représente la force électromotrice de la pile avant la décharge ($q = 0$) et T la température. En reportant cette expression de $E(q)$ dans l'intégrale (5), on obtient la relation qui permet de calculer ΔG après mesure de E

$$\Delta G = -FE + 1{,}06\,RT. \qquad (9)$$

En opérant, d'autre part, à deux températures voisines T_1 et T_2 auxquelles correspondent pour E les valeurs E_1 et E_2, il est possible d'évaluer la variation d'entropie ΔS accompagnant la réaction (2). On a, en effet,

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,$$

soit, approximativement :

$$\Delta S = F\frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} - 1{,}06\,R, \qquad (10)$$

relation dans laquelle nous avons négligé la variation de a avec T, le coefficient a n'intervenant que comme une correction.

Connaissant ΔG et ΔS, on peut enfin calculer la variation d'enthalpie ΔH accompagnant la réaction (2)

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S,$$

soit approximativement, en prenant pour T la température moyenne $(T_1 + T_2)/2$,

$$\Delta H = F \frac{T_1 E_2 - T_2 E_1}{T_2 - T_1}. \quad (11)$$

Le montage réalisé est comparable à celui que l'on utilise habituellement pour les mesures effectuées à l'aide d'une électrode à hydrogène. Un siphon muni d'un robinet sépare le compartiment de l'électrode à hydrogène du compartiment de l'électrode d'amalgame. On évite ainsi l'empoisonnement par le mercure des catalyseurs d'hydrogénation, du noir de platine en particulier. Malgré cette précaution, le fonctionnement de l'électrode à hydrogène dans la lithine à 3 moles/l est souvent capricieux, car, dans cet électrolyte concentré et visqueux, l'hydrogène est très peu soluble et diffuse mal. Il faut donc que le noir de platine soit disposé en couche mince et qu'il ait une bonne activité catalytique. Nous utilisons une solution de platinage contenant



$H_2PtCl_6, 4H_2O$: 30 g/l et $Pb(CH_3CO_2)_2, 3H_2O$: 0,8 g/l.

Le platinage est réalisé par dépôt cathodique sous une densité de courant de 10 mA/cm², pendant 2 mn. Afin de contrôler le bon fonctionnement de l'électrode à hydrogène, deux plaques de platine platiné sont placées dans le même compartiment de la pile étudiée. Avant chaque mesure, nous nous assurons que ces deux plaques sont bien à la même tension.

Nous avons effectué deux séries d'expériences, l'une à 18,5°C, l'autre à 68,5°C, et obtenu les résultats suivants (moyenne de dix mesures) :

$$T_1 = 291,5\,°K\ (18,5\,°C); \qquad E_1 = 1188\ \text{mV},$$
$$T_2 = 341,5\,°K\ (68,5\,°C); \qquad E_2 = 1157\ \text{mV}.$$

On en déduit

$\Delta G = -26\,000 \pm 300$ cal/mole (à 25°C),
$\Delta S = -16,4 \pm 0,4$ cal/mole/degré (valeur moyenne entre 18,5 et 68,5°C),
$\Delta H = -31\,500 \pm 500$ cal/mole (» » » »).

Travail effectué avec l'aide du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble. Contrat n° GR-962.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) D. R. Cogley et J. N. Butler, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 1017.

(Laboratoire de Chimie minérale et Électrochimie de l'E.N.S.E.E.G., associé au C. N. R. S., 39, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiel électrochimique et cinétique de transfert.* Note (*) de M. **Viačeslav Harff**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse de la notion de potentiel électrochimique conduit à une nouvelle définition thermodynamique de ce paramètre et permet ainsi de donner une nouvelle interprétation au coefficient de transfert α.

Le potentiel électrochimique a été introduit par Guggenheim [(1), (2)] pour faire ressortir le fait que le potentiel chimique d'une particule chargée dépend du potentiel électrostatique. Prenant l'exemple du système à deux phases de même composition chimique, mais de potentiels électriques différents, l'auteur écrit simplement :

(1) $$(\tilde{\mu}_i)_B - (\tilde{\mu}_i)_A = z_i e (\varphi_B - \varphi_A),$$

d'où il suit, puisque $(\mu_i)_A = (\mu_i)_B$, l'expression bien connue du potentiel électrochimique

(2) $$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i e \varphi.$$

Nous trouvons chez de Groot dans *Thermodynamique des processus irréversible* (3) une autre argumentation, justifiant d'une façon indirecte, la représentation de $\tilde{\mu}$ par l'expression (2). Cependant un point nécessite d'être précisé : en écrivant l'équation (1) on admet, que le coefficient de proportionnalité entre la différence des potentiels électrochimiques et le produit « charge $\times$ tension » est égal à 1. Ceci n'est pas évident.

Dans la thermodynamique des particules neutres la relation entre la variation de l'enthalpie libre et la variation du nombre de particules est

(3) $$(\delta G)_{\mathfrak{T}, \mathfrak{X}, n_j} = \mu_i \, \delta n_i,$$

(3) se rapporte à un volume quelconque ΔV, contenant n_i particules de l'espèce i; son sens physique est le travail investi dans le système des ions en solution pour augmenter le nombre de particules de n_i à $n_i + \delta n_i$. En généralisant (3) au cas de particules chargées, nous aurons

(4) $$(\delta G)_{\mathfrak{X}, \mathfrak{T}} = \tilde{\mu} \, \delta n \quad (8),$$

relation qui peut être considérée comme la définition du potentiel électrochimique, c'est-à-dire, l'enthalpie libre rapportée à une particule.

D'autre part, puisque la charge totale dans le volume ΔV est $Q = en$ (9), on obtient en désignant $\tilde{\Psi} = (1/e) \tilde{\mu}$

(5) $$(\delta G)_{\mathfrak{X}, \mathfrak{T}} = \tilde{\Psi} \, \delta Q,$$

où $\tilde{\psi}$ est l'enthalpie libre rapportée à l'unité de charge, c'est-à-dire, le potentiel électrochimique $\tilde{\psi}$ rapportée à l'unité de charge.

Chacune des deux formes de représentation du travail (4) et (5) doit rester valable dans les deux cas extrêmes : 1° cas des particules neutres où la variation d'enthalpie libre δG est due au fait que le potentiel chimique des particules est différent de zéro, la charge étant nulle; 2° cas des charges ponctuelles dans le vide où δG provient de la variation d'énergie de leur interaction électrostatique, μ étant nulle, $\delta Q \neq 0$. Ces conditions seront satisfaites si $\tilde{\mu}$ et $\tilde{\psi}$ sont de la forme

$$\tilde{\mu} = \mu + e\psi, \tag{6}$$

$$\tilde{\psi} = \frac{1}{e}\mu + \psi, \tag{7}$$

où ψ est un paramètre ayant les dimensions du potentiel électrique. Avec (6) et (7) les relations (4) et (5) peuvent être englobées dans une seule formule :

$$(\delta G)_{\mathfrak{T}, \mathfrak{G}} = \mu\,\delta n + \psi\,\delta Q \tag{8}$$

exprimant l'enthalpie libre de la particule ([10]), c'est-à-dire, son potentiel électrochimique sous la forme d'une somme d'un terme thermodynamique et d'un terme électrostatique. Formellement nous pouvons considérer les grandeurs δn et δQ comme infinitésimales susceptibles de varier de façon continue.

D'après (8) la variation de l'enthalpie libre rapportée à un volume ΔV contenant n particules (n peut être une fraction) de potentiel chimique μ constant à l'intérieur du volume ΔV est (pour une variation finie du nombre n, de $n = 0$ à $n = n$) :

$$\Delta G = \mu n + \int_0^Q \varphi\, dq, \tag{9}$$

où nous écrivons φ au lieu de ψ de la formule (8), puisque pour une variation infinitésimale de la charge, le travail dW est $= \varphi\, dq$. Le travail total $W = \int_0^Q \varphi\, dq$ peut être évalué en tenant compte du fait qu'il est égal à l'augmentation d'énergie du champ électrostatique due aux n charges élémentaires introduites dans le volume ΔV. Cette énergie du champ est :

$$W = \int_{(V)} \frac{\vec{\mathcal{E}}.\vec{\mathcal{D}}}{8\pi}\, dV, \tag{10}$$

où $\vec{\mathcal{E}}.\vec{\mathcal{D}}/8\pi$ est la densité d'énergie; $\vec{\mathcal{E}}$, l'intensité du champ $= -\operatorname{grad}\varphi$; $\vec{\mathcal{D}} = \varepsilon.\vec{\mathcal{E}}$, l'induction; ε, la constante diélectrique; l'intégration se fait dans le volume du champ.

En exprimant (10) à l'aide des charges et des potentiels électrostatiques nous arrivons à la relation de la forme

$$W = \frac{1}{2}\sum_{k}^{n} \varphi_k q_k, \tag{11}$$

où q_k est la charge de l'ion k, φ_k, le potentiel au point k (en associant la charge à la surface de la sphère élémentaire k, c'est le potentiel de cette dernière). La substitution de (11) dans (9) donne

$$\Delta G = \mu n + \frac{1}{2}\sum ze\varphi_k = \mu n + \frac{1}{2}(zen)\varphi, \tag{12}$$

où $\varphi = \sum \varphi_k/n$ est la valeur moyenne du potentiel de la phase. La relation (12) rapportée à une particule, donne

$$\frac{\Delta G}{n} = \tilde{\mu} = \mu + \frac{1}{2}ze\varphi. \tag{13}$$

En comparant les expressions (13) et (2) on voit que le résultat auquel nous arrivons est différent de la définition « classique » du potentiel électrochimique. Cette divergence ne doit pas nous étonner : en supposant le terme électrique de (2) et (1) égal au produit « charge × potentiel » comme il est admis habituellement, on sous-entend qu'il s'agit de la dénivellation d'énergie potentielle d'une charge transportée « en bloc » du potentiel zéro au potentiel φ. De telles conditions sont réalisées par exemple, dans le cas d'électrons parcourant le champ dans le vide; la dénivellation correspondante s'exprime directement en électrons-volts ($= e\varphi$). Cependant l'hypothèse admise en (2) ne correspond pas à la nature du phénomène considéré dans notre cas (l'ion en solution), où il s'agit de la variation d'énergie du champ créé par la charge de la particule : ce phénomène est plutôt analogue à la variation d'énergie d'un condensateur ([5]). Dans les réactions électrochimiques, en vertu de (8), (9), (10), (11), (12) et (13), nous sommes justement placés dans ce dernier cas, c'est pourquoi il paraît logique de définir le potentiel électrochimique par (13) et non par (2).

Nous trouvons une vérification directe de cette affirmation dans l'expression reliant la densité du courant à la tension d'électrode. En effet, d'une part, la cinétique nous donne pour la vitesse de réaction électrochimique monomoléculaire ([6]) :

$$v \sim \exp\left(-\frac{\Delta \overset{*}{G}}{R\mathcal{T}}\right), \tag{14}$$

où $\Delta \overset{*}{G}$ est l'enthalpie libre d'activation, soit en explicitant $\Delta \overset{*}{G}$ à l'aide de l'expression (13),

$$v \sim \exp\left(-\frac{\Delta\overset{*}{\tilde{\mu}} + \frac{1}{2}ze\varphi}{k\mathcal{T}}\right) \sim \exp\left(-\frac{zF\varphi}{2R\mathcal{T}}\right), \tag{15}$$

d'autre part, d'après les données expérimentales, la décharge d'un ion dans une réaction d'électrode obéit à la relation du type

$$(16) \qquad v \sim j \sim \exp\left(-\frac{\alpha z F \varphi}{R\mathcal{T}}\right) \quad [(^5), (^6), (^7)],$$

où l'on sait que le coefficient de transfert α prend dans bien des cas la valeur $1/2$.

L'application du potentiel électrochimique, définie par (13), à la cinétique de transfert exprimée par (14), conduit ainsi à une relation entre j et φ compatible avec l'expérience. La présence du champ électrostatique se manifeste, conformément à l'électrodynamique du milieu continu, par apparition du facteur $1/2$ devant le produit « charge $\times$ tension ». Ceci peut fournir une interprétation simple du coefficient de transfert α.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) *J. Phys. Chem.*, 33, 1929, p. 842.

(2) E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, 3e éd., 1957, p. 372.

(3) S. R. de Groot, *Thermodyn. of Irrevers. Process*, 1952, chap. VII.

(4) L. D. Landau et E. M. Lifschitz, *Électrodynamique des Milieux continus*, Moskva.

(5) P. Ruetschi, *The Encyclopedia of Electrochemistry*, Hampel, p. 1135.

(6) J. I. Gerasimov, V. P. Dreving, E. N. Eremin, A. V. Kisselec, V. P. Lebedev, G. M. Pančenkov et A. I. Slygin, *Cours de Chimie physique*, II, Moskva.

(7) H. H. Bauer, *J. Electroanalyt. Chem.*, 16, 1968, p. 419-452.

(8) Nous omettons l'indice i qui n'est pas essentiel ici.

(9) Nombre de charges élémentaires d'une particule supposé $= 1$.

(10) Pour $\delta n = 1$ et $\delta Q = e$.

(*Laboratoire d'Électrolyse*
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92-*Bellevue*, *Hauts-de-Seine*.)

SPECTROCHIMIE. — *Spectre R. M. N. du fluoro-1 époxy-2.3 propane, signe des constantes de couplage* $^2J_{HF}$ *et* $^3J_{HF}$. Note (*) de MM. **Pierre Granger** et **Daniel Canet**, présentée par M. Georges Champetier.

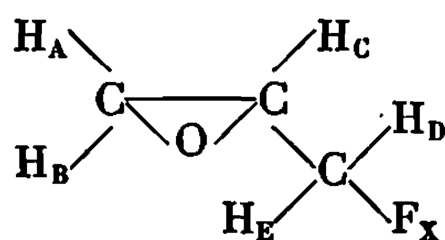
On étudie complètement le spectre des protons du fluoro-1 époxy-2.3 propane et, par « tickling », on détermine le signe relatif des différentes constantes de couplage fluor-proton.

L'étude des époxydes présente un grand intérêt car ils peuvent être comparés aux cyclopropanes ou aux dérivés éthyléniques correspondants. Les spectres R. M. N. de nombreux dérivés monosubstitués ont déjà été étudiés [(1), (2), (3)], seuls deux spectres de dérivés en 1 de l'époxy-2.3 propane l'ont été complètement : le dérivé chloré [(4), (5), (6)] et, très récemment, le dérivé hydroxylé (7). Les spectres des dérivés bromés et iodés n'ont été que partiellement étudiés (6). Nous avons entrepris l'étude complète de cette série et nous présentons ici les résultats concernant le dérivé fluoré.

L'échantillon nous a été fourni par M. J.-L. Pierre (8). Il a été redistillé puis séché par un courant d'argon, et scellé. Les spectres ont été pris à 60 MHz, à la température de 27°C à l'état pur, le T. M. S. servant de référence interne.

Seul le spectre des protons a été étudié et les résultats obtenus sont la moyenne de dix spectres.

Nous avons libellé les protons de la façon suivante :



Le spectre des protons est complexe et présente 88 raies dont la position peut être mesurée. Les protons A et B forment un premier groupe, le proton C un deuxième, puis viennent ensuite les protons E et D. Le spectre a été analysé comme un cas ABCDEX.

De l'équidistance des raies, due au couplage des différents protons au fluor, on en déduit directement les valeurs absolues des différentes constantes de couplage J_{HF} qui sont données dans le tableau.

En éliminant les effets de couplage avec le fluor, on obtient un spectre ABCDE qui peut être analysé au premier ordre en première approximation. Le calcul de spectres théoriques correspondants nous a

montré que ces résultats pouvaient être améliorés par une méthode d'affinage. Nous nous sommes servis pour cela de notre nouvelle méthode itérative ([9]) pour calculer de meilleurs paramètres. Le spectre calculé coïncide avec le spectre expérimental, avec une erreur moyenne inférieure à 0,1 Hz. Tous les calculs ont été effectués sur l'ordinateur 1130 de l'E.N.S.I.C. et les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU.

Déplacements chimiques.	Constantes de couplage.		
$\delta_A = 2{,}573$........	$J_{AB} = 4{,}84$ $J_{AE} = -0{,}21$	$J_{AC} = 2{,}68$	$J_{AD} = -0{,}38$
$\delta_B = 2{,}776$........	$J_{BC} = 4{,}16$ $J_{BE} = -0{,}11$	$J_{BD} < 0{,}1$	
$\delta_C = 3{,}196$........	$J_{CD} = -6{,}41$	$J_{CE} = -2{,}09$	
$\delta_D = 4{,}148$........	$J_{DE} = 10{,}75$		
$\delta_E = 4{,}681$........	-		
	$J_{AF} = 1{,}40$		
	$J_{BF} = 4{,}31$		
	$J_{CF} = 12{,}06$		
	$J_{DF} = 47{,}20$		
	$J_{EF} = 47{,}71$		

Les déplacements chimiques sont donnés en parties par million par rapport au T. M. S. pris comme référence interne, les constantes de couplage en hertz. Les valeurs des paramètres sont obtenues avec une erreur inférieure à 5/100 Hz pour les constantes de couplage et à 3/100 Hz, pour les déplacements chimiques.

Nous avons déterminé en outre le signe relatif des différentes constantes de couplage proton-fluor qui n'était pas encore connu dans cette série. Nous avons posé *a priori* J_{H_DF} et J_{H_EF} positifs, comme le donne la littérature pour les constantes de couplage géminées [([10]), ([11])]. Nous avons calculé plusieurs spectres avec différents signes de J_{HF} et effectué le « tickling » ([12]) de certaines raies, ce qui permettait de distinguer entre les différents cas possibles. Nous avons montré ainsi que toutes les constantes de couplage étaient de même signe, c'est-à-dire positives, ce qui confirme l'ensemble des résultats admis généralement.

Des calculs théoriques sont en cours en vue de confirmer ces résultats ainsi que tous ceux que nous obtiendrons dans cette série.

(*) Séance du 28 avril 1969.

([1]) J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1, 1966, p. 377.

([2]) *Ibid.*, 2, p. 695.

([3]) W. Brügel, *Nuclear Magnetic Resonance Spectra and Chemical Structure*, 1, 1967, p. 101.

([4]) C. A. Reilly et J. D. Swallen, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1522.

(5) G. Allen, D. J. Blears et K. H. Webb, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 800.
(6) E. Lippert et H. Prigge, *Ber. Bunsenges*, 67, 1963, p. 415.
(7) A. Leifer et H. L. Goldstein, *Appl. Spectr.*, 22, 1968, p. 773.
(8) J. L. Pierre, *Thèse*, Grenoble, 15 décembre 1966.
(9) D. Canet et P. Granger, *J. Chim. Phys.*, à paraître.
(10) Réf. (1), p. 888.
(11) E. F. Mooney et P. H. Winson, *Anual Review of N. M. R. Spectroscopy*, 1, E. F. Mooney, 1968, Academic Press.
(12) R. Freeman et W. A. Andreson, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2053.

(*Laboratoire de Chimie théorique,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. no 22,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique du chlorure de benzoyle en milieu eau-dioxanne tamponné*. Note (*) de Mme **Line Boularès-Poinsignon** et M. **Paul Federlin**, présentée par M. Henri Normant.

En milieu eau-dioxanne 50 % tamponné légèrement basique, le chlorure de benzoyle donne à 0°C une vague de réduction polarographique bien définie. L'évolution de cette vague au cours du temps permet de suivre l'hydrolyse du chlorure de benzoyle et de dégager ses caractéristiques polarographiques à temps d'hydrolyse nul.

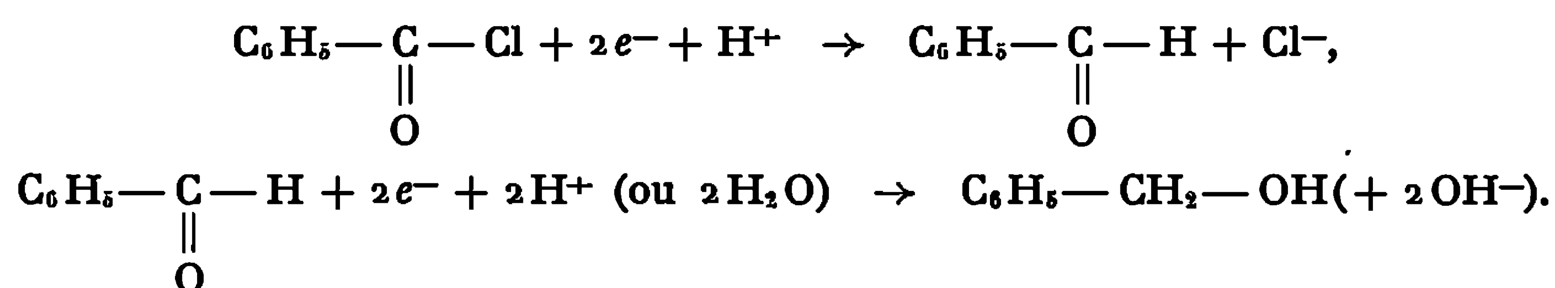
Des données polarographiques relatives au chlorure de benzoyle ainsi qu'à d'autres chlorures et bromures d'acides en milieu acétone anhydre avaient été publiées dès 1951 (1), mais elles peuvent être affectées par l'hydrolyse due aux traces d'eau résiduelle. Des résultats polarographiques plus récents obtenus en milieu diméthylsulfoxyde anhydre (2) avaient mis en évidence la difficulté d'éviter totalement l'hydrolyse du chlorure d'acyle et la superposition de la vague de HCl qui en résulte à celle du chlorure d'acide étudié.

C'est pour éviter une telle perturbation des polarogrammes que l'étude polarographique du chlorure de benzoyle a été reprise en milieu eau-dioxanne 50 % tamponné légèrement basique. Dans ces conditions, toute vague de réduction de protons provenant de l'hydrolyse partielle du chlorure de benzoyle est, nous l'avons vérifié pour les concentrations utilisées, bien exclue mais l'hydrolyse reste suffisamment lente pour permettre une étude polarographique de chlorures d'acides aromatiques en régime dynamique. L'étude du chlorure de benzoyle à une température maintenue voisine de 0°C en milieu hydro-dioxannique à 50 % en volume tamponné par du borate de lithium additionné de HCl pour ajuster le pH à la valeur désirée (le tampon assurant une concentration en ion Li^+ voisine de 0,1 ion-g/l) a donné lieu à l'obtention d'une vague polarographique bien définie située à — 1,50 V/E. C. S.

Dans ce milieu tamponné, l'hydrolyse du chlorure de benzoyle est assez lente pour permettre l'enregistrement répété de polarogrammes complets, desquels on peut déduire le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ et la position du palier correspondant à l'intensité limite. Celle-ci peut par ailleurs être directement enregistrée, à potentiel fixe, en fonction du temps d'hydrolyse. L'intensité limite de la vague extrapolée à temps d'hydrolyse nul est d'une part proportionnelle à la racine carrée de la hauteur h de la colonne de mercure surmontant l'électrode à gouttes [$I_D = (5,56 \pm 0,1)\, h^{1/2}$ pour $c = 5.10^{-3}$ M], ce qui montre qu'il s'agit d'un courant de diffusion, elle a d'autre part été vérifiée être proportionnelle à la concentration en chlorure de benzoyle ($c = 2,5$ et $5,0.10^{-3}$ M).

Des mesures effectuées dans des milieux dont le « pH » mesuré à l'électrode de verre se situait entre 9,3 et 10,7 ont montré que l'intensité du courant de diffusion correspondant au temps initial ne varie pas sensiblement avec la basicité du milieu, alors que la constante de vitesse d'hydrolyse pseudo-monomoléculaire déterminée polarographiquement passe de 0,048 mn^{-1} pour « pH » 9,3 à 0,184 mn^{-1} pour « pH » 10,7 (« pH » signifie pH mesuré en milieu eau-dioxanne à l'électrode de verre préalablement étalonnée avec un tampon en solution aqueuse). La valeur moyenne de $I_{D/c} = 7,5 \cdot 10^{-6}$ A avec un capillaire de caractéristiques $m^{2/3} t^{1/6} = 2,60$ ($h = 40$ cm).

Dans ce milieu de pH 9,3, l'aldéhyde benzoïque donne naissance à une vague partiellement dédoublée ($E_{1/2(I)} = -1,51$ V/E. C. S., $E_{1/2(II)} = -1,71$ V/E. C. S.) d'intensité globale $I_{D/c} = 4,1 \cdot 10^{-6}$ A. Position et intensité de cette vague permettent de supposer que la vague du chlorure de benzoyle englobe la réduction du chlorure de benzoyle en aldéhyde benzoïque suivie de la réduction de ce dernier, laquelle devrait dans un milieu moyennement basique consommer à son tour deux électrons [(3), (4)] :



$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + 2e^- + H^+ \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + Cl^-,$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + 2e^- + 2H^+ \text{ (ou } 2H_2O) \rightarrow C_6H_5-CH_2-OH(+ 2OH^-).$$

Ces données polarographiques ont permis d'entreprendre dans ce milieu eau-dioxanne 50 % tamponné une étude cinétique de l'hydrolyse du chlorure de benzoyle par enregistrement de l'intensité de son courant de diffusion à potentiel fixe correspondant au palier de sa vague.

Des polarogrammes très analogues à ceux du chlorure de benzoyle ont été obtenus pour ses dérivés méta et para fluorés ainsi que pour le dérivé ortho trifluorométhylé ($E_{1/2}$ compris entre $-1,30$ et $-1,55$ V/E. C. S., $I_{D/c}$ entre 4,3 et $6,3 \cdot 10^{-6}$ A).

Des essais préliminaires de polarographie du chlorure de benzoyle en milieu éthanol absolu tamponné de pH 9,9 à 0°C ont été réalisés, là encore la vague du chlorure de benzoyle a une intensité ($I_{D/c} = 8,2 \cdot 10^{-6}$ A) presque double de celle de l'aldéhyde benzoïque ($I_{D/c} = 4,4 \cdot 10^{-6}$ A).

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) P. Arthur et H. Lyons, *Anal. Chcm.*, 23, 1951, p. 1891; 24, 1952, p. 1422.
(2) H. Dehn, V. Gutmann, H. Kirch et G. Schober, *Monatsh. Chem.*, 93, 1962, p. 1351.
(3) E. Laviron et J. Cl. Lucy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2202.
(4) L. Holleck et H. Marsen, *Z. Elektrochem.*, 57, 1953, p. 301.

(*Laboratoire de Chimie*
de la Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie
et *Laboratoire*
de Chimie organique physique I,
Institut de Chimie
de la Faculté des Sciences,
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

MÉTALLURGIE. — *Composites réfractaires à fibres, réalisés par cristallisation orientée dans les systèmes* Co-Cr-Ta-C *et* Ni-Cr-Ta-C. Note (*) de MM. **Hervé Bibring**, **Maurice Rabinovitch** et **Georges Seibel**, présentée par M. Robert Legendre.

Dans une Note précédente [1] sur la cristallisation orientée de l'eutectique pseudo-binaire Co-TaC, nous avons envisagé la possibilité de conférer à ce composite réfractaire une résistance à la corrosion sèche par apport de chrome.

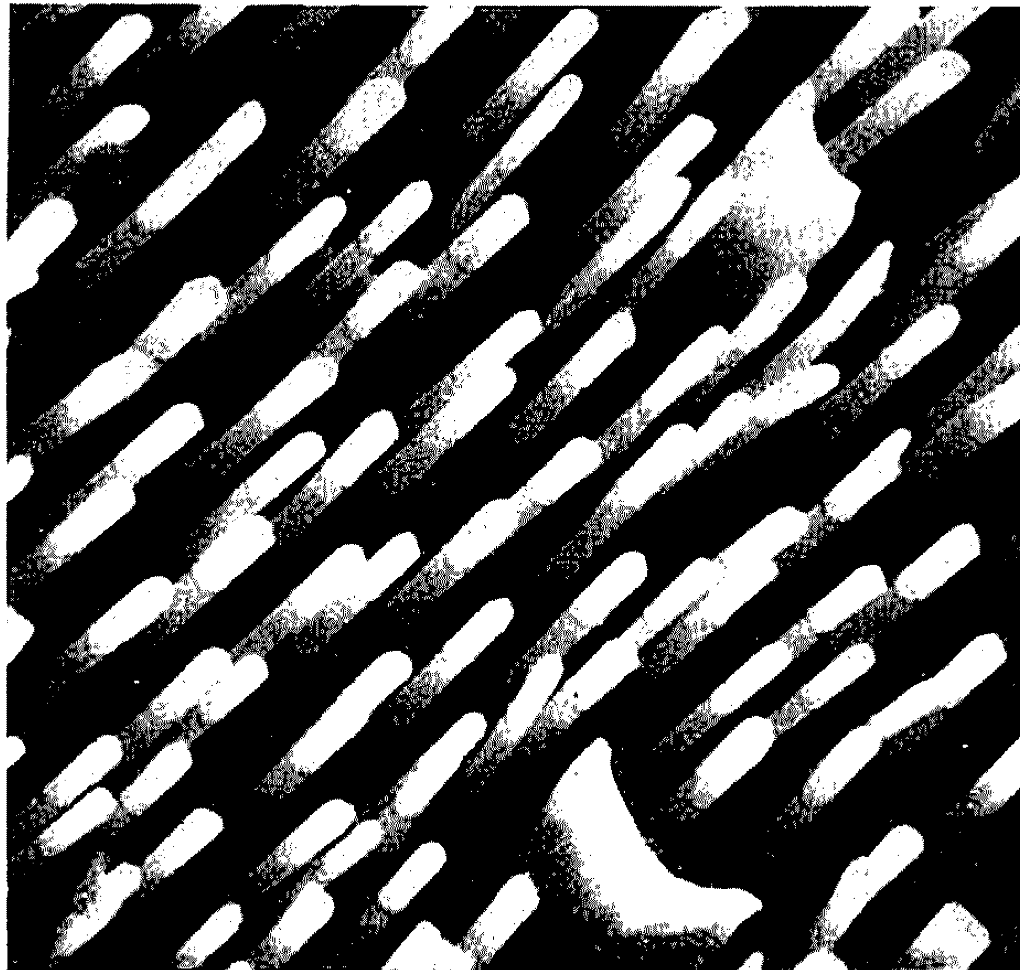


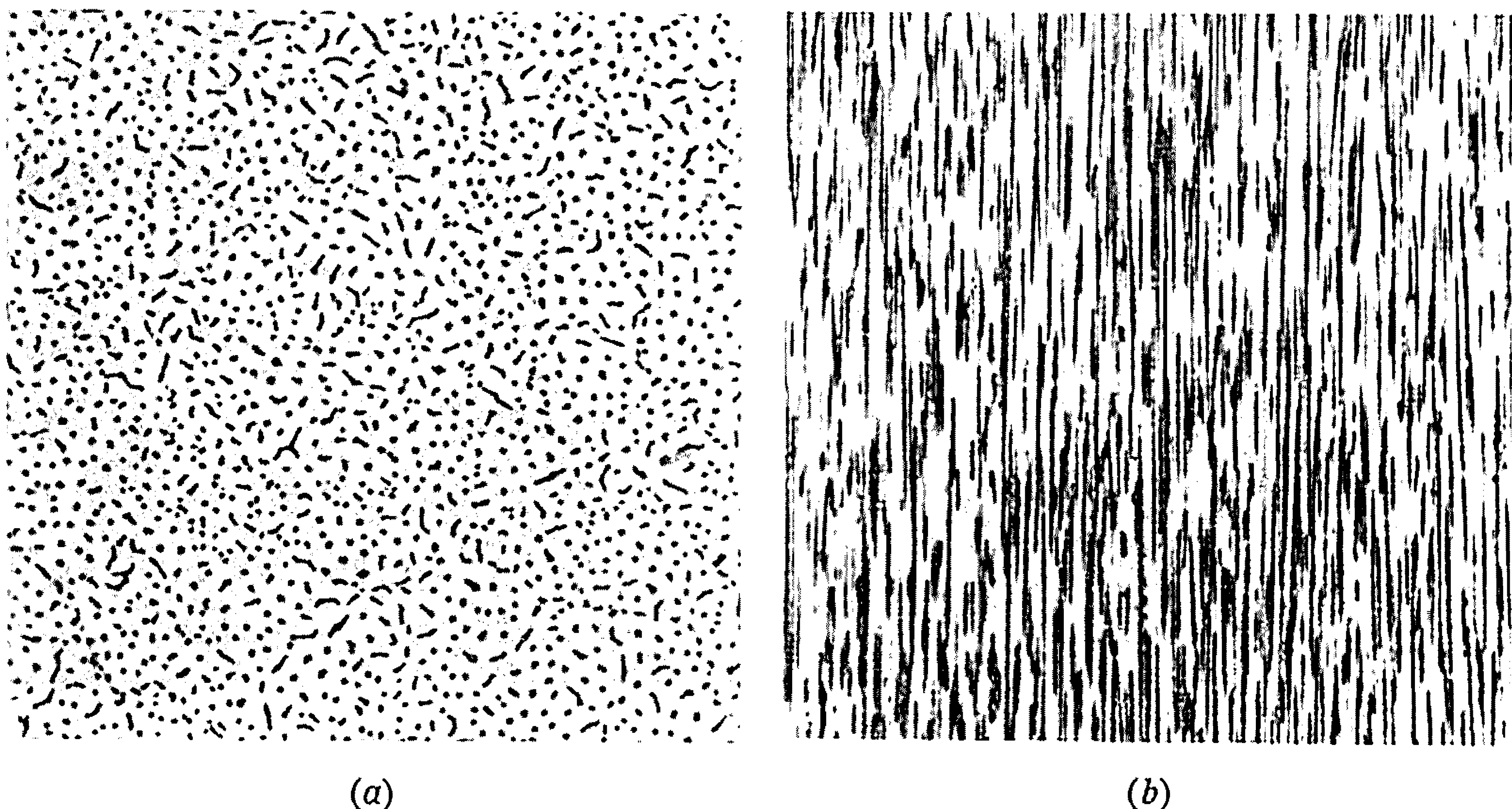
Fig. 1. — Alliage Co-5 % Cr-13 % TaC (V_L = 1,18 cm/h).
Attaque électrolytique profonde.
Micrographie électronique par balayage (G × 3 000).

Nos recherches poursuivies depuis, ont pleinement confirmé nos prévisions et nous permettent de rapporter ici un certain nombre de résultats originaux obtenus avec des composites à fibres dans les systèmes quaternaires Co-Cr-Ta-C et Ni-Cr-Ta-C.

Deux séries de faits expérimentaux permettaient d'espérer que l'addition du chrome à l'eutectique pseudo-binaire Co-TaC, n'empêcherait pas la croissance orientée couplée de fibres ou de lamelles du monocarbure TaC dans la matrice métallique :

1. D'une part, une étude antérieure [2] sur les alliages réfractaires à base de cobalt nous a permis tout d'abord de constater qualitativement, que le système quaternaire Co-Cr-Ta-C formait dans un large domaine de composition, une structure biphasée de morphologie eutectique constitué de carbure TaC et d'une solution solide cobalt-chrome. De plus,

l'analyse à la microsonde et l'examen par diffraction X ont mis en évidence le fait que le chrome restait essentiellement dans la solution solide, tandis que la maille du TaC se retrouvait sensiblement inchangée. Des diagrammes de poudres du TaC extrait d'un alliage Co-13 % TaC et Co-20 % Cr-13 % TaC ont permis le calcul de la maille, respectivement à $4{,}453 \pm 0{,}002$ Å et $4{,}451 \pm 0{,}002$ Å. Enfin, des essais de maintien à haute température (200 h à 1200°C) mettent en évidence l'action favorable du chrome sur la stabilité du carbure : son aspect micrographique et sa maille cristalline mesurée aux rayons X, restent inchangés.



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Alliage Co-10 % Cr-13 % TaC (V = 1,18 cm/h).
(*a*) Coupe transversale (G × 400). (*b*) Coupe longitudinale (G × 100).

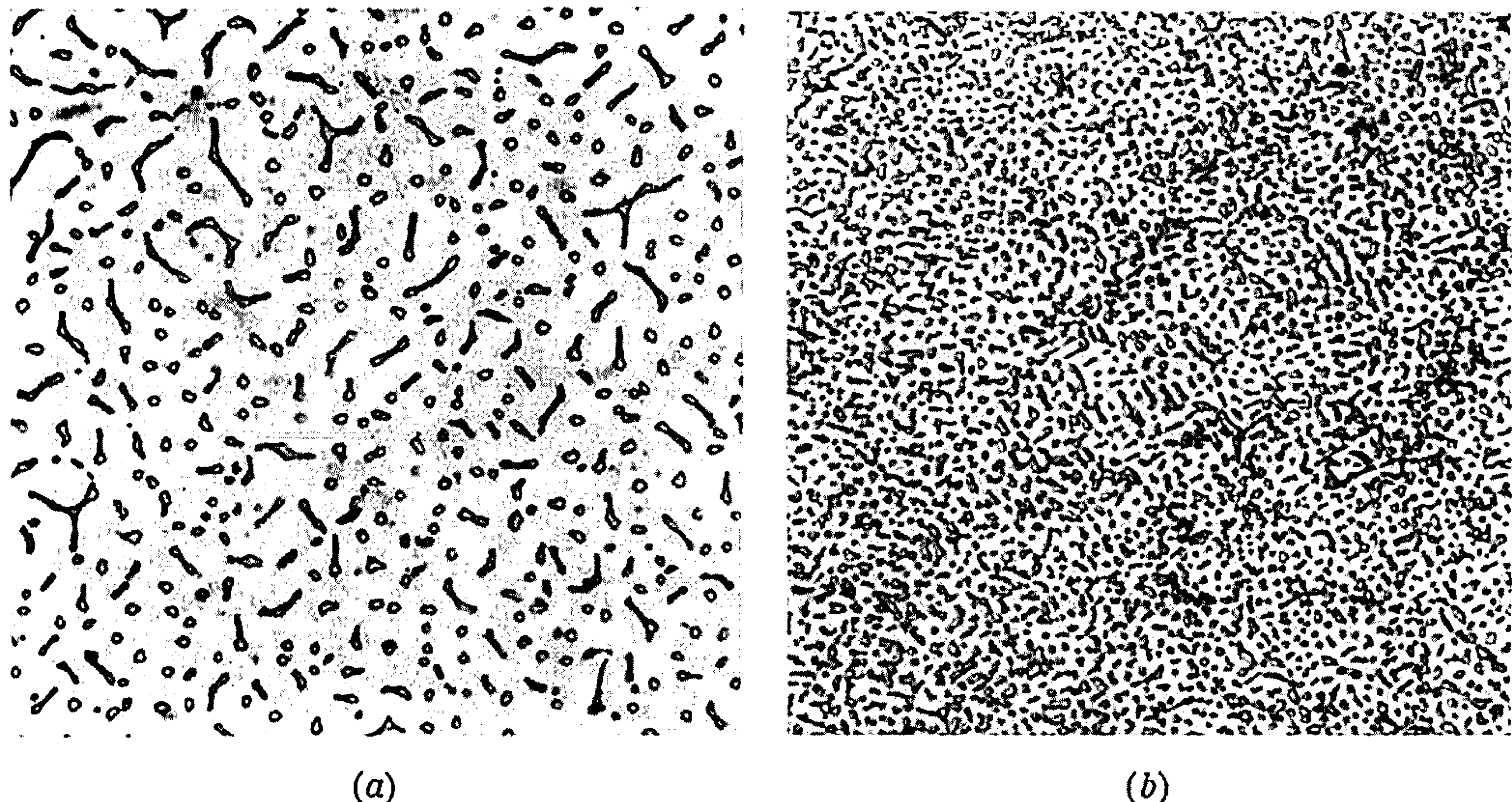
2. Par ailleurs, la faible pente du liquidus du diagramme binaire Co-Cr [3] jusqu'à 30 % Cr d'une part, et le fait que le liquidus du système Co-13 % TaC ne s'abaisse que de 1402 et 1360°C lorsqu'on ajoute 20 % de chrome d'autre part, suggéraient une faible pente de la surface liquidus du système quaternaire au voisinage de 13 % de TaC. On pouvait donc raisonnablement espérer que la réalisation d'un front de solidification plan en cristallisation orientée, se ferait pour une valeur de gradient thermique G et de vitesse de solidification V pas trop différentes de celles établies pour le système sans chrome; autrement dit que l'on pourrait réaliser dans des conditions acceptables une valeur de G/V empêchant la surchauffe structurale.

Sur le plan expérimental, l'addition de chrome, dont la forte tension de vapeur interdit la solidification contrôlée sous vide, nous a fait abandonner le chauffage par bombardement électronique [1], au profit de l'induction haute fréquence sous atmosphère de protection. Le gradient thermique dans l'alliage liquide au voisinage du front de solidification

était de l'ordre de 100°C/cm et les vitesses de translation de l'échantillon comprises entre 0,4 et 4,72 cm/h.

Nous avons élaboré trois séries d'alliages à base de cobalt, contenant 13 % de TaC avec respectivement 5, 10 et 15 % de chrome.

Avec 5 % de chrome, l'alliage solidifié à la vitesse de 1,18 cm/h présente en majorité des fibres et quelques lamelles de forme irrégulière (*fig.* 1). Les lamelles à trois branches observées dans l'alliage ternaire élaboré dans des conditions identiques ont disparu.



(*a*) (*b*)

Fig. 3. — Alliage Co-15 % Cr-13 % TaC. Coupes transversales (G × 400).
(*a*) Vitesse de solidification V = 0,4 cm/h. (*b*) Vitesse de solidification V = 2,36 cm/h

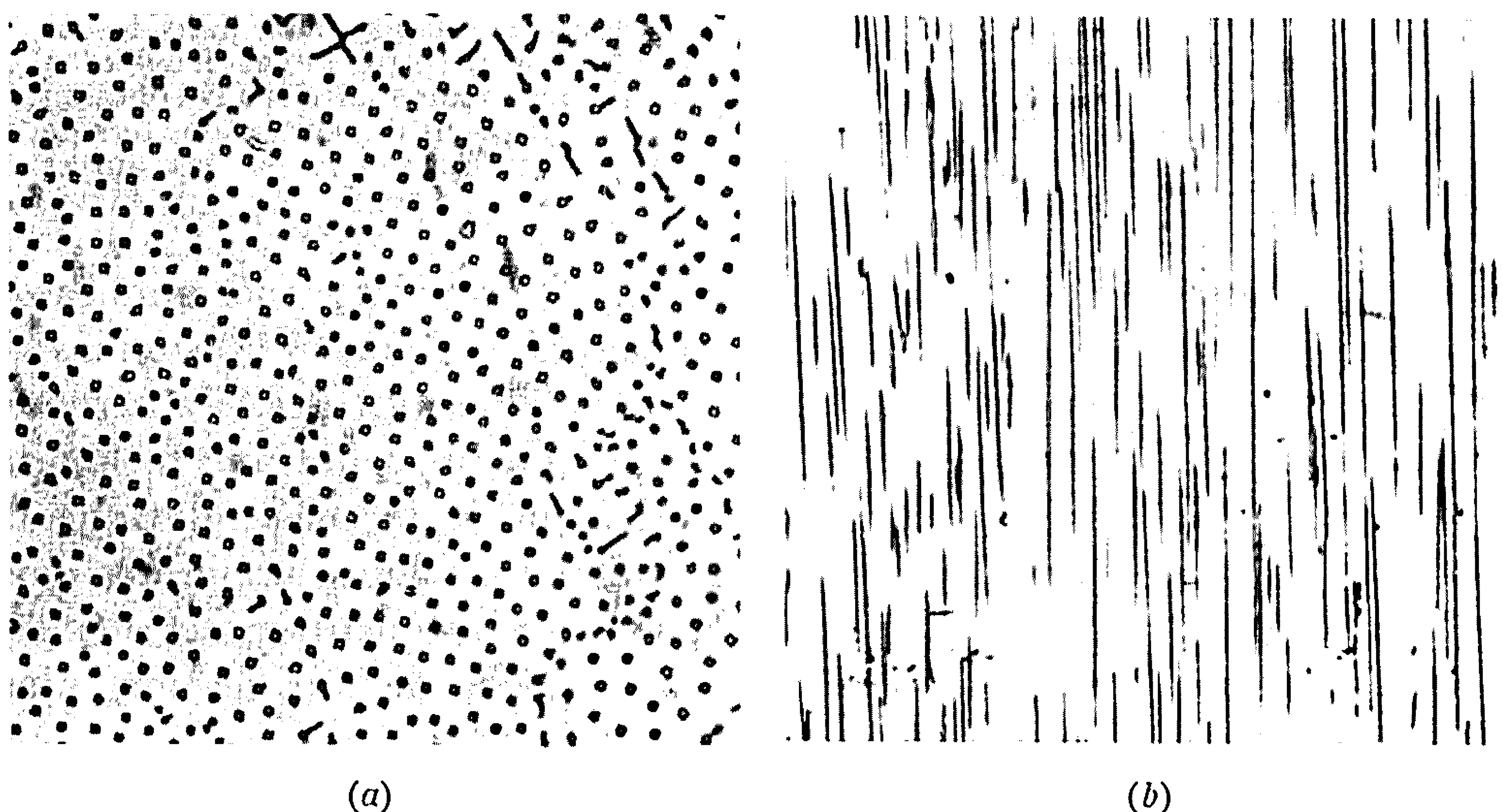
Dans l'alliage à 10 % de chrome, élaboré dans les mêmes conditions, on observe la même microstructure (*fig.* 2). La diffraction des électrons permet ici de mettre en évidence la prédominance de la direction de croissance ⟨100⟩ contre ⟨111⟩ du système ternaire, accusant par là l'influence de l'addition du chrome sur les conditions de la croissance couplée des deux phases.

Dans les alliages à 15 % de chrome, élaborés à des vitesses de solidification de 0,4, 1,18 et 2,36 cm/h, on observe toujours la même morphologie à fibres et lamelles irrégulières. Toutefois l'augmentation de la vitesse de solidification entraîne un affinage sensible de la structure (*fig.* 3). Le nombre d'observations est encore insuffisant pour établir une loi quantitative en fonction de la vitesse. A la vitesse de 4,72 cm/h, la solidification présente des signes d'instabilité : multiplication du nombre de grains orientés et apparition d'une structure cellulaire.

Des essais de rupture à l'air à haute température ont mis en évidence les grandes possibilités des matériaux de ce type : par exemple, la charge de rupture d'un composite à 10 % de chrome est de 40 hb à 1000°C dans l'air. Pour le composite Co-TaC sans chrome, testé également à 1000°C,

mais sous vide, la charge de rupture est de 30 hb. L'analyse microfractographique des surfaces de rupture en microscopie électronique par réplique indirecte montre que les fibres cassent sans se déchausser de la matrice; l'examen stéréographique permet de voir que la surface de la matrice est en creux au voisinage de la surface de rupture des fibres.

Des essais de fluage actuellement en cours (500 h) à 1050°C sous 11 hb et à 1000°C sous 10,5 hb permettent d'estimer la vitesse de fluage à moins de 5.10^{-6}/h.



(a) (b)

Fig. 4. — Alliage Ni-10 % Cr-16 % TaC (V = 1,18 cm/h).
(a) Coupe transversale (G × 400). (b) Coupe longitudinale (G × 100).

Les remarques faites plus haut sur le diagramme binaire Co-Cr s'appliquent aussi au système Ni-Cr ([4]). Nous avons élaboré avec succès des composites orientés contenant 14 à 18 % de TaC dans un alliage de nickel à 10 % de chrome. A titre d'exemple, la figure 4 montre la microstructure d'un alliage à 16 % de TaC solidifié à 1,18 cm/h. Le carbure de tantale est sous la forme de fibres à section carrée ou de lamelles à une ou plusieurs branches disposées à 90°. La diffraction des rayons X met en évidence l'axe ⟨100⟩ comme direction de croissance du carbure.

(*) Séance du 28 avril 1969.

([1]) H. Bibring et G. Seibel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 144.
([2]) H. Bibring, *Durcissement des métaux et alliages réfractaires par phases dispersées*. Note technique STAé-ONERA, 1/5012/MY (décembre 1963), Paris.
([3]) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Comp., 1958, New York, p. 406.
([4]) M. Hansen et K. Anderko, *loc. cit.*, p. 541.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, Direction Scientifique des Matériaux, 92-Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la fragilisation du fer par de très faibles additions de soufre et sur l'interaction de différentes impuretés.* Note (*) de MM. **Pierre Jolly** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence de très faibles teneurs en soufre sur la fragilité de fers de différentes puretés a été mise en évidence grâce à des essais de résilience. Le soufre a une action fragilisante importante sur du fer de haute pureté obtenu par extraction chimique. A teneur en carbone égale, son influence est moins nette dans le cas de fer électrolytique industriel. L'addition de carbone atténue l'effet fragilisant du soufre. On interprète ces résultats par une action nocive du soufre sur la cohésion des joints de grains. La différence de comportement, vis-à-vis du soufre, des fers de différentes puretés a été attribuée à une interaction du soufre et des autres impuretés.

Une étude préliminaire (1) a montré que les propriétés mécaniques du fer dépendent dans de larges proportions de la quantité d'impuretés présentes. On a mis en évidence l'action bénéfique de traces de carbone, mais, à teneurs égales en cet élément, un fer purifié selon une technique d'extraction (2) est beaucoup moins fragile que le fer électrolytique de départ. Nous avons cherché à préciser le rôle de certaines impuretés dans ce phénomène et en particulier celui du soufre : la teneur en cet élément est en effet sensiblement abaissée par la méthode de purification, ainsi qu'on le constate à la lecture du tableau suivant :

Teneurs en impuretés (en 10^{-4} %). Après fusion, laminage, traitement thermique.

	C.	P.	S.	As.	H.	O.	Al.	Ti.	Mn.	Co.	Ni.	Cu.	Mo.
Fer électrolytique...	30	2,5	35	1,3	0,5	2 000	<3	50	12	90	50	3	1,9
Fer purifié..	10	0,5	2	0,6	0,5	2 000	1	<0,5	<1	<1	0,5	<1	0,1

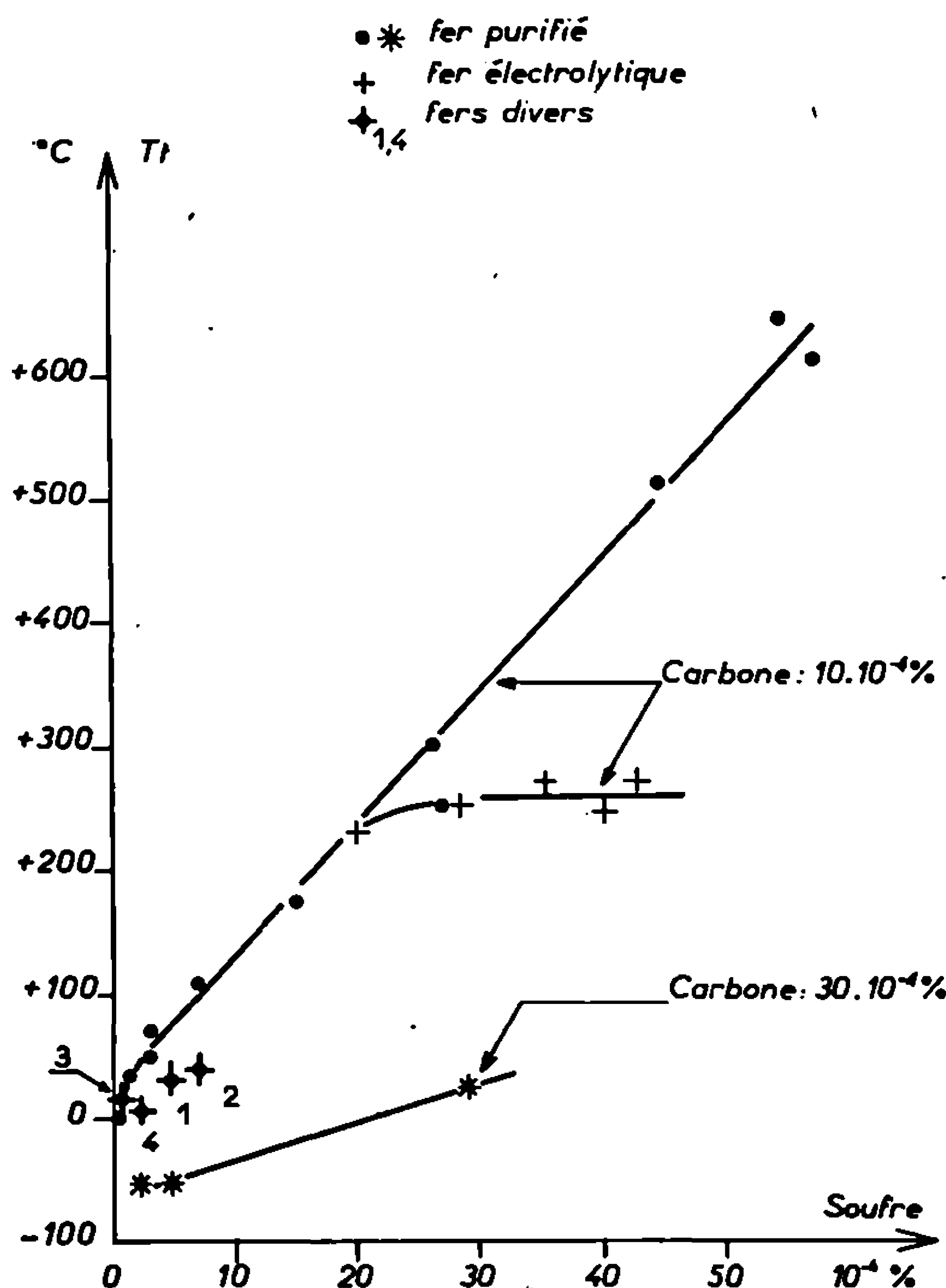
Les alliages étudiés sont élaborés au four à induction à l'air, ce qui explique leur teneur en oxygène élevée, voisine de 0,2 %. Les essais entrepris sont des essais de résilience sur éprouvettes UF normalisées, l'état structural de référence consistant en une trempe à partir de 800°C.

Sur la figure ci-jointe sont portées les températures de transition de différents fers en fonction de la teneur en soufre. Nous pouvons faire quatre remarques.

— Dans le cas du fer purifié contenant 10.10^{-4} % de carbone, de petites additions de soufre conduisent à une fragilisation importante. Les quantités ajoutées (jusqu'à 60.10^{-4} %) sont nettement inférieures à la limite de solubilité couramment admise (3). Le fer le plus pur obtenu contient moins de $0,5.10^{-4}$ % de soufre et sa rupture fragile intervient par clivages. L'addition de 10.10^{-4} % de soufre suffit pour élever la température de

transition de 120°C et la rupture fragile est désormais en majeure partie intergranulaire. Pour des teneurs plus élevées en soufre, on observe un affaiblissement croissant des joints de grains.

— A des teneurs en soufre voisines de 25.10^{-4} %, les comportements du fer électrolytique et du fer purifié contenant 10.10^{-4} % de carbone sont comparables. Mais ils se différencient nettement pour des teneurs



Variation de la température de transition de la résilience en fonction de la teneur en soufre.

supérieures en soufre; le fer électrolytique est peu sensible à des variations de la teneur en soufre entre 25 et 45.10^{-4} %.

— Les points 1 à 4 sont relatifs à des fers ayant une teneur globale en impuretés voisine de celle du fer électrolytique, mais ne contenant que peu de soufre. Ces fers sont obtenus en rajoutant diverses impuretés dans le fer purifié. Leur comportement n'est pas très différent de celui du fer purifié.

— De petites additions de carbone dans le fer purifié diminuent fortement la fragilisation due au soufre. L'addition de 30.10^{-4} % de soufre dans du fer contenant 30.10^{-4} % de carbone n'élève la température de transition que de 80°C alors que la fragilisation correspondante mise en jeu dans le cas du fer contenant 10.10^{-4} % de carbone est de 320°C.

Ces remarques conduisent à penser que la fragilité intergranulaire des alliages étudiés est due à des ségrégations de soufre, le mécanisme de la

fragilisation pouvant consister en un abaissement de l'énergie de surface de fissures intergranulaires ([4]).

Dans le cas du fer purifié, le soufre migrerait très facilement vers les joints. La concentration en soufre des joints, et par conséquent la fragilisation, serait alors proportionnelle à la teneur globale et ceci pour des concentrations en soufre allant jusqu'à 60.10^{-4} %.

Dans le cas du fer électrolytique, la concentration en soufre des joints trouverait une valeur limite relativement basse et ceci pour deux raisons :

— La présence d'autres impuretés ségrégées aux joints limiterait la quantité de soufre capable d'y ségréger.

— La présence d'impuretés en solution, avides de soufre, favoriserait la rétention du soufre à l'intérieur des grains.

Dans ces conditions la fragilité intergranulaire n'est pas accrue par une augmentation de la teneur globale en soufre. Si, par contre, on abaisse suffisamment cette teneur, la concentration en soufre des joints et par conséquent la fragilité seront diminuées, ce que confirment indirectement les résultats obtenus avec les fers 1 à 4.

Le rôle du carbone peut alors s'interpréter de la façon suivante : le carbone serait capable de migrer aux joints plus facilement que le soufre et en chasserait cet élément fragilisant. Il faut se rappeler ici les résultats obtenus par d'autres auteurs ([5]) sur l'influence du carbone dans la diffusion intergranulaire du soufre. Cependant une action propre du carbone sur la résistance mécanique du joint n'est pas à exclure.

Nous voyons donc que l'action spécifique d'une impureté ne peut être observée que dans un fer suffisamment pur. Nous espérons, à l'aide d'expériences actuellement en cours, pouvoir séparer les effets respectifs d'autres métalloïdes sur la fragilité du fer, et préciser en particulier le rôle de l'oxygène.

(*) Séance du 24 mars 1969.

([1]) P. JOLLY et C. GOUX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 577.

([2]) J.-M. DURANSEAUD, F. GAYTE, G. ODIN et C. GOUX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 469.

([3]) F. JAMIN-CHANGEART, *Colloque C. N. R. S. sur le fer de très haute pureté*, Paris, 1966, in *Mém. scient. Rev. Mét.*, 1968, n° spécial, p. 407.

([4]) G. HENRY, J. PLATEAU et X. WACHE, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 417.

([5]) T. ROSSO, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *Scripta Met.*, 2, 1968, p. 393.

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)

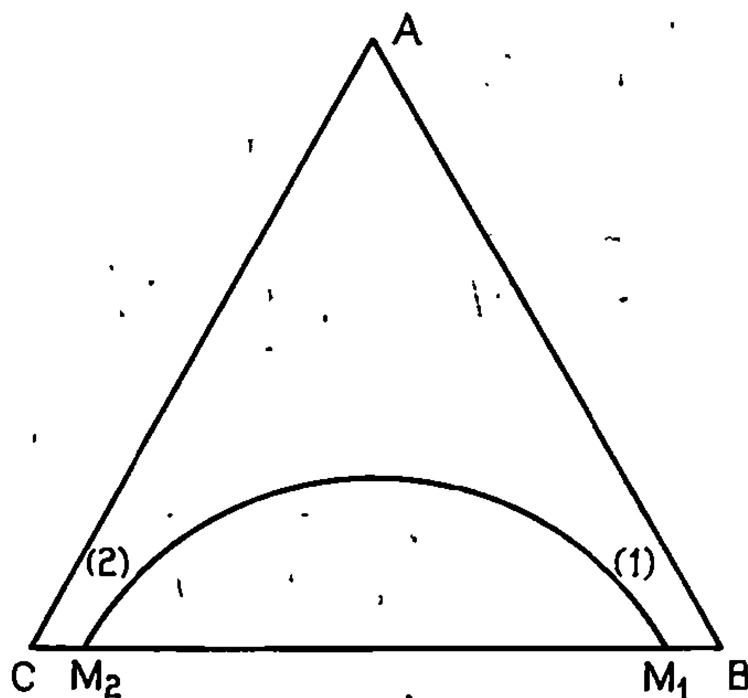
THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination de paramètres d'interaction de Wagner* ε_A^B, ε_A^C *dans un système ternaire* A-B-C *présentant une lacune de miscibilité.* Note (*) de Mmes GEORGETTE PETOT-ERVAS, RÉGINA MARTIN-GARIN, MM. CLAUDE PETOT et ÉTIENNE BONNIER, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'un système ternaire A-B-C présente une lacune de miscibilité suffisamment déportée vers les constituants B et C, il est possible, d'une part, de déduire les coefficients d'interaction ternaire ε_A^B et ε_A^C de données exclusivement binaires et, d'autre part, de prévoir l'influence du troisième constituant A sur la solubilité réciproque des deux autres.

Le long d'une section isotherme de la lacune de miscibilité (*fig.*), l'égalité du potentiel chimique des constituants A, B, C dans les phases liquides 1 et 2 en équilibre peut s'exprimer par les relations différentielles suivantes :

$$d\Delta\overline{G}_A^{(1)} = d\Delta\overline{G}_A^{(2)}, \qquad d\Delta\overline{G}_B^{(1)} = d\Delta\overline{G}_B^{(2)} \qquad \text{et} \qquad d\Delta\overline{G}_C^{(1)} = d\Delta\overline{G}_C^{(2)}.$$

Si l'on considère l'enthalpie libre des constituants A, B, C comme une fonction des variables indépendantes x_A et x_B et si l'on exprime la variation



d'enthalpie libre du constituant C en fonction de celle des constituants A et B à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem, il devient possible, à partir du système de trois équations obtenu et après élimination des grandeurs thermodynamiques relatives à la phase 1, d'exprimer la pente de toute tangente à la section isotherme de la lacune de miscibilité dans la phase 2 :

$$\left(\frac{dx_A}{dx_B}\right)^{(2)} = -\frac{\left\{\begin{array}{c}\left(\dfrac{\partial \ln \gamma_A^{(2)}}{\partial x_B^{(2)}}\right)_{x_A}\left(x_A^{(2)}\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - x_A^{(1)}\right) + \dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - \dfrac{x_B^{(1)}}{x_B^{(2)}} \\ + \left(\dfrac{\partial \ln \gamma_B^{(2)}}{\partial x_B^{(2)}}\right)_{x_A}\left(x_B^{(2)}\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - x_B^{(1)}\right)\end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{c}\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - \dfrac{x_A^{(1)}}{x_A^{(2)}} + \left(\dfrac{\partial \ln \gamma_A^{(2)}}{\partial x_A^{(2)}}\right)_{x_B}\left(x_A^{(2)}\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - x_A^{(1)}\right) \\ + \left(\dfrac{\partial \ln \gamma_B^{(2)}}{\partial x_A^{(2)}}\right)_{x_B}\left(x_B^{(2)}\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - x_B^{(1)}\right)\end{array}\right\}}.$$

En particulier, cette relation appliquée en $M_2(x_A^{(1)}$ et $x_A^{(2)} = 0)$ s'écrit

(1) $$\left(\frac{dx_A}{dx_B}\right)_{M_2} = -\frac{\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - \dfrac{x_B^{(1)}}{x_B^{(2)}} + \left(\dfrac{\partial \ln \gamma_B^{(2)}}{\partial x_B^{(2)}}\right)_{x_A}\left(x_B^{(2)}\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - x_B^{(1)}\right)}{\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - \dfrac{\gamma_A^{(2)}}{\gamma_A^{(1)}} + \left(\dfrac{\partial \ln \gamma_B^{(2)}}{\partial x_A^{(2)}}\right)_{x_B}\left(x_B^{(2)}\dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}} - x_B^{(1)}\right)}.$$

Un calcul analogue nous a permis d'exprimer, d'une part, la pente $(dx_A/dx_B)_{M_1}$ et, d'autre part, en prenant comme variables indépendantes x_A et x_C, les pentes $(dx_A/dx_C)_{M_2}$ et $(dx_A/dx_C)_{M_1}$.

Dans le cas particulier où la lacune de miscibilité est très étendue en direction des constituants B et C, on peut écrire en première approximation :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_B^{(2)}}{\partial x_B^{(2)}}\right)_{x_A} \simeq \varepsilon_B^{B(2)}, \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_B^{(2)}}{\partial x_A^{(2)}}\right)_{x_B} \simeq \varepsilon_B^{A(2)},$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C^{(1)}}{\partial x_C^{(1)}}\right)_{x_A} \simeq \varepsilon_C^{C(1)}, \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_C^{(1)}}{\partial x_A^{(1)}}\right)_{x_C} \simeq \varepsilon_C^{A(1)} \quad (^1).$$

De plus :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_B^{(1)}}{\partial x_B^{(1)}}\right)_{x_A} \simeq 0, \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_B^{(1)}}{\partial x_A^{(1)}}\right)_{x_B} \simeq 0, \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_C^{(2)}}{\partial x_C^{(2)}}\right)_{x_A} \simeq 0, \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_C^{(2)}}{\partial x_A^{(2)}}\right)_{x_C} \simeq 0$$

et

$$\gamma_A^{(2)} \simeq \gamma_A^{0\,(2)}, \qquad \gamma_A^{(1)} \simeq \gamma_A^{0\,(1)}.$$

Ayant appliqué la relation générale $1 + (dx_B/dx_A) + (dx_C/dx_A) = 0$ aux phases liquides 1 et 2 et en couplant les expressions de $(dx_A/dx_B)_{M_2}$ et $(dx_A/dx_C)_{M_2}$ d'une part, $(dx_A/dx_B)_{M_1}$ et $(dx_A/dx_C)_{M_1}$ d'autre part, nous avons finalement obtenu les expressions :

(2) $$\left\{\begin{aligned} &\frac{\varepsilon_B^{A(2)}\dfrac{x_C^{(2)} - x_C^{(1)}}{x_B^{(2)}} + \varepsilon_B^{B(2)}\left(x_C^{(1)} - x_C^{(2)}\dfrac{\gamma_A^{0\,(2)}}{\gamma_A^{0\,(1)}}\right)}{\dfrac{x_C^{(2)} - x_C^{(1)}}{x_B^{(2)}}\left(\dfrac{1}{x_B^{(2)}} + \varepsilon_B^{B(2)}\right)} = 0, \\ &\frac{\varepsilon_C^{A(1)}\dfrac{x_C^{(2)} - x_C^{(1)}}{x_C^{(1)}} + \varepsilon_C^{C(1)}\left(x_B^{(2)} - x_B^{(1)}\dfrac{\gamma_A^{(1)}}{\gamma_A^{(2)}}\right)}{\dfrac{x_C^{(2)} - x_C^{(1)}}{x_C^{(1)}}\left(\dfrac{1}{x_C^{(1)}} + \varepsilon_C^{C(1)}\right)} = 0. \end{aligned}\right.$$

Ces relations permettent de calculer, à partir de données exclusivement binaires, les paramètres d'interaction ternaire $\varepsilon_A^{B(2)}$ et $\varepsilon_A^{C(1)}$ (²).

Lorsque les valeurs des paramètres d'interaction ternaire ainsi déterminées sont grandes, l'approximation $\gamma_A^{(2)} \simeq \gamma_A^{0\,(2)}$ et $\gamma_A^{(1)} \simeq \gamma_A^{0\,(1)}$ n'est plus satisfaite. On va cependant pouvoir encore effectuer le calcul par une méthode itérative; on écrit alors

$$\gamma_A^{(2)} \simeq \gamma_A^{0\,(2)} \exp x_B^{(2)} \varepsilon_B^{A(2)} \qquad \text{et} \qquad \gamma_A^{(1)} \simeq \gamma_A^{0\,(1)} \exp x_C^{(1)} \varepsilon_C^{A(1)}.$$

On peut remarquer que l'on dispose de nouvelles équations si la section isotherme de la lacune de miscibilité est déterminée avec précision au voisinage des points M_1 ou M_2.

Entre autre application de cette étude, il est important de signaler la possibilité de prévoir, à partir de données binaires, l'influence du soluté A sur la pente de la tangente à la section isotherme au voisinage du système binaire B-C, en utilisant les expressions de $(dx_A/dx_B)_{M_1}$ et $(dx_A/dx_C)_{M_2}$:

$$\left(\frac{dx_A}{dx_B}\right)_{M_1} \simeq - \frac{\dfrac{x_C^{(2)}}{x_C^{(1)}} - \dfrac{x_B^{(2)}}{x_B^{(1)}}}{\dfrac{x_C^{(2)}}{x_C^{(1)}} - \dfrac{\gamma_A^{0\,(1)}}{\gamma_A^{0\,(2)}}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dx_A}{dx_C}\right)_{M_2} \simeq - \frac{\dfrac{x_B^{(1)}}{x_B^{(2)}} - \dfrac{x_C^{(1)}}{x_C^{(2)}}}{\dfrac{x_B^{(1)}}{x_B^{(2)}} - \dfrac{\gamma_A^{0\,(2)}}{\gamma_A^{0\,(1)}}}.$$

Cette estimation présente un intérêt certain en métallurgie extractive notamment, puisqu'elle permet d'identifier *a priori* le constituant capable de diminuer les solubilités réciproques de deux éléments.

L'étude précédente, valable dans le cas particulier où la lacune de miscibilité est très étendue en direction des constituants B et C, peut être également envisagée lorsque la solubilité réciproque de ces constituants devient plus importante. Il est en effet possible d'établir deux nouvelles relations, satisfaites en tout point de l'intersection de la lacune et de la nappe liquidus, qui permettent d'envisager, à la température monotectique binaire, l'étude des systèmes pour lesquels il devient nécessaire d'effectuer un développement au premier ordre des différents coefficients d'interaction.

(*) Séance du 31 mars 1969.

(1) Si les paramètres du deuxième ordre, intervenant dans le développement de $\ln \gamma$, sont du même ordre de grandeur que les coefficients ε_B^A, ε_B^B, ε_C^A et ε_C^C, l'erreur relative résultant de cette approximation est du même ordre de grandeur que la solubilité exprimée en fraction atomique.

(2) A partir des données sur les systèmes binaires Al-Ag[3] et Pb-Ag[4], nous avons pu effectuer un calcul d'erreur dans le cas particulier du système Al-Ag-Pb et montrer qu'il est possible de déterminer ε_{Pb}^{Ag} à 18 % près. Les compositions des phases liquides en équilibre du système Al-Pb ont été déterminées par l'un de nous (5) à 3 % près et l'erreur sur ε_{Pb}^{Pb} a été supposée égale à 9 %.

(3) T. C. Wilder et J. F. Elliott, *J. Electrochem. Soc.*, 1, n° 7, 1960, p. 628.

(4) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, John Wiley and Sons, Inc., 1963.

(5) R. Martin-Garin, *Thèse*, Grenoble, 1966.

(Laboratoire de Thermodynamique et de Physicochimie métallurgiques, associé au C. N. R. S., E. N. S.-E. E. G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mesure de la compressibilité partielle d'un polystyrène dans différents solvants par ultracentrifugation analytique.* Note (*) de M. **Jean Dayantis**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons mesuré la compressibilité partielle apparente (C. P. A.) d'un polystyrène dans les trois solvants suivants : benzène, toluène et chloroforme; nous avons trouvé dans le cas du benzène et du toluène une valeur de la C. P. A. égale à celle précédemment déterminé par Anderson [1]. Dans le chloroforme, nous avons trouvé une C. P. A. plus faible et nous attribuons ce résultat à la solvatation du polystyrène par le chloroforme. Nous formulons l'hypothèse que la variation importante du paramètre d'interaction χ de Flory dans le système polystyrène-chloroforme est une conséquence d'effets de solvatation.

Dans une Note précédente [2], nous avons montré qu'il est possible de mesurer le coefficient de compressibilité isotherme d'un liquide pur ou d'une solution en utilisant une centrifugeuse analytique. Dans le cas des solutions, on peut écrire, d'une manière générale, pour la compressibilité :

$$\varkappa_{sol} = \bar{\varkappa}_1 \varphi_1 + \bar{\varkappa}_2 \varphi_2, \tag{1}$$

où $\bar{\varkappa}_1$, $\bar{\varkappa}_2$, φ_1, φ_2 sont respectivement les compressibilités partielles et les fractions en volume du solvant 1 et du soluté 2.

Différents auteurs [[3], [4], [5]] ont considéré que la compressibilité de la solution est la somme de la compressibilité partielle du soluté, de celle du solvant « libre », c'est-à-dire dénué de toute interaction avec le soluté, ce qui n'est possible que si la solution est suffisamment diluée et enfin de la compressibilité du solvant « solvatant », agissant avec le soluté. D'une manière générale, on peut dire qu'il y a solvatation dans une solution polymérique dès lors que, dans un modèle de réseau, la probabilité d'avoir une molécule de solvant dans un site adjacent à un segment polymérique est supérieure à celle que l'on aurait en considérant simplement la probabilité statistique liée à la concentration du solvant.

Compte tenu de ce qui précède, on peut écrire, en remplaçant $\bar{\varkappa}_1 \varphi_1$ par $\varkappa_1(\varphi_1 - \varphi'_1) + \varkappa'_1 \varphi'_1$ où $\varkappa_1$ et $\varkappa'_1$ sont les compressibilités des molécules de solvant libres et solvatantes et φ'_1 la fraction en volume des molécules solvatantes :

$$\varkappa_{sol} = \varkappa_1(\varphi_1 - \varphi'_1) + \varkappa'_1 \varphi'_1 + \bar{\varkappa}_2 \varphi_2. \tag{2}$$

Par ailleurs, on peut considérer que la compressibilité partielle des chaînes macromoléculaires résulte de la compressibilité des paires polymère-solvant et polymère-polymère. (Car, du moins en première approximation, on peut considérer comme nulle la compressibilité des liaisons covalentes formant le squelette de la chaîne polymérique.) Si la solvatation est intense, on considère que la compressibilitè des paires polymère-solvant est nulle,

ainsi d'ailleurs que celle des molécules solvatantes [(3), (6)]. La relation (2) se réduit donc, pour une solution diluée, à

$$x_{sol} - x_1(\nu_1 - \nu'_1) = 0. \qquad (2')$$

On en tire la fraction en volume ν'_1 des molécules solvatantes [(4), (6), (7)].

Dans le cas général d'une solvatation modérée il est normal de considérer qu'on ne peut plus poser $x'_1 = \overline{x}_2 = 0$ et c'est pourquoi nous écrirons

$$\overline{x}_2^{app} = \frac{1}{\nu_2}(x_{sol} - x_1 \nu_1) \qquad (3a)$$

avec

$$\overline{x}_2^{app} = \overline{x}_2 + \frac{\nu'_1}{\nu_2}(x'_1 - x_1), \qquad (3b)$$

où $\overline{x}_2^{app}$ est la C. P. A. du polymère. Si l'on admet que la quantité x'_1, sans être nulle, comme précédemment, est toutefois inférieure à x_1, nous voyons que la solvatation a pour effet de diminuer la valeur de la C. P. A.

Comme polymère nous avons utilisé un polystyrène radicalaire de faible masse moléculaire. Nos expériences ont été effectuées avec une ultracentrifugeuse « Beckman Model E » et nous avons utilisé des cellules munies de fenêtres en saphir. Nos clichés ont été dépouillés en utilisant un « Nikon Profile Projector Model 6 C ». Dans le cas des solutions, la ligne de base s'incurve au niveau du ménisque et du fond de la cellule, ce qui fait qu'il faut extrapoler la région plateau jusqu'au ménisque. Ceci diminue quelque peu la précision des mesures. Par ailleurs, il faut prendre grand soin à ce que la ligne de base à 3 000 tr/mn soit bien une droite, ce qui, dans le cas des solutions les plus concentrées, présente quelques difficultés.

Dans le tableau nous donnons les compressibilités des solutions en fonction de la concentration en polystyrène (en $cm^2.dyne^{-1} \times 10^{11}$); elles ont été calculées à partir de la relation (4) de la référence (2), en prenant pour indices et densités des solutions, soit des valeurs que nous avons mesurées, soit des valeurs calculées à partir des données des tables de solvants.

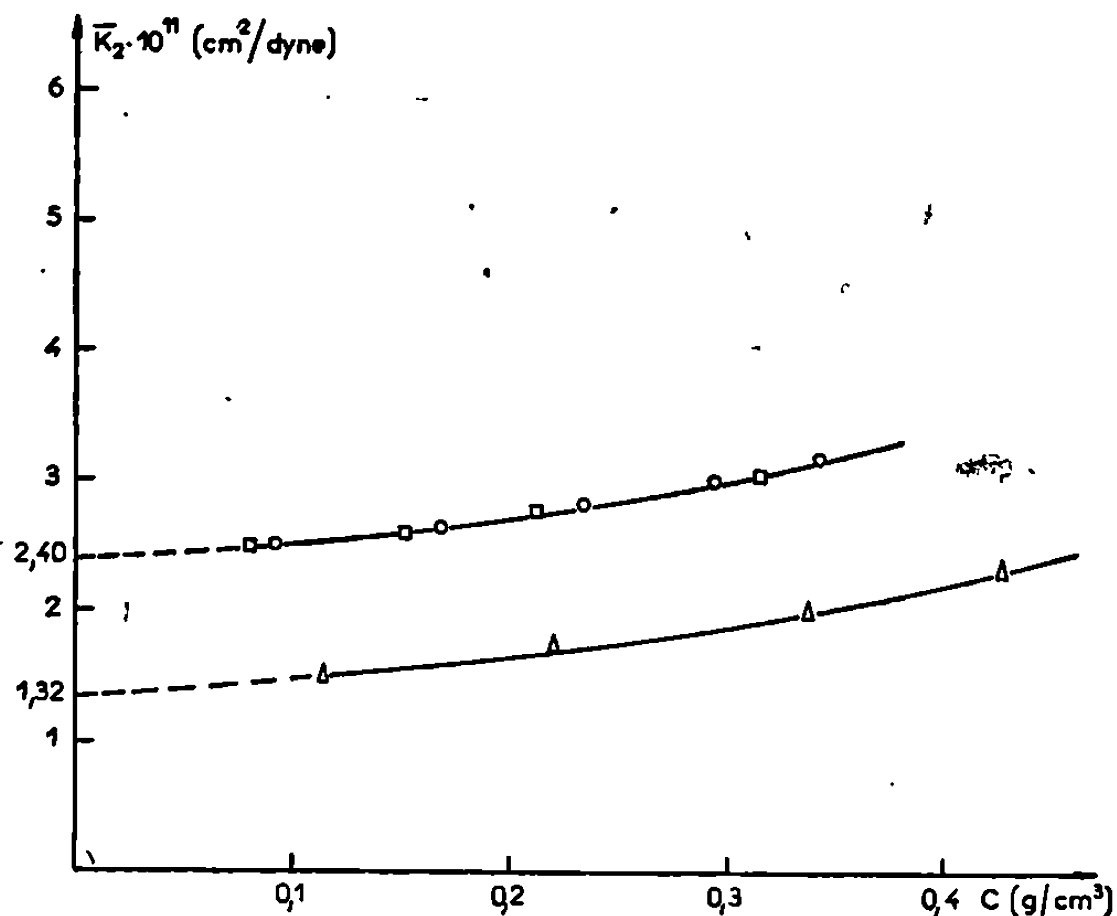
TABLEAU.

c (g.cm⁻³).	PS-benzène.	PS-toluène.	PS-chlorof.	c (g.cm⁻³).	PS-benzène.	PS-toluène.	PS-chlorof.
0,081.....	–	8,49	–	0,292.....	8,11	–	–
0,091.....	9,19	–	–	0,314.....	–	7,25	–
0,114.....	–	–	9,48	0,328.....	–	–	7,91
0,151.....	–	8,09	–	0,342.....	7,75	–	–
0,169.....	8,59	–	–	0,387.....	7,40	–	–
0,212.....	–	7,78	–	0,426.....	–	–	7,26
0,220.....	–	–	8,66	0,000.....	9,81	8,97	10,40
0,235.....	8,30	–	–				

Les valeurs ci-dessus nous ont permis de tracer les courbes de la C. P. A. en fonction de la concentration en utilisant la relation (3 *a*) (*fig.*).

Dans cette relation, nous avons pris pour v_1 et v_2 les fractions en volume du solvant et du polymère calculées à partir du volume spécifique partiel du polystyrène dans les différents solvants et du volume spécifique des solvants purs. Cela n'est pas absolument rigoureux mais la valeur de la C. P. A. extrapolée à concentration nulle n'est guère modifiée de ce fait.

Nous trouvons, dans le benzène et le toluène, une C. P. A. extrapolée à concentration nulle égale à 2,40 $cm^2 . dyne^{-1} \times 10^{-11}$; cette valeur est en excellent accord avec celle précédemment mesurée par Anderson [1].



Compressibilité partielle apparente du polystyrène calculée à partir de la formule (3 *a*) : O, dans le benzène; □, dans le toluène; △, dans le chloroforme.

La valeur nettement plus faible de la C. P. A. que nous trouvons dans le chloroforme peut être attribuée à une solvatation du polystyrène par ce solvant. Cela ne serait pas étonnant car il est connu depuis longtemps [8] et il a été récemment confirmé [9] que les mélanges benzène-chloroforme présentent des interactions spécifiques particulièrement importantes.

Une variation de la solvatation en fonction de la concentration pourrait d'ailleurs expliquer, dans ce cas, l'importante variation du paramètre d'interaction χ avec la concentration [10]. En effet, à partir de la relation de Flory-Huggins,

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \log a_1 = RT[\log(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2], \tag{4}$$

il est évident que si l'on diminue fictivement, pour v_2 donné, l'activité a_1 du solvant, ce qui correspond à une augmentation des interactions, donc de la solvatation, nous diminuons aussi la valeur calculée du paramètre χ. Il n'est donc nullement exclu que les effets liés à la solvatation,

lorsqu'ils sont importants, puissent expliquer au moins en partie les écarts entre les valeurs observées et celles calculées, à partir de la théorie de Flory-Huggins, de différentes grandeurs thermodynamiques.

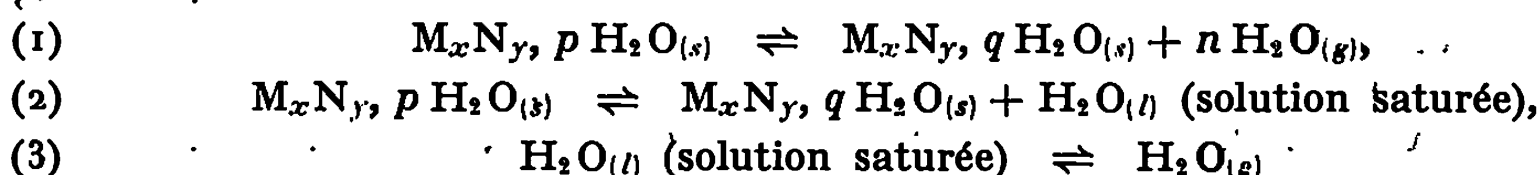
(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) G. R. ANDERSON, *Arkiv för Kemi*, 20, 1963, p. 513.
(2) J. DAYANTIS, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 223.
(3) A. PASSYNSKY, *Acta Physicochimica*, U. R. S. S., 8, 1938, p. 385.
(4) H. SHIIO, T. OGAWA et H. YOSHIHASHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4989.
(5) H. NOMURA et Y. MIYAHARA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1964, p. 1643.
(6) W. R. MOORE et B. M. TIDSWELL, *Makromol. Chem.*, 81, 1965, p. 1.
(7) A. PASSYNSKI et I. E. ELPINER, *Doklady Akad. Nauk*, S. S. S. R., 105, 1955, p. 1296
(8) D. SETTE, *Dispersion and Absorption of Sound Waves in Liquids*, Sect. 26, p. 328-330, dans *Handbuch der Physik*, XI.
(9) W. J. HUNTRESS, Jr *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 103.
(10) C. E. H. BAWN et M. A. WAJID, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1955, p. 1658.

(*C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Relation thermodynamique entre l'équilibre de dissociation solide-gaz d'un hydrate, la péritexie correspondante et la fugacité de la solution aqueuse saturée.* Note (*) de Mme GINETTE WATELLE-MARION, MM. ANDRÉ COINTOT et MICHEL LALLEMANT, présentée par M. Georges Champetier.

La considération des enthalpies libres des équilibres suivants dont deux sont relatifs à des hydrates successifs montre que ces équilibres ne sont pas indépendants :



(1) $M_xN_y, p\,H_2O_{(s)} \rightleftharpoons M_xN_y, q\,H_2O_{(s)} + n\,H_2O_{(g)}$,

(2) $M_xN_y, p\,H_2O_{(s)} \rightleftharpoons M_xN_y, q\,H_2O_{(s)} + H_2O_{(l)}$ (solution saturée),

(3) $H_2O_{(l)}$ (solution saturée) $\rightleftharpoons H_2O_{(g)}$

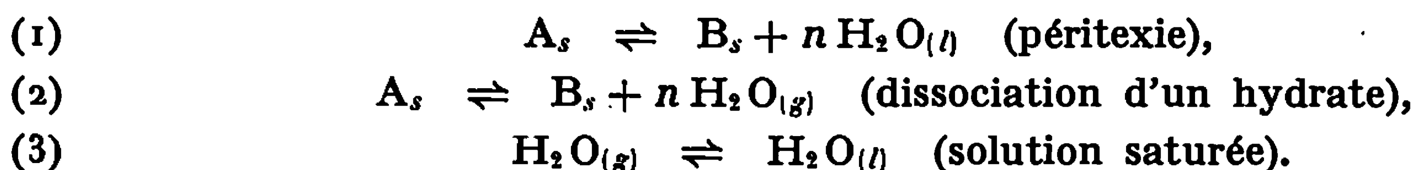
En conséquence, l'intersection des courbes expérimentales $\log p = f(1/T)$ relatives à (1) et (3) doit conduire approximativement à la température de fusion non congruente de ces deux hydrates fournie par l'analyse thermique et les mesures de la solubilité.

L'étude des équilibres entre deux hydrates successifs ou entre un sel hydraté et sa forme anhydre a fait l'objet de nombreux travaux relatifs soit aux systèmes solides-$H_2O_{(g)}$, soit aux systèmes solide-$H_2O_{(l)}$ mais il ne semble pas que des comparaisons systématiques aient été établies entre les résultats trouvés.

La relation thermodynamique que nous exposons ci-après montre que la connaissance des tensions de vapeur de la solution saline saturée établit un lien entre les études précédentes. Cette relation peut donc servir de guide à la recherche d'une meilleure précision expérimentale, aussi bien pour la détermination des diagrammes thermiques que pour le tracé des courbes d'équilibre déshydratation-réhydratation d'un sel.

Nous envisagerons ici le cas où seul le solvant est volatil et où un point de fusion non congruente existe dans le système solide-$H_2O_{(l)}$ entre deux hydrates successifs.

En appelant A et B les sels $M_xN_y, p\,H_2O$ et $M_xN_y, q\,H_2O$ avec $p - q = n$ positif (q pouvant être nul), les relations suivantes représentent les trois types d'équilibres évoqués précédemment :



(1) $A_s \rightleftharpoons B_s + n\,H_2O_{(l)}$ (péritexie),

(2) $A_s \rightleftharpoons B_s + n\,H_2O_{(g)}$ (dissociation d'un hydrate),

(3) $H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$ (solution saturée).

Si μ désigne les potentiels chimiques, l'existence de (2) et (3) entraîne

(2') $$(\mu_A)_s = (\mu_B)_s + n(\mu_{H_2O})_g,$$

(3') $$(\mu_{H_2O})_g = (\mu_{H_2O})_l.$$

S'il existe un couple de valeurs de la pression et de la température pour lequel les relations (2') et (3') sont simultanément satisfaites, $\mu_{H_2O_{(g)}}$ qui

ne dépend que de P et T prend la même valeur. On obtient donc, en combinant les deux relations précédentes :

$(\mu_A)_s = (\mu_B)_s + n(\mu_{H_2O})_{(l)}$, qui représente la condition entre les potentiels chimiques pour que l'équilibre (1) soit réalisé.

Le fait que ces trois équilibres ne soient pas indépendants va nous permettre de montrer que l'intersection des courbes donnant les fugacités en fonction des températures [équilibres (2) et (3)] fournit la température du palier d'invariance correspondant à l'équilibre (1).

La relation (2') conduit à écrire

$$(4) \qquad n\,RT\,\mathrm{Ln} f_2 = -(\Delta G_2)^0_T - p_2\,\Delta V_s,$$

où p_2 est la pression de vapeur d'eau à l'équilibre, dans le cas bien entendu où aucun gaz inerte n'intervient. Si cette même condition est remplie pour l'équilibre (3), on aura

$$(5) \qquad n\,RT\,\mathrm{Ln} f_3 = -(\Delta G_3)^0_T - p_3\,\Delta V_l - n\,RT\,\mathrm{Ln}\, a_{H_2O_{(l)}},$$

a_{H_2O} est l'activité de l'eau dans la solution saline saturée.

Au point d'intersection des courbes pression-température correspondant aux équations (4) et (5), $p_2 = p_3 = p$ et $f_2 = f_3$, on peut écrire

$$(\Delta G_2)^0_{T_1} + p\,\Delta V_s = (\Delta G_3)^0_{T_1} + p\,\Delta V_l + n\,RT_1\,\mathrm{Ln}\, a_{H_2O_{(l)}},$$

où T_1 désigne la température en ce point.

En remplaçant les variations d'enthalpie libre des réactions (2) et (3) par les enthalpies et entropies de formation à T_1°K des substances intervenant dans ces équilibres, on retrouve évidemment la relation caractérisant la péritexie :

$$(\Delta G_1)^0_{T_1} + p\,\Delta V + n\,RT_1\,\mathrm{Ln}\, a_{H_2O_{(l)}} = 0,$$

V étant la variation de volume des phases condensées.

La température est celle du point de fusion non congruente dans le cas où le système considéré est soumis à la pression d'équilibre p. Elle est donnée par la relation

$$T_{1(\text{péritexie})} = \frac{(\Delta H^0_{T_1})_B - (\Delta H^0_{T_1})_A + n(\Delta H^0_{T_1})_{H_2O_{(l)}} + p\,\Delta V}{(\Delta S^0_{T_1})_B - (\Delta S^0_{T_1})_A + n(\Delta S^0_{T_1})_{H_2O_{(l)}} - n\,R\,\mathrm{Ln}\, a_{H_2O_{(l)}}}.$$

En fait, l'expérience nous conduit à porter sur un même diagramme $\log P = f(1/T)$, les courbes relatives aux tensions de vapeur de la solution saturée et à l'équilibre de dissociation de l'hydrate A en phases solides-gaz. L'interpolation de ces courbes ne conduira pas exactement à la valeur T_1 mais à une valeur approchée T'. Il en sera de même pour la température T'' du point de fusion non congruente obtenue expérimentalement. Ces écarts sont dus premièrement au fait que la fugacité de la vapeur d'eau est remplacée couramment par sa pression, deuxièmement, au fait que les diagrammes thermiques sont étudiés soit sous une atmosphère, soit en

bombe mais rarement sous la seule pression de vapeur d'eau du système à l'équilibre. Enfin, les courbes de dissociation d'un hydrate en phases solides-gaz obtenues expérimentalement doivent être des courbes d'équilibre, ce qui n'est pas toujours le cas. L'écart entre les températures T′ obtenue par interpolation des courbes expérimentales et T″ obtenue par étude de la solubilité ou analyse thermique est en réalité faible lorsque la température de transition est basse mais devient plus importante lorsqu'elle s'élève. Des exemples expérimentaux seront donnés dans une prochaine note.

Nous ferons, pour conclure, quelques remarques sur l'utilisation de cette relation.

La confrontation des résultats fournis par les différentes méthodes évoquées (thermogravimétrie, mesures de tensions de vapeur, de solubilité et analyse thermique) doit aboutir à la vérification, au moins approchée, de cette relation, ce qui constitue un test intéressant du point de vue expérimental.

Dans le cas où la dissociation d'un hydrate suivie par thermogravimétrie correspond à un équilibre parfaitement réversible, le tracé de la courbe pourra être précisé notamment dans le domaine des pressions élevées et l'on peut espérer obtenir de meilleures valeurs de l'enthalpie et surtout de l'entropie de dissociation. Il est en effet regrettable que le manque de précision actuel sur ces grandeurs thermodynamiques empêche d'en faire un usage sérieux pour caractériser les types de liaison de l'eau dans les hydrates.

Si l'équilibre entre deux hydrates successifs en phase solide-gaz n'est pas parfaitement réversible, ce qui est fréquemment le cas, on obtient alors deux courbes $\log p = f(t)$, correspondant respectivement à la déshydratation et à la réhydratation. La connaissance du point de transition conduira alors, sinon au tracé de la courbe d'équilibre, du moins à son implantation approximative sur le diagramme pression-température, ce qui permettra d'évaluer l'importance du domaine de la métastabilité par rapport à la déshydratation ou à la réhydratation.

Enfin, cette relation explique l'absence en phases solides-gaz de certains hydrates obtenus par dissociation à haute température et basse pression d'un hydrate supérieur. Elle explique également que le domaine d'existence thermique d'un hydrate en solution est différent de celui observé en phases solides-gaz sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire sous une pression partielle de vapeur d'eau, d'environ 15 à 20 torr.

(*) Séance du 5 mai 1969.

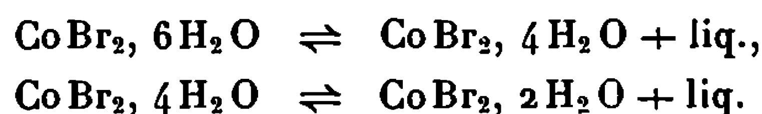
(Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, 21-*Dijon, Côte-d'Or.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-bromure de cobalt.* Note (*)
de M. **Roger Cohen-Adad**, Mlle **Marie-Thérèse Saugier**, MM. **Bernard Boinon** et **Michel Rivière**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire eau-bromure de cobalt a été établi en totalité. Outre la glace et le sel anhydre, les hydrates à fusion non congruente $CoBr_2, 6H_2O$; $CoBr_2, 4H_2O$; $CoBr_2, 2H_2O$ et $CoBr_2, H_2O$ se manifestent. Les coordonnées des points péritectiques correspondants sont déterminées.

Par analyse thermique différentielle, on observe à l'échauffement un accident vers —14°C pour lequel une étude complémentaire est nécessaire.

Étard ([1]) en 1894, puis Benrath et Schiffers ([2]) ont déterminé la composition de la solution aqueuse saturée en $CoBr_2$ pour un intervalle de température allant de 0 à + 100°C. Le travail de ces derniers auteurs fait apparaître deux péritexies à + 43 et à + 60°C, ces températures correspondant respectivement aux équilibres



$$CoBr_2, 6H_2O \rightleftharpoons CoBr_2, 4H_2O + \text{liq.},$$
$$CoBr_2, 4H_2O \rightleftharpoons CoBr_2, 2H_2O + \text{liq.}$$

En 1912, Guareschi ([3]) signale l'existence de $CoBr_2, 6H_2O$ fondant vers + 48°C, en donnant un liquide bleu ainsi que celle du $CoBr_2, 5{,}5H_2O$; du $CoBr_2, 5H_2O$; du $CoBr_2, 4H_2O$; du $CoBr_2, 2H_2O$ et du $CoBr_2, H_2O$. Enfin, une étude de Yatsimirskii ([4]) a permis de préciser la structure de l'hexahydrate.

Nous avons repris cette étude et établi en totalité le diagramme des équilibres liquide-solide du système. Les hydrates cristallisant avec 6, 4, 2 et une molécule d'eau par molécule dé bromure de cobalt sont retrouvés, mais quelle que soit la méthode expérimentale d'étude, $CoBr_2, 5{,}5\,H_2O$ et $CoBr_2, 5H_2O$ ne se manifestent pas.

Le bromure de cobalt utilisé a été préparé par action d'acide bromhydrique sur du carbonate de cobalt fraîchement précipité ([5]). Une évaporation lente à la température ambiante permet d'obtenir des cristaux d'hexahydrate. Une recristallisation suivie d'une déshydratation conduit à un produit titrant plus de 99,4 g % de $CoBr_2$.

Le liquidus a été établi par mesures de solubilité et les paliers d'invariance, par analyse thermique directe ou différentielle à l'échauffement.

La solution saturée en $CoBr_2, 2H_2O$ titre 74,2 g % de $CoBr_2$, et bout à 143°C sous la pression atmosphérique.

Au-dessous de cette température, les mesures ont été effectuées sans précaution particulière.

Entre 100 et 156°C, nous avons utilisé un dispositif de mesure de solubilité sous pression ([6]). Jusqu'à 200°C, les points du liquidus ont été obtenus par des déterminations isothermes des tensions de vapeur pour

des mélanges de concentration variable en $CoBr_2$. Au-delà de cette température, nous nous sommes adressés à l'analyse thermique sous pression : le mélange est comprimé dans un tube en acier inoxydable, au moyen d'un piston solidaire d'un vérin pneumatique; la phase vapeur est ainsi

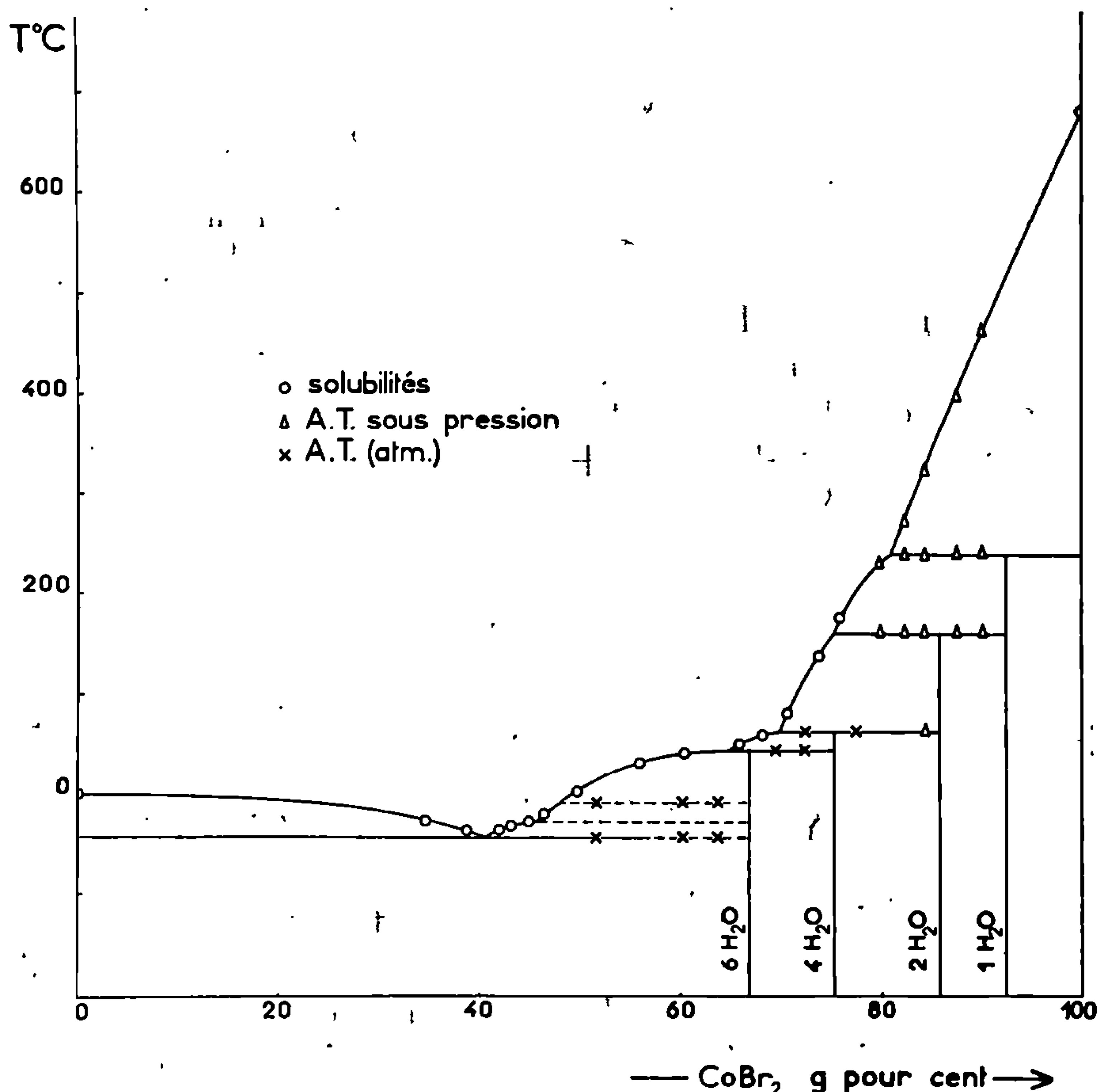


Fig. 1.

éliminée au maximum. Pour chaque mélange, la courbe d'échauffement est établie à 250, 500 et 750 bars et les températures des accidents thermiques sont extrapolées jusqu'à la pression atmosphérique.

Les différents hydrates sont identifiés par analyse thermique, au moyen des diagrammes de Tammann des invariants. Leur composition est confirmée par analyse thermogravimétrique et par l'étude d'une isotherme de tension de vapeur du système à 53,4°C (*fig.* 2).

Le diagramme des équilibres est présenté dans la figure 1; en abscisses sont portées les concentrations pondérales en $CoBr_2$, exprimées en grammes pour 100 g de mélange, et en ordonnées, les températures.

On a une eutexie à — 44,9°C et 41,2 g % en $CoBr_2$, entre la glace et un hydrate dont la composition n'a pas été établie de façon certaine.

A basse température, d'autres accidents très petits et mal définis en température sont observés par analyse thermique différentielle. Ils correspondent à des phénomènes métastables, pour lesquels une étude complémentaire est nécessaire.

Les résultats de Benrath et Schiffers entre 0 et 100°C sont retrouvés. L'hexahydrate donne une péritexie à 64,5 g % en $CoBr_2$ et 43,6°C (Benrath indique 43°C) et le tétrahydrate subit à 62°C (au lieu de 60°C)

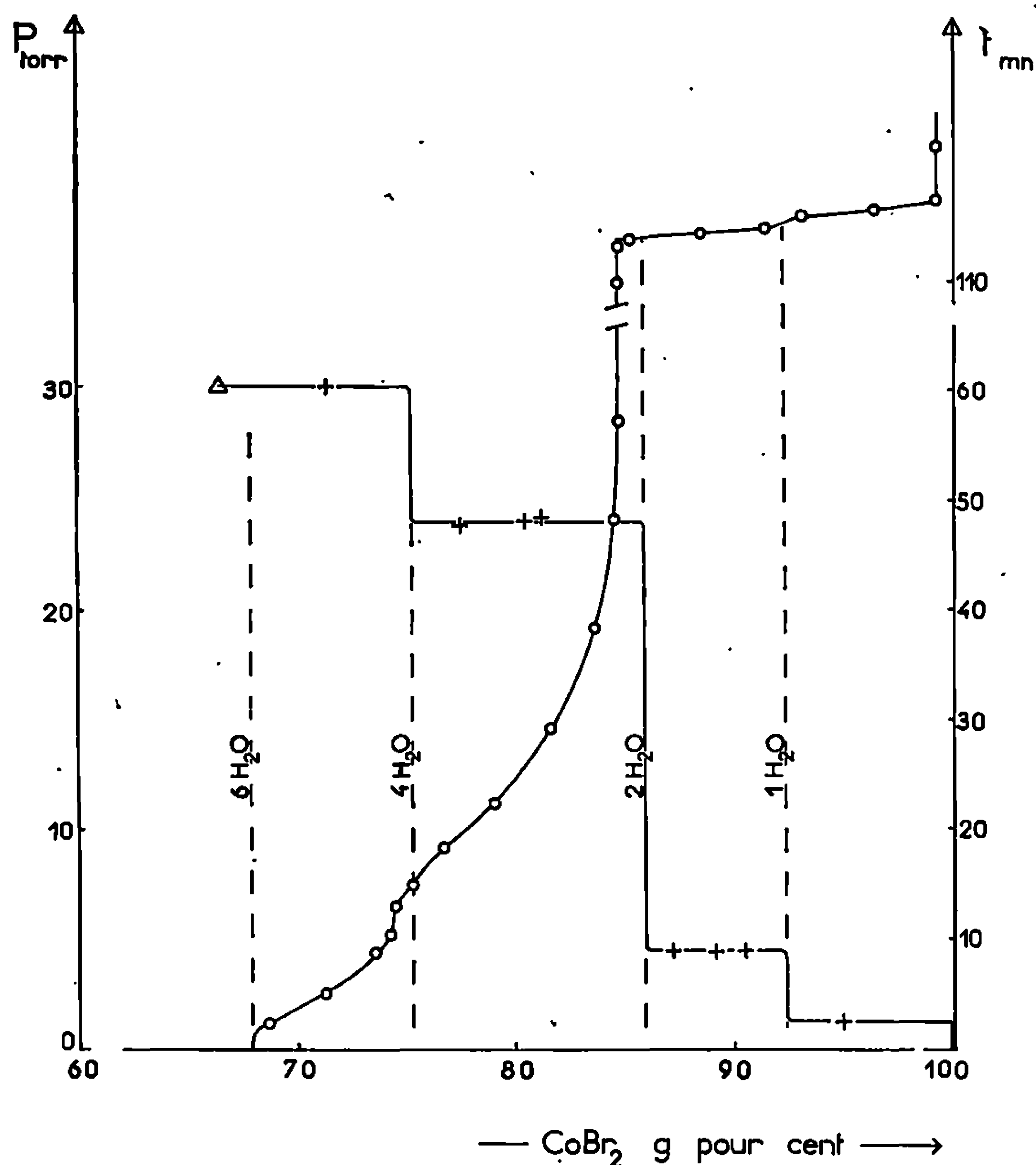


Fig. 2.

une décomposition en $CoBr_2$, $2H_2O$ et un liquide péritectique de composition 69,5 g % en $CoBr_2$.

Les paliers d'invariance à température plus élevée sont établis pour la première fois.

Le dihydrate de cobalt présente une fusion non congruente à 160°C avec formation de monohydrate et d'une solution titrant 75,3 g % en $CoBr_2$.

Le monohydrate subit, à son tour, une péritexie à + 238°C donnant lieu à l'équilibre



$$CoBr_2, H_2O \rightleftharpoons CoBr_2 + \text{liq.}$$

le liquide ayant pour composition pondérale 81,0 g % en $CoBr_2$.

$CoBr_2$ anhydre fond en atmosphère d'azote à + 678°C. Ce résultat est en accord avec la température de fusion indiquée par la bibliographie [7].

En résumé, le diagramme H_2O-$CoBr_2$ a été établi en totalité. L'existence des hydrates à fusion non congruente : $CoBr_2$, $6H_2O$; $CoBr_2$, $4H_2O$; $CoBr_2$, $2H_2O$ et $CoBr_2$, H_2O est confirmée et les coordonnées des points péritectiques et eutectique sont établies.

Les hydrates $CoBr_2$, $5H_2O$ et $CoBr_2$, $5{,}5H_2O$ signalés par Guareschi ne sont pas observés.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) ETARD, *Ann. Chem. Phys.*, 2, 1894, p. 537.

(2) BENRATH et SCHIFFERS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 240, 1938, p. 67; BENRATH, *Z. Angew. Chem.*, 51, 1938, p. 170.

(3) GUARESCHI, *Atti. Accad. Torino*, 48, 1912-1913, p. 929.

(4) YATSIMIRSKII, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 17, 1947, p. 2019.

(5) CLARC et BUCKNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 230.

(6) BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 345.

(7) DEVOTO et GUZZI, *Gazz. Chim. Ital.*, 59, 1929, p. 591.

(Laboratoire de Chimie 1er Cycle II,
Faculté des Sciences de Lyon,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 116,
43, *boul. du* 11-*Novembre*-1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallochimique de l'orthofluorobéryllate d'ammonium* $(NH_4)_2BeF_4$ *et de ses produits de thermolyse : le polyfluorobéryllate d'ammonium* $(NH_4BeF_3)_n$ *et le pentafluorodibéryllate d'ammonium* $NH_4Be_2F_5$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Tedenac** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les étapes de la thermolyse de l'orthofluorobéryllate d'ammonium ont été confirmées. NH_4BeF_3 et $NH_4Be_2F_5$ ont été préparés purs et caractérisés par spectrographie d'absorption infrarouge; leurs paramètres cristallographiques et leur groupe d'espace sont précisés.

Au cours de la pyrolyse de $(NH_4)_2BeF_4$, il se forme des composés intermédiaires dont l'existence ne paraît pas indubitablement établie par tous les auteurs qui se sont intéressés à ce problème. Ainsi Thilo et Schroder ([1]) indiquent comme seul stade intermédiaire entre $(NH_4)_2BeF_4$ et BeF_2, la formation de NH_4BeF_3 à 230°C. Par contre, Novoselova et coll. ([2]), par méthode isotherme, montrent que la décomposition a lieu en trois stades :



$$(NH_4)_2BeF_4 \rightarrow NH_4BeF_3 \rightarrow NH_4Be_2F_5 \rightarrow BeF_2.$$

Compte tenu de ces divergences, nous avons repris cette étude en essayant de caractériser par diffraction X et spectre d'absorption infrarouge, les phases cristallines apparaissant au cours de la pyrolyse.

La réaction retenue au laboratoire pour la préparation de $(NH_4)_2BeF_4$ correspond à



$$Be(OH)_2 + 2NH_4FHF \rightarrow (NH_4)_2BeF_4 + 2H_2O.$$

La solution obtenue est concentrée à 50°C et le solide qui se dépose alors est filtré et lavé à l'alcool. Pour éliminer l'eau absorbée, l'échantillon est étuvé à 80°C jusqu'à poids constant.

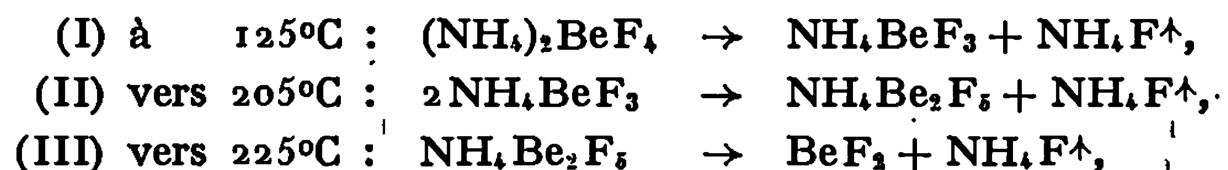
La thermogravimétrie de ce composé est conduite en atmosphère sèche et inerte, avec une vitesse de chauffe de 5°C/h. Les résultats sont les suivants : alors qu'à 225°C un pseudo-palier correspond à la formation de $NH_4Be_2F_5$, vers 205°C, il n'apparaît, dans la courbe de thermolyse, qu'un vague changement de pente qui pourrait correspondre à l'apparition de NH_4BeF_3.

Des essais de thermopesées effectués en isotherme entre 130 et 185°C, conduisent chaque fois à la formation de $NH_4Be_2F_5$ par perte de 3 moles de NH_4F pour 2 moles de $(NH_4)_2BeF_4$.

L'existence de NH_4BeF_3 au cours de cette opération ne peut, cependant, être mise en doute. En effet, les diagrammes Debye-Scherrer effectués

sur des échantillons prélevés au cours de la thermolyse en interrompant brutalement la chauffe pour une perte de poids correspondant exactement à la formation de NH_4BeF_3 suivant la réaction (I), sont en parfait accord, quoique plus complets, avec celui donné par Thilo pour l'espèce NH_4BeF_3.

Lors de la pyrolyse, la formation du polyfluorobéryllate d'ammonium $(NH_4BeF_3)_n$ ne fait aucun doute. Nous pouvons donc affirmer que la dégradation thermique de $(NH_4)_2BeF_4$ se fait bien en trois étapes suivant les processus :

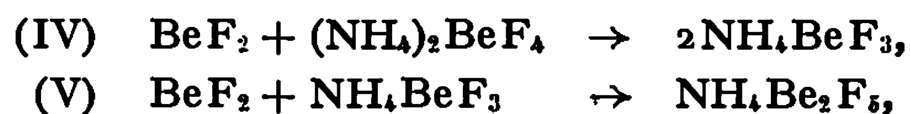


(I) à 125°C : $(NH_4)_2BeF_4 \rightarrow NH_4BeF_3 + NH_4F\uparrow$,
(II) vers 205°C : $2NH_4BeF_3 \rightarrow NH_4Be_2F_5 + NH_4F\uparrow$,
(III) vers 225°C : $NH_4Be_2F_5 \rightarrow BeF_2 + NH_4F\uparrow$,

mais l'étape (I) ne peut être isolée.

Dans le seul but de préparer les phases NH_4BeF_3 et $NH_4Be_2F_5$, nous avons réalisé une série de réactions à l'état solide entre les divers constituants possibles (pastillage à 12 t/cm² et chauffe prolongée vers 90°C). Dans ces conditions opératoires, les réactions inverses de (I), (II) et (III) sont inopérantes.

Cependant, le fluorure de béryllium réagit avec les différents fluorobéryllates d'ammonium; c'est ainsi que les réactions suivantes sont possibles après 2 à 3 cycles « pression-température » :



(IV) $BeF_2 + (NH_4)_2BeF_4 \rightarrow 2NH_4BeF_3$,
(V) $BeF_2 + NH_4BeF_3 \rightarrow NH_4Be_2F_5$,

donc



(VI) $3BeF_2 + (NH_4)_2BeF_4 \rightarrow 2NH_4Be_2F_5$.

Elles nous ont permis d'obtenir NH_4BeF_3 et $NH_4Be_2F_5$ avec un excellent degré de pureté.

Les réactions à l'état solide en tube scellé sous pression de NH_4F n'ont pu être retenues : les produits isolés ne sont jamais totalement purs. Il est cependant clair que le binaire NH_4F-BeF_2 ne manifeste pas d'autres composés que ceux cités ci-dessus.

Par voie aqueuse, en respectant les proportions molaires correspondant aux réactions (IV), (V) et (VI) les phases NH_4BeF_3 et $NH_4Be_2F_5$ peuvent aussi être préparées. Le polyfluorobéryllate d'ammonium est formé par évaporation de la solution à une température voisine de 50°C. La formation du pentafluorodibéryllate nécessite une température de l'ordre de 80 à 90°C.

Les spectres d'absorption infrarouge des différents composés ont été réalisés en pastilles au bromure de potassium ou en suspension dans le

nujol dans le domaine 4 000-400 cm^{-1}. Les tableaux ci-dessous rassemblent les résultats relatifs aux trois espèces cristallines :

Vibrations dues au cation NH_4^+.

	ν_3.			ν_4.	
$(NH_4)_2BeF_4$		3120 (F)			1410 (F)
NH_4BeF_3	3370 (ép)	3150 (F)	3020 (ép)	1620 (ép)	1400 (F)
$NH_4Be_2F_5$	3260 (ép)	3150 (F)	3000 (ép)	1630 (ép)	1400 (F)

Vibrations dues à l'anion.

$(NH_4)_2BeF_4$			925 (ép)	795 (F)	380 (m)		
NH_4BeF_3	950 (F)	840-810 (F)	630 (F)	465 (ép)	435 (F)		
$NH_4Be_2F_5$	950 (F)	760 (F)		685 (F)	475 (ép)	440 (F)	395 (ép)

Les diagrammes Debye-Scherrer de $(NH_4)_2BeF_4$ et de NH_4BeF_3 s'indexent dans le système orthorhombique [(3), (4)]. L'utilisation d'un programme d'affinement orthorhombique (5) nous a permis de préciser les constantes de maille de ces deux sels et d'indexer avec précision tous les plans de diffraction jusqu'à un angle de Bragg de 38°.

Alors que les extinctions systématiques confirment l'appartenance de $(NH_4)_2BeF_4$ au groupe d'espace P *nma*, elles correspondent à celles du groupe $P\,2_1 2_1 2_1$ pour NH_4BeF_3. Ce dernier composé n'appartient donc pas au système monoclinique (groupe d'espace $P\,2_1/n$) comme l'avaient annoncé Milk'ova et Porai Koschites (6).

Tous les plans de diffraction du pentafluorodibéryllate d'ammonium ne peuvent être indexés dans le système hexagonal (2) ou orthorhombique (7). Par contre, la totalité du diagramme de poudre jusqu'à un angle de Bragg de 40°, s'indexe dans le système monoclinique (groupe spatial P 2, P *m* ou P 2/*m*).

La concordance entre valeurs observées et calculées pour les angles de diffraction est de l'ordre du centième de degré.

Nos résultats sont les suivants :

$(NH_4)_2BeF_4$ [système orthorhombique (P *nma*)] :

$$a = 7{,}64_1 \pm_3 \text{Å}, \quad b = 5{,}92_2 \pm_3 \text{Å}, \quad c = 10{,}43_7 \pm_3 \text{Å};$$
$$V_x = 472{,}2 \pm 0{,}5 \text{ Å}^3; \quad Z = 4.$$

NH_4BeF_3 [système orthorhombique ($P\,2_1 2_1 2_1$)] :

$$a = 5{,}76_8 \pm_3 \text{Å}, \quad b = 4{,}62_4 \pm_3 \text{Å}, \quad c = 12{,}82_3 \pm_2 \text{Å};$$
$$V_x = 341{,}9 \pm 0{,}5 \text{ Å}^3; \quad Z = 4.$$

$NH_4Be_2F_5$ [système monoclinique (P 2, P *m* ou P 2/*m*)] :

$$a = 4{,}67_1 \pm_8 \text{Å}, \quad b = 6{,}14_0 \pm_5 \text{Å}, \quad c = 7{,}93_6 \pm_8 \text{Å};$$
$$\beta = 90°{,}59 \pm 0{,}02; \quad V_x = 227{,}4 \pm 0{,}5 \pm \text{Å}^3; \quad Z = 2.$$

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) THILO et SCHRODER, *Z. Phys. Chem.*, 197, 1951, p. 39.
(2) NOVOSELOVA, BREUSOV, VAGURTOVA et SIMANOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, octobre 1959, p. 1008.
(3) Natl. Bur. Std. (U. S.), Monograph. 25, sec. 3, 1964, fiche A. S. T. M. 15-741.
(4) SIMANOV, SMIRNOVA et NOVOSELOVA, *Zhur. Fiz. Khim. S. S. R.*, 29, 1955, p. 287.
(5) A. NORBERT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 705.
(6) MIL'KOVA et PORAI KOSCHITES, *Izv. Akad. Nauk. S. S. R.*, Ser. Fiz., 26, 1962, p. 368.
(7) TOROPOV et GREBENSCHIKOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 469.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire carbonate-oxyde de lithium.*
Note (*) de MM. Gérard Papin, Maurice Michaud et Roger Bouaziz, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme d'équilibre du système Li_2CO_3-Li_2O a été établi par analyse thermique différentielle. Un eutectique apparaît à 428°C avec une composition pondérale de 87 % de Li_2O. Les points de fusion du carbonate (732°C) et de l'oxyde (1432°C) sont précisés. Une petite zone de solution solide se manifeste au voisinage du carbonate.

Au cours de l'établissement des diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes ternaires oxyde-hydroxyde-carbonate alcalin [(1), (2)], nous avons été amenés à établir le binaire carbonate-oxyde de lithium. Si les deux constituants purs ont été étudiés individuellement, le système ne semble pas avoir fait l'objet de recherches.

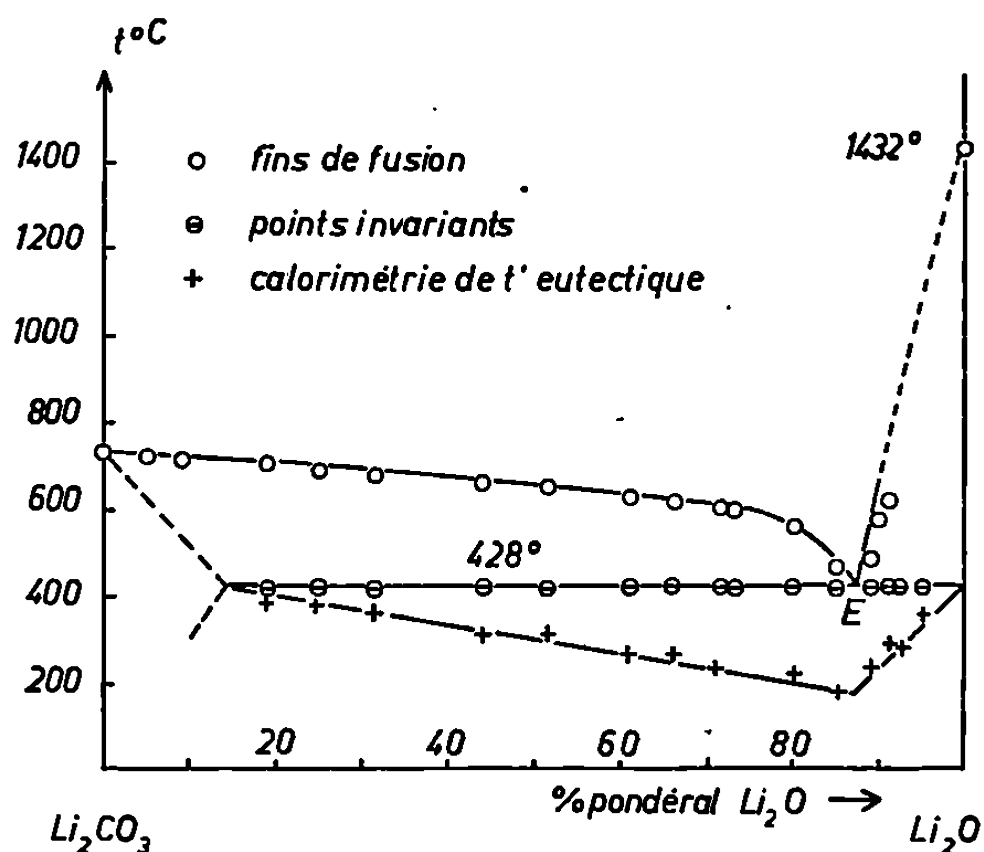
Les valeurs attribuées au point de fusion de l'oxyde sont peu nombreuses; de plus, elles s'étalent entre 1400 et 1700°C [(3) à (5)]. Le caractère agressif et la difficulté de mettre en œuvre un produit pur sont les causes de la dispersion des résultats. Le point de fusion du carbonate de lithium varie selon les auteurs de 716 à 732°C [(6) à (12)]; certains chercheurs mentionnent aussi l'existence de variétés allotropiques [(8), (11), (13)].

Ce binaire a été étudié par analyse thermique différentielle conduite à l'échauffement, les courbes de refroidissement étant également enregistrées. La nature même des produits nécessite un contrôle rigoureux de l'atmosphère afin d'éviter l'hydratation, la carbonatation et surtout la formation de peroxyde alcalin très corrosif vis-à-vis des métaux nobles (creusets et thermocouples). Le montage met en œuvre deux échantillons et un témoin (kaolin calciné ou magnésie) permettant d'enregistrer les courbes d'analyses thermiques directe et différentielle. La vitesse d'échauffement constante est de 300°C/h. La composition des différents mélanges mis en œuvre est déterminée par pesée des deux constituants : d'une part, un carbonate titrant plus de 99,5 % en poids et, d'autre part, un oxyde de même pureté préparé par dissociation thermique sous vide de l'hydroxyde (4) ou du carbonate de lithium [(14), (15)]. Les masses des échantillons sont de l'ordre de 800 mg. Le mélange est rendu homogène par broyage en mortier d'agate. Toutes ces opérations sont effectuées en boîte à gants.

L'étude du carbonate de lithium, sous une pression d'anhydride carbonique égale à une atmosphère, montre à 732 ± 2°C, lors de l'échauffement, un phénomène endothermique unique qui correspond à la fusion. Cette valeur confirme le résultat obtenu par Reshetnikoff (10). Par contre, Rode (12) et Semenov (11) n'ont pas opéré en atmosphère d'anhydride carbonique. Ils observent tous deux un effet endothermique qui se dédouble vers 723 et 728°C. Selon Rode, il s'agit de la fusion (723°) suivie d'une disso-

ciation en phase liquide. Semenov admet une décomposition partielle débutant lentement à 600°C et conduisant à une solution solide oxyde-carbonate. Le premier accident vers 712°C représenterait alors un point du solidus et le second à 725°C la traversée de la branche du liquidus. Le présent travail confirme cette hypothèse, car nous avons effectivement observé, dans le système binaire oxyde-carbonate, un domaine de solution solide limité à une composition pondérale d'environ 15 % d'oxyde de lithium.

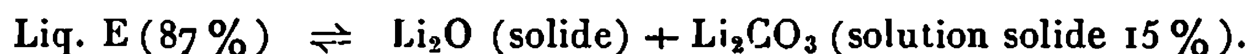
L'oxyde de lithium, préparé avant chaque mesure, fond à 1432 ± 5°C, cette valeur est voisine de celle indiquée par Brewer [15]. La cristallisation



présente un retard important de 20 à 40°C. En atmosphère inerte (azote R) privée en particulier des dernières traces d'oxygène (cuivre à 500°C), l'oxyde n'attaque ni le platine, ni les alliages de platine-rhodium. Après deux échauffements jusqu'à 1500°C, sa vaporisation sous une pression voisine d'une atmosphère reste faible, la perte de poids est inférieure à 3 %. Une importante dérive sur la courbe différentielle à partir de 1300°C, interdit une évaluation même approximative de l'enthalpie de fusion.

Le diagramme des équilibres liquide-solide est représenté sur la figure. L'horizontale d'eutexie se situe à 428°C et se manifeste pratiquement dans toute l'échelle des compositions. L'étude calorimétrique du palier d'invariance a permis de préciser la composition du liquide eutectique qui se situe à 87 % en poids d'oxyde. La branche du liquidus du carbonate montre une faible pente jusqu'au voisinage de l'eutexie; par contre, le liquidus relatif à l'oxyde s'abaisse très rapidement à partir du point de fusion du constituant pur. Les fins de fusion des mélanges riches en Li_2O sont mal définies. En effet, pour ces concentrations et ces températures élevées, la dissociation du carbonate présent devient importante et conduit à une évolution du mélange mis en œuvre, les phénomènes sont, de ce fait,

peu reproductibles. Notons que l'allure générale de ce diagramme se retrouve dans le binaire nitrate-oxyde de lithium ([16]). A la température de l'eutectique de 428°C, l'équilibre invariant qui s'établit serait donc



$$\text{Liq. E}\,(87\,\%) \rightleftharpoons Li_2O\ (\text{solide}) + Li_2CO_3\ (\text{solution solide } 15\,\%).$$

Remarquons enfin que l'accident thermique, signalé à 166°C par Semenov ([11]) pour le carbonate de lithium, n'a pas été retrouvé dans ce travail; il faut sans doute attribuer cet effet à un équilibre faisant intervenir un troisième constituant : l'hydroxyde LiOH. Quant aux phénomènes thermiques mentionnés par d'autres auteurs [([8]), ([13])] et situés aux environs de 410°C sur les courbes de refroidissement, il faut les rattacher à l'équilibre eutectique du binaire étudié. En effet, en travaillant en atmosphère d'azote sec (et non pas d'anhydride carbonique) les courbes d'échauffement et de refroidissement successives du carbonate de lithium montrent une évolution de la dissociation et, par suite, un changement de composition du produit pur de départ.

En résumé, l'étude du binaire oxyde-carbonate de lithium a permis de constater l'absence de composé intermédiaire et la présence d'un domaine de solution solide pour le carbonate. Contrairement à des résultats antérieurs, aucune variété allotropique ne se manifeste pour les deux constituants. Les points de fusion du carbonate et de l'oxyde de lithium se situent respectivement à 732 ± 2°C et 1432 ± 5°C.

(*) Séance du 28 avril 1969.

([1]) R. Bouaziz, G. Papin et A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1951,
([2]) R. Bouaziz et G. Papin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1530.
([3]) L. Brewer et J. Margrave, *U. S. Atom. En. Comm. Nat. Se. Found.*, Washington 1952, U. S. R. L., 1864, p. 2.
([4]) A. E. Van Arkel, E. A. Flood et N. F. H. Bright, *Canad. J. Chem.*, 31, 1952, p. 1009.
([5]) W. J. Kroll et A. W. Schlechten, *Metals Technol.*, 14, 1947, p. 2179.
([6]) R. Cohen-Adad, M. Michaud, J. Said et A. P. Rollet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 356.
([7]) G. J. Janz et M. R. Lorenz, *J. Chem. Eng. Data*, 9, 1964, p. 94.
([8]) A. Reisman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3558.
([9]) L. F. Volkova, *Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk.*, S. S. S. R., 7, 1958, p. 33.
([10]) H. A. Reshetnikoff et O. Perfileva, *Zh. neorg. Khim.*, 13, 1968, p. 1662.
([11]) H. H. Semenov et T. B. Zabolotski, *Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk.*, S. S. S. R., 2, 1962, p. 58.
([12]) T. V. Rode, *Dokl. Akad. Nauk.*, S. S. S. R., 91, 1953, (2), p. 313.
([13]) G. J. Janz et J. L. Perano, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 1742.
([14]) D. L. Hildenbrand, W. F. Hall et N. D. Potter, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 296.
([15]) L. Brewer et J. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 421.
([16]) R. Kohlmuller, *Thèse*, Paris, 1959, série A, n° 3368.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels*,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale II*,
Faculté des Sciences de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du monoarséniate de nickel-baryum* : $BaNi_2(AsO_4)_2$. Note (*) de MM. **Serge Eymond**, **André Durif** et Mme **Claude Martin**, transmise par M. Louis Néel.

Le monoarseniate de nickel-baryum $BaNi_2(AsO_4)_2$ est rhomboédrique avec une maille

$$a = 8,37\ \text{Å}, \qquad \alpha = 34°30$$

renfermant une seule unité moléculaire. La répartition atomique est donnée dans le groupe d'espace $R\bar{3}$. L'arrangement atomique est caractérisé par des plans d'octaèdres $[NiO_6]$ entre lesquels on trouve les atomes de baryum et les tétraèdres $[AsO_4]$.

Le monoarseniate de nickel-baryum utilisé pour cette étude a été préparé de la manière suivante : un mélange en proportions stoechiométriques de carbonate de baryum, carbonate de nickel et monoarseniate biammonique est décomposé dans un gros excès d'acide nitrique. La liqueur obtenue est évaporée à sec. Le résidu sec est alors très finement pulvérisé, calciné vingt minutes à 1 130°C et trempé.

L'étude par diffraction des rayons X du produit obtenu montre que ce composé est rhomboédrique avec une maille

$$a = 8,37 \pm 0,01\ \text{Å}, \qquad \alpha = 34,30 \pm 0°01$$

renfermant une seule unité $BaNi_2(AsO_4)_2$.

La maille hexagonale correspondante :

$$a = 4,945 \pm 0,005\ \text{Å}, \qquad c = 23,61 \pm 0,02\ \text{Å}$$

renferme trois unités moléculaires.

Le tableau I donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce composé effectué à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$. Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

Les seules extinctions observées sont celles dues aux translations rhomboédriques $(-h + k + l = 3n)$.

La détermination de la structure cristalline a été effectuée en utilisant les intensités d'un diagramme de poudre effectué à vitesse très lente sur un diffractomètre Philips-Norelco en utilisant la longueur d'onde du cuivre. L'échantillon utilisé était finement pulvérisé et dispersé dans du nujol pour éviter tout effet d'orientation.

Compte tenu des extinctions obesrvées cinq groupes d'espace sont possibles ($R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$ et $R\bar{3}m$). Nous avons choisi pour le démarrage de la structure le groupe le plus général : $R3$. Nous utiliserons par la suite la description hexagonale. Étant donné qu'il y a trois unités $BaNi_2(AsO_4)_2$ dans la maille hexagonale la totalité des cations et six oxygènes doivent

TABLEAU I.

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $BaNi_2(AsO_4)_2$.

h k l.	d_{obs}.	I_{obs}.	*h k l.*	d_{obs}.	I_{obs}.
0 0 3.....	7,87	26	0 1 11.....	1,919	15
1 0 1.....	4,21	3	0 2 7.....	1,808	19
0 1 2.....	4,03	50	1 1 9.....	1,799	7
0 0 6.....	3,94	29	2 0 8.....	–	0
1 0 4.....	3,47	2	1 0 13.....	–	0
0 1 5.....	3,17	100	2 1 1.....	–	0
1 0 7.....	2,65	67	1 2 2.....	1,604	5
0 0 9.....	2,62	49	0 2 10.....	–	0
1 1 0.....	2,47	64	0 0 15.....	1,574	5
0 1 8.....	2,43	1	0 1 14.....	1,569	12
1 1 3.....	2,36	7	2 1 4.....	1,561	2
0 2 1.....	–	0	1 1 12.....	1,540	36
2 0 2.....	2,11	7	1 2 5.....	1,531	18
1 1 6.....	2,09	15	2 0 11.....	1,516	4
1 0 10.....	–	0	2 1 7.....	1,459	13
0 2 4.....	–	0	3 0 0.....	1,428	15
0 0 12.....	1,967	29	1 2 8.....	1,419	2
2 0 5.....	1,950	21			

TABLEAU II.

h k l.	pF^2_{cal}.	pF^2_{obs}.	*h k l.*	pF^2_{cal}.	pF^2_{obs}.	*h k l.*	pF^2_{cal}.	pF^2_{obs}.
1 0 1....	0,04	0,01	1 1 6...	0,67	0,55	1 2 2...	0,48	0,39
0 1 2....	0,41	0,35	1 0 10...	0,02	0	0 2 10...	0,02	0
1 0 4....	0,01	0,02	0 2 4...	0,01	0	0 0 15...	0,55	0,78
0 1 5....	1,30	1,46	2 0 5...	0,92	0,89	0 1 14... } 2 1 4... }	0,03	0
1 0 7....	1,23	1,36	0 1 11..	0,34	0,43	1 1 12...	2,07	2,17
1 1 0....	1,82	1,90	0 2 7... } 1 1 9... }	1,03	0,82	1 2 1...	1,33	1,44
0 1 8....	0,01	0,06	2 0 8...	0,01	0	2 0 11...	0,24	0,23
1 1 3....	0,21	0,19	1 0 13...	0,02	0	2 1 7...	1,37	1,23
0 2 1....	0,03	0	2 1 1...	0,05	0	2 1 8... } 3 0 0... }	1,64	1,65
2 0 2....	0,31	0,23						

se trouver sur les axes ternaires [position 3(*a*) du groupe]. Les dix huit oxygènes restants se répartissent sur des sites 9(*b*). On place le baryum à l'origine de la maille. Les intensités calculées pour les quelques modèles stériquement compatibles avec ce type de répartition montrent qu'un seul d'entre eux est valable. Des affinements par moindres carrés effectués à partir de ce modèle convergent rapidement vers un arrangement centrosymétrique indiquant que le groupe d'espace vrai est $R\bar{3}$.

La répartition atomique obtenue dans ce groupe d'espace est alors

3 Ba	en	3 (*a*)	(0, 0, 0) + translations rhomboédriques
6 As	en	6 (*c*)	$\pm$ (0, 0, *z*) + » » ; $z = 0{,}427$
6 Ni	en	6 (*c*)	$z = 0{,}167$
6 O_I	en	6 (*c*)	$z = 0{,}355$
18 O_{II}	en	18 (*f*)	$\pm (x, y, z; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z)$ + translations ; $x = y = 0{,}328$ $(z = 0{,}113)$

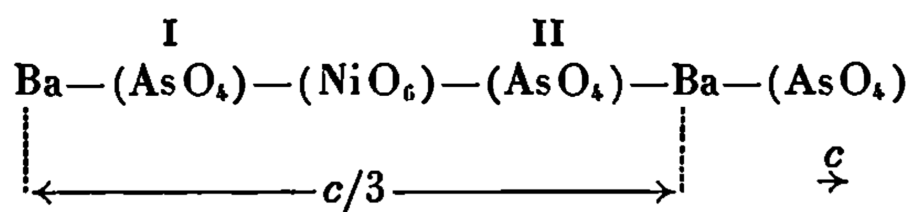
Le tableau II donne la comparaison des intensités observées et calculées pour ce modèle. Le facteur de véracité $R(pF^2)$ est alors de 0,106.

Le tableau III donne les principales distances interatomiques.

TABLEAU III.

Ba — O_I = 2,91 Å (X 6)	As — O_I = 1,72	Ni — O_{II} = 2,06 (X 3)
Ba — O_{II} = 3,12 (X 6)	As — O_{II} = 1,70 (X 3)	Ni — O_{II} = 2,09 (X 3)
O_{II} — O_{II} = 2,81 (dans un tétraèdre)		
Ni — Ni = 2,86	Ba — As = 3,62	

Cet arrangement peut se décrire comme une succession de plans de tétraèdres AsO_4 et de plans d'octaèdres NiO_6 tous perpendiculaires à l'axe ternaire et que l'on peut schématiser ainsi



Les tétraèdres (AsO_4) de type I pointent vers le bas, les tétraèdres de type II pointent vers le haut et sont décalés de $\pi/6$ par rapport aux précédents. Les tétraèdres (AsO_4) d'un même plan n'ont aucun oxygène commun, il s'agit bien d'un monoarseniate. Les tétraèdres (AsO_4) et les octaèdres (NiO_6) ont des arêtes communes.

Le voisinage d'un atome de baryum est constitué d'un premier groupe de six oxygènes approximativement à la même cote que lui et d'un deuxième groupe de six oxygènes formant un octaèdre quasi-régulier.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, CEDEX n° 166, 38-*Grenoble-Gare, Isère*.)

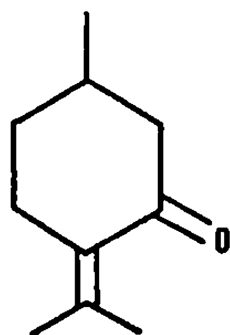
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de fixation de type 1-4 de l'énolate chloromagnésien de la* (+) *pulégone : synthèse de dicétones*-1.5. Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, MM. **Pierre Maroni** et **Freddy Ghozland**, présentée par M. Georges Champetier.

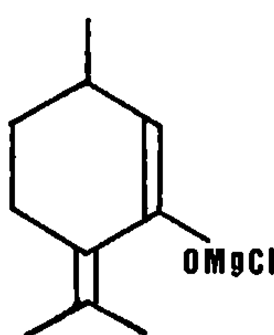
La condensation de l'énolate chloromagnésien de la (+) pulégone sur une série d'α-énones donne lieu à la formation de dicétones-1.5 dont l'étude est faite par spectrographie de résonance magnétique nucléaire et par dichroïsme circulaire.

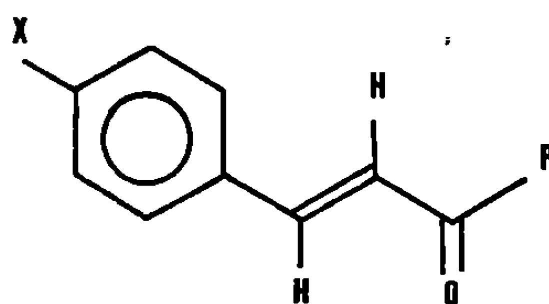
Dans le cadre d'une étude générale des énolates halogénomagnésiens, nous avons pu constater que l'énolate 2 de la (+) pulégone 1 pouvait donner lieu, dans l'éther anhydre, à deux types de réactions :

a. Une fixation sur le carbonyle de benzaldéhydes para-substitués ([1]);

b. Une addition de type 1-4 sur des cétones α-éthyléniques, notamment la benzylidène acétone 3 ($X = H$, $R = CH_3$) et une série de *trans*-chalcones *p* ou *p'* substituées 3 $\left(R = -C_6H_4-X'\right)$.







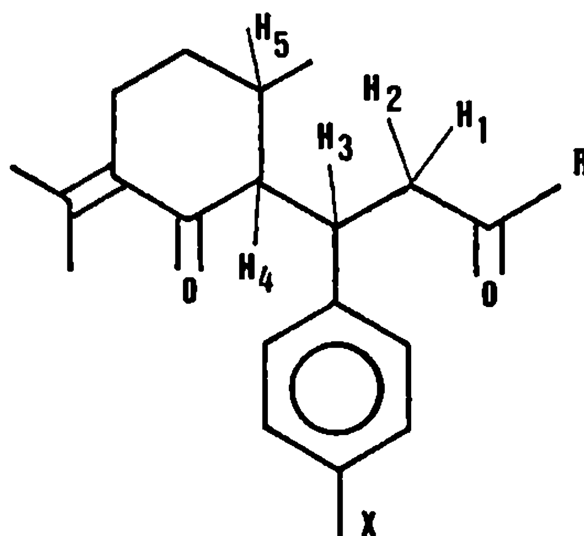
1 2 3

Nous exposons, dans la présente Note, les résultats obtenus dans ce dernier cas.

D'une manière générale, l'action des énolates chloromagnésiens de cétones sur le système conjugué $C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$ donne lieu, par



addition 1-4, à la formation de dicétones-1.5 [([2]), ([3])].



4

Avec l'énolate 2, le produit obtenu 4 comporte deux carbones asymétriques nouveaux en plus de celui que possède initialement la (+) pulégone.

On est donc en droit de s'attendre à la formation de quatre dicétones diastéréoisomères : deux de configuration érythro et deux de configuration thréo ([4]).

En fait, suivant les α-énones condensées, nous obtenons :

— soit un seul dérivé, avec la benzylidène acétone ($X = H$, $R = CH_3$), la chalcone ($X = H$, $R = C_6H_5$), ou la p-NO_2 chalcone ($X = NO_2$, $R = C_6H_5$);

— soit deux dérivés, avec la p'-Cl chalcone ($X = H$, $R = p\text{-Cl} - C_6H_4$), et les p-Cl ou p-iPr chalcone ($R = C_6H_5$ et $X = Cl$ ou $X = i$Pr).

Toutes ces dicétones ayant été séparées par chromatographie sur couche mince préparative, nous avons, pour les désigner, utilisé une nomenclature qui en découle dans les cas où il se forme deux diastéréoisomères : nous désignons par t_1 le dérivé qui a la plus faible valeur de R_F et l'autre par t_2.

Les configurations de ces dicétones, vraisemblablement toutes deux thréo, n'ont pas encore été totalement établies, mais nous avons pu les grouper en deux séries de diastéréoisomères en se servant des résultats que donnent, d'une part la R. M. N., d'autre part le dichroïsme circulaire :

— la série I comporte les trois dérivés t_1 ainsi que les dicétones formées à partir de la benzylidène acétone et de la p-NO_2 chalcone;

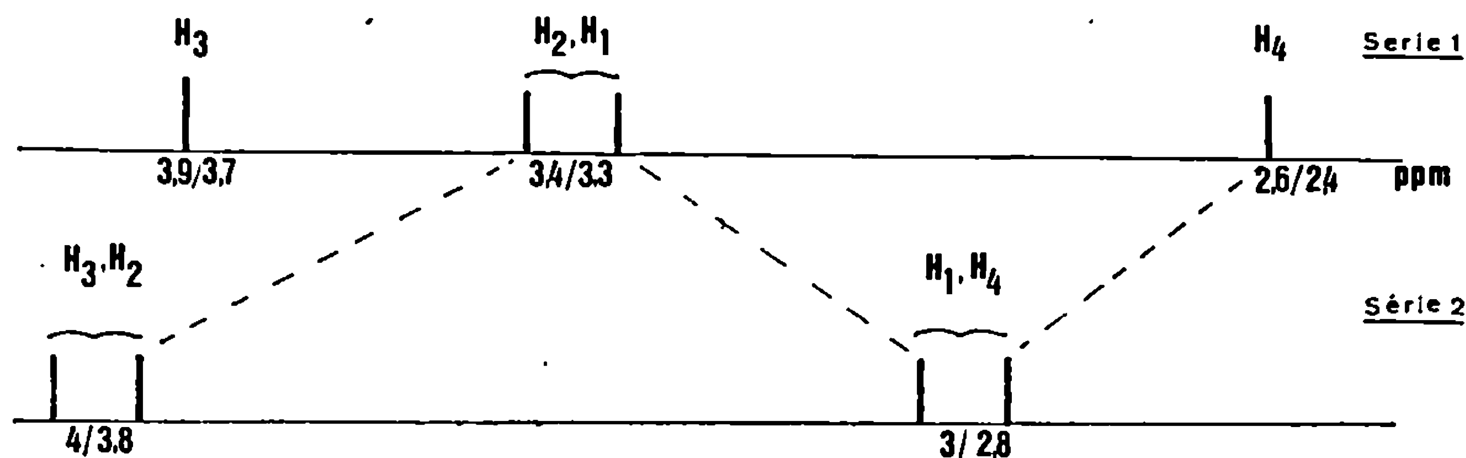
— La série II comprend les trois dérivés t_2, ainsi que la dicétone qui dérive de la chalcone.

Différenciation des deux séries. — 1° *Par résonance magnétique nucléaire* (spectres dans le benzène, sur spectromètres « Varian » A 60 et HA 100). → Elles se distinguent par la position des protons H_1, H_2, H_3 et H_4.

a. Série I : Les protons H_1 et H_2 ($\delta = 3{,}3$ à $3{,}4 \cdot 10^{-6}$) constituent la partie AB d'un système ABX dont H_3 ($\delta = 3{,}7$ à $3{,}9 \cdot 10^{-6}$) est la partie X, et pour ce dernier on observe bien les quatre signaux attendus, dédoublés par le couplage H_3H_4. Quant au proton H_4 ($\delta = 2{,}4$ à $2{,}6 \cdot 10^{-6}$) il apparaît sous forme d'un doublet de doublet correspondant aux couplages H_4H_3 et H_4H_5.

b. Série II : Ce sont, cette fois, les protons H_2 et H_3 ($\delta = 3{,}8$ à $4 \cdot 10^{-6}$) qui constituent la partie AB d'un système ABX, dont H_1 ($\delta = 2{,}8$ à $3 \cdot 10^{-6}$) est la partie X, le proton H_3 voyant, en outre, son signal dédoublé par le couplage avec H_4. Ce dernier apparaît à une fréquence sensiblement égale à celle de H_1.

Le schéma suivant donne les positions respectives de ces quatre protons dans les deux séries de dicétones :



2° *Par dichroïsme circulaire* (spectres dans l'alcool sur un dichrographe « Jouan »). — Il permet d'opérer un découpage en deux séries identiques à celles que l'on obtient par la résonance magnétique nucléaire.

TABLEAU.

	α-énones condensées.	Δε. Bande K, λ = 250 nm.	Δε. Bande R, λ = 320 mn.
Série I	Benzylidène acétone	+12	+2,07
	p-NO_2 chalcone	–	+3,00
	p-Cl chalcone	+12	+1,86
	p'-Cl chalcone	+ 7,5	+0,79
	p-*i*Pr chalcone	+12	+1,68
Série II	Chalcone	+15	—2,73
	p-Cl chalcone	+ 7,5	—1,17
	p'-Cl chalcone	+12	—2,39
	p-*i*Pr chalcone	+12,7	—1,35

Les valeurs de Δε rassemblées dans le tableau suivant montrent que, pour les deux groupes de composés, la transition $\Pi \to \Pi^*$ (bande K) est observée vers 250 nm avec un signe positif et des intensités analogues : par contre, la transition $n \to \Pi^*$ (bande R) permet une différenciation très nette.

a. Série I : Bande de signe positif entre 320 et 321 nm.

b. Série II : Bande de signe négatif entre 318 et 319 nm.

Il y a donc bien convergence des résultats obtenus par les deux techniques expérimentales.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) Y. Maroni-Barnaud, P. Maroni et F. Ghozland, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) Y. Maroni-Barnaud, L. Gorrichon-Guigon, P. Maroni et J. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2232.

(3) Y. Maroni-Barnaud, L. Gorrichon-Guigon, P. Maroni et J. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3128.

(4) En utilisant la nomenclature érythro-thréo, nous avons apparié les deux protons entre eux, puis les groupements CH_2COR et C=O, enfin le phényle avec le reste du squelette de la molécule.

(*Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique, Équipe de Recherche du C. N. R. S., Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.*)

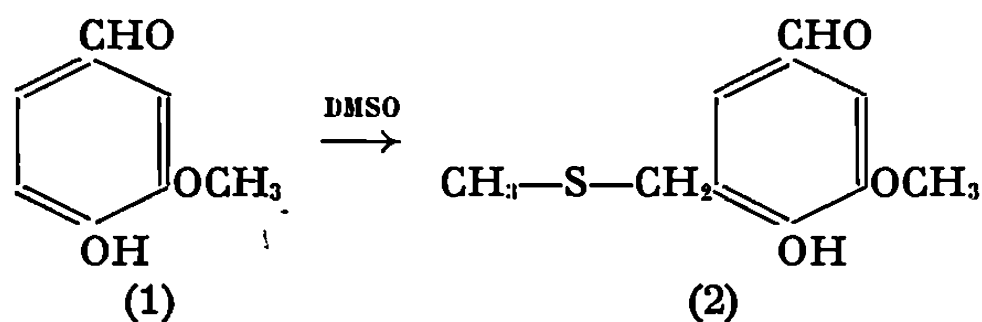
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du diméthylsulfoxyde sur des dérivés hydroxyphénoliques.* Note (*) de MM. **Jacques Doucet**, **Didier Gagnaire** et **André Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action, sur la vanilline, du diméthylsulfoxyde conduit à la formation d'un composé soufré de formule brute $C_{10}H_{12}O_3S$. L'étude de ce composé, et l'action du DMSO sur d'autres phénols permettent de conclure à la fixation d'un groupement $—CH_2SCH_3$ en position ortho du groupement phénolique d'un aldéhyde hydroxyphénolique.

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) présente, comme tous les termes de cette famille, des propriétés solvantes remarquables. Parallèlement à ces propriétés relativement bien connues, de nombreux chercheurs ont attiré l'attention sur le fait que le DMSO n'est pas un solvant inerte, mais entraîne des réactions chimiques. Au cours de travaux antérieurs [(1), (2)], nous avons étudié l'action du DMSO, en tant que solvant de certains constituants du bois, en particulier lignine et hémicellulose. Certaines anomalies dans les résultats obtenus laissent supposer une interaction chimique de ce solvant. C'est pourquoi nous avons alors abordé l'étude du comportement de composés simples hydroxyphénoliques dans le DMSO.

Résultats, interprétation. — Quel que soit le composé traité, nous avons mis en évidence, par chromatographie en phase gazeuse, dans la fraction entraînable à la vapeur d'eau, trois pics principaux, suivant les conditions décrites dans la partie expérimentale. Deux ont été identifiés et correspondent au sulfure de méthyle et disulfure de méthyle. Ces composés sont obtenus selon Agami (3) lors de la décomposition thermique du DMSO. Nous remarquons également, dès le début de l'ébullition, un abondant dégagement d'aldéhyde formique, se polymérisant sur les parois du réfrigérant à reflux. Il semble que la présence de composés phénoliques accélère notablement le processus de décomposition du DMSO.

Notre étude a porté tout d'abord sur la vaniline (1) :



Le composé obtenu (2) présente un point de fusion de 92°C. Indépendamment des résultats de l'analyse élémentaire (*cf.* partie expérimentale), les caractéristiques suivantes ont été obtenues (tableau).

Ces données permettent de conclure à la formule brute $C_{10}H_{12}O_3S$. Celle-ci comporte un groupement $—OCH_3$, un groupement $—OH$, un groupement $—C{\overset{H}{\underset{O}{\lessgtr}}}$.

Le spectre R. M. N. de ce produit permet d'en préciser la structure. Il comporte un proton déplaçable par CF_3COOH (OH phénolique), un proton aldéhydique ($\delta = 8{,}9.10^{-6}$), trois protons d'un méthyle à $\delta = 4.10^{-6}$ correspondant au groupe $—OCH_3$, puis deux et trois protons respectivement à $\delta = 3{,}7$ et 2.10^{-6} explicables par un groupe-

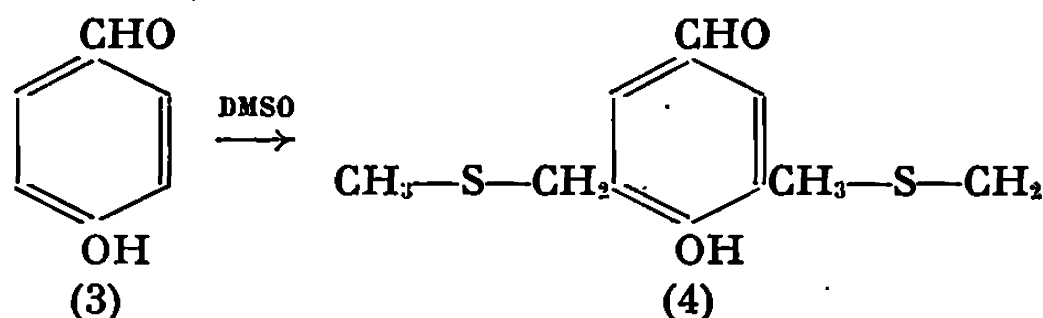
TABLEAU.

Indices.	Trouvé.	Théorique [calculé selon (2)].
Méthoxyles	14,2	14,6
Indice d'acidité	189	196
Soufre sur la dinitro-2.4-phénylhydrazine	8,0	8,2

ment $—CH_2SCH_3$. On trouve en effet dans la littérature des déplacements de 2.10^{-6} pour des protons voisins de groupe SCH_3, d'un sulfure, tandis que l'on trouve $2{,}5.10^{-6}$ pour ceux voisins d'un groupement sulfoxyde. Enfin le spectre comprend deux protons aromatiques couplés entre eux ($J = 2$ c/s, $\delta = 7{,}3$ et $7{,}5.10^{-6}$).

Dans le spectre infrarouge, assez complexe, nous pouvons détecter deux bandes d'intensité moyenne à 940 et 680 cm^{-1} caractéristiques des liaisons C—S—C, tandis qu'aucune bande n'est présente entre 1000 et 1050 cm^{-1}, où se situerait une absorption intense du groupement sulfoxyde. Ceci confirme la présence du groupement $—CH_2SCH_3$ déduit du spectre de résonance magnétique nucléaire. La réaction est donc la substitution d'un hydrogène aromatique par le groupe CH_2SCH_3. La valeur de J (2 c/s) fait plutôt penser à un couplage méta, donc une substitution en ortho de la fonction phénol.

Nous avons pu vérifier ce fait en traitant l'aldéhyde *p*-hydroxy-benzoïque (3) :



Par rapport au groupement OH phénolique, les deux positions ortho sont libres. Nous avons obtenu un composé présentant un taux de soufre de 25,8 % [théorique, calculé selon (4) : 26,4 %], ce qui correspond à la fixation de deux groupes $—CH_2SCH_3$. Par contre, l'aldéhyde syringique où les positions ortho ne sont pas libres, ne réagit pas dans ces conditions avec les DMSO.

Le mécanisme de la réaction n'est pas expliqué. La fixation du groupement $—CH_2SCH_3$ et non du radical diméthylsulfinyle, $—CH_2SOCH_3$, laisse supposer une réaction se produisant à partir des produits de décomposition du DMSO, en particulier du sulfure de méthyle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le DMSO employé anhydre, pur, est de qualité courante du commerce. Les composés étudiés sont traités en solution dans le DMSO à ébullition sous reflux pendant 3 h. La solution est alors extraite par entraînement à la vapeur d'eau, ce qui permet de récupérer une fraction entraînable, non miscible à l'eau. Celle-ci est analysée par chromatographie en phase gazeuse, sur une colonne d'une longueur de 180 cm, d'un diamètre inférieur de 5 mm, remplie de chromosorb W, AW-DMCS imprégné de 10 % en poids de silicone SE 30. La température de l'analyse est de 100°C, avec un débit de gaz vecteur (He) de 75 ml/mn.

Après cet entraînement à la vapeur, l'addition d'eau dans la proportion de 1 à 5, à la solution dans le DMSO, produit un précipité abondant. Après lavage, ce dernier, reprise de nouveau par du DMSO, subit un nouvel entraînement à la vapeur d'eau, suivi d'une nouvelle précipitation. Le produit est finalement purifié par recristallisation à partir d'une solution dans un mélange eau-éthanol de proportion 50/50. L'analyse des produits obtenus par chromatographie en couche mince, ne donne qu'une seule tache.

Vanilline. — Le traitement de 5 g de vanilline par 50 ml de DMSO conduit à l'obtention de 3,08 g de produit brut, soit un rendement de 61,2 %. Après recristallisation, nous obtenons 2,28 g d'un produit ne donnant qu'une tache par analyse chromatographique sur couche mince. Plusieurs analyses sont faites, l'une d'entre elles sur poudre de cellulose, éluée par une solution de butanol, elle-même saturée par une solution 1,5 N d'ammoniaque, présente un R_f de 0,78. Le produit obtenu a un point de fusion de 92°C.

Analyse : $C_{10}H_{12}O_3S$, calculé %, C 56,60; H 5,66; S 15,10; trouvé %, C 55,79; H 5,61; S 14,76.

Aldéhyde p-hydroxybenzoïque. — Le rendement est du même ordre de grandeur que celui du produit obtenu à partir de la vanilline. Dans les mêmes conditions de chromatographie sur couche mince, le R_f est de 0,87. Le produit obtenu a un point de fusion de 116°C.

Analyse : $C_{11}H_{14}O_2S_2$, calculé %, C 54,55; H 5,78; S 26,45; trouvé %, C 53,98; H 5,52; S 25,96.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) J. DOUCET et A. ROBERT, *Bull. A. T. I. P.*, 15, 1961, p. 455.
(2) J. DOUCET et A. ROBERT, *Papier, Carton et Cellulose*, 1965, p. 91.
(3) C. AGAMI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1021.

*(Laboratoire de Chimie
de l'École Française de Papeterie
et Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
C. N. R. S.,
38-Grenoble, Isère.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques* N-*acétylphénylhydrazones*. Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

L'absorption dans l'ultraviolet moyen des N-acétylphénylhydrazones est sensiblement identique à celle des acétylhydrazones correspondantes.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les dérivés des hydrazones N-substituées ([1]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques N-acylarylhydrazones du type (A) :



(A) Ar. (R_3) N.N : CR_1R_2

[où Ar = aryle ou groupement spectralement analogue (naphtalène, anthracène, pyridine, quinoléine, acridine, etc.); R_1, R_2 = Ar, H, alkyle, OH, NH_2, SH et les différents dérivés de ces trois auxochromes; $R_3 = R_4$.C (: X) où X = O, S, NH et les dérivés du NH].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([6]) de l'*α-acétylphénylhydrazine* et des *N-acétylphénylhydrazones* de : *hexahydrobenzaldéhyde* (92°) ([7]), *crotonaldéhyde* [74°; (*e* + *ep* ([8])] *furfuraldéhyde* [108°; (*e* + *ep*)], *thiophénaldéhyde* (136°), *cinnamaldéhyde* (150°), *naphtalènealdéhyde*-1 [115°; (*e* + *ep*)], *naphtalènealdéhyde*-2 (181°), *benzaldéhyde* (120°) et ses dérivés : *méthyl*-2-(93°), *méthyl*-3-(85°; aig. cotonneuses), *méthyl*-4-[74°; (*e* + *ep*)], *triméthyl*-2.4.6-[93°; feuillets (*e*+*ep*)] *chloro*-2-(127°), *chloro*-3-(128°), *chloro*-4-[97°, 103°; (*e* + *ep*)], *dichloro*-2.6-(138°), *hydroxy*-2-(161°), *hydroxy*-3-(221°), *hydroxy*-4-[186°, 140°; résolidification et fusion à 186°], *trihydroxy*-2.4.6-[+ 2 mol H_2O; F_{inst} 245°], *méthoxy*-2-(159°), *méthoxy*-3-[90°, 93°; (*e* + *ep*) ou (*c*)], *méthoxy*-4-[112°; feuillet (*e* + *ep*) ou (*c*)], *triméthoxy*-2.4.6-(150°), *nitro*-2-[127°; feuillets jaunâtres), *nitro*-3-(176°) et *nitro*-4-*benzaldéhyde* [170°; prismes jaune pâle].

Les substances étudiées ont été préparées suivant les méthodes habituelles ([1]); 1° par N-acétylation des phénylhydrazones et 2° par traitement de l'α-acétylphénylhydrazine avec les composés carbonylés (Rdt quantitatif). Il est à rappeler que l'α-acétylphénylhydrazine ne réagit pas, dans les conditions des méthodes habituelles, avec les cétones.

L'absorption des N-acétylphénylhydrazones étudiées, différente de celle des phénylhydrazones, est très voisine de l'absorption des acétylhydrazones correspondantes, en accord avec les relations spectrales entre les N-acylphénylhydrazones et les acylhydrazones étudiées jusqu'ici ([1]). Le (C_6H_5 | (CH_3.C O) N.N : CHAr) est, du moins dans la région spectrale étudiée, à peu près nul et le (CH_3.CO | (C_6H_5) N.N : CH.Ar) très

fort, mais le $(C_6H_5 \mid \underline{NH.N:CH.Ar})$ est bien plus important que le $(CH_3.CO \mid \underline{NH.N:CH.Ar})$. En particulier, on constate que :

1° L'α-acétylation de la phénylhydrazine se traduit par des effets spectraux sur les bandes A et B presque identiques à ceux de la N-acétylation de l'aniline (*fig.* 1). La N-amination de l'acétanilide produit, entre autres, un effet *hypochrome* important sur sa bande B (vers 1250) sans grand

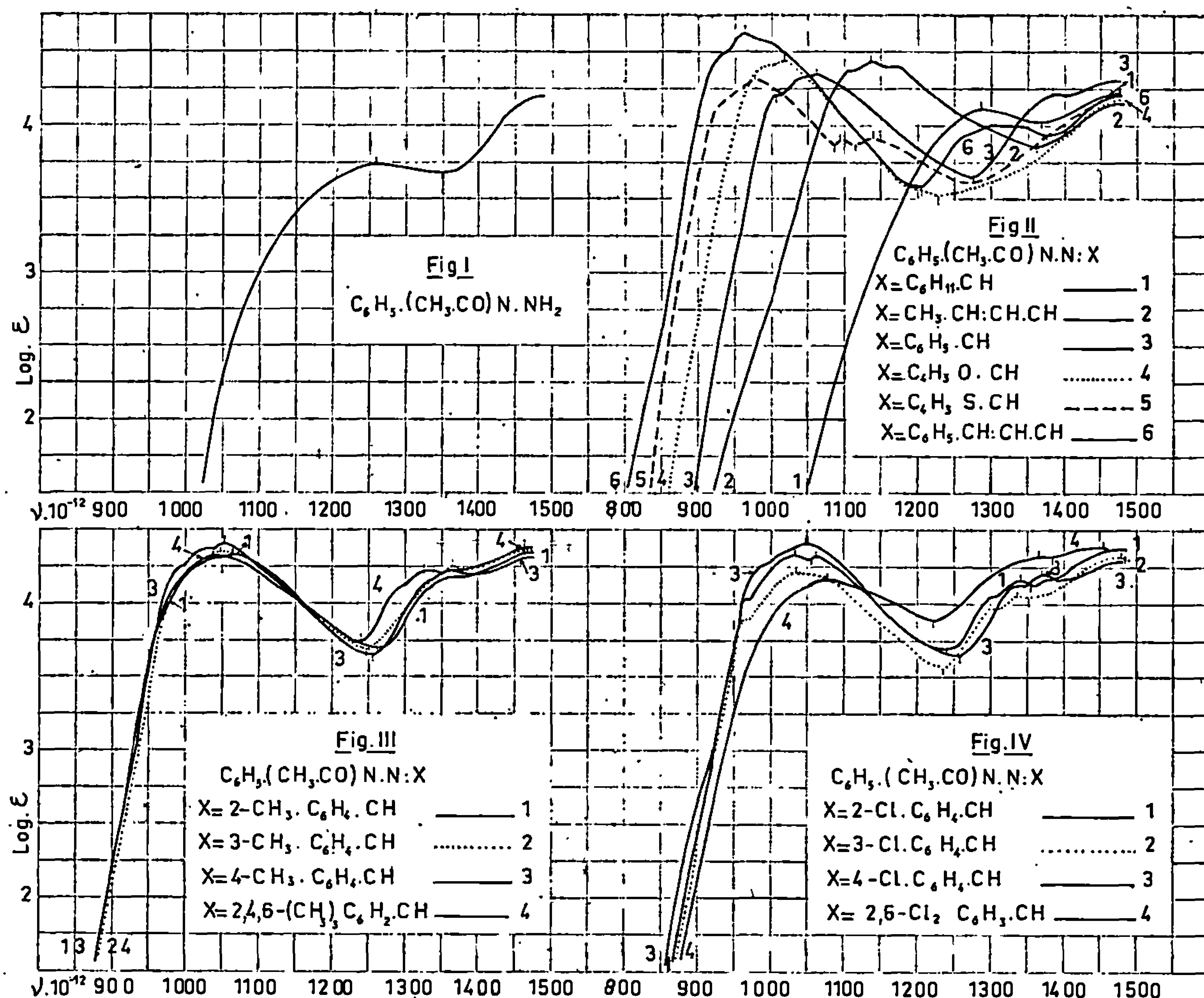


Fig. 1 à 4.

changement de la fréquence de son maximum, en accord avec l'effet spectral correspondant des N-substitutions sur les N-acyl- et N-aryl-arylamines; cet effet croît pour les substituants du même type spectral avec leur effet de conjugaison. La relation précédente permet, dans une certaine mesure, le rattachement de l'absorption des diaryl- et N-acyl-aryl-hydrazones à celle des N-aryl- et N-acyl-arylamines correspondantes.

2° La N-acétylation des phénylhydrazones produit l'annulation quasi complète de l'effet de la N-phénylation des hydrazones, surtout, comme il était à prévoir, pour les phénylhydrazones des composés carbonylés ayant une absorption non inférieure (⁰) à celle du crotonaldéhyde (*fig.* 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8). Par suite, l'étude de l'absorption des N-acétylphénylhydrazones se ramène

à celle des acétylhydrazones ou des composés spectralement équivalents (semicarbazones, etc.)

Il est à noter que les principales relations spectrales qualitatives entre les dérivés N-acétylphénylhydrazoniques des naphtaldéhydes-1 et -2 (*fig.* 8) sont, dans une certaine mesure, analogues à celles constatées pour tous les dérivés 1- et 2-substitués (substituant auxochrome ou chromophore) du

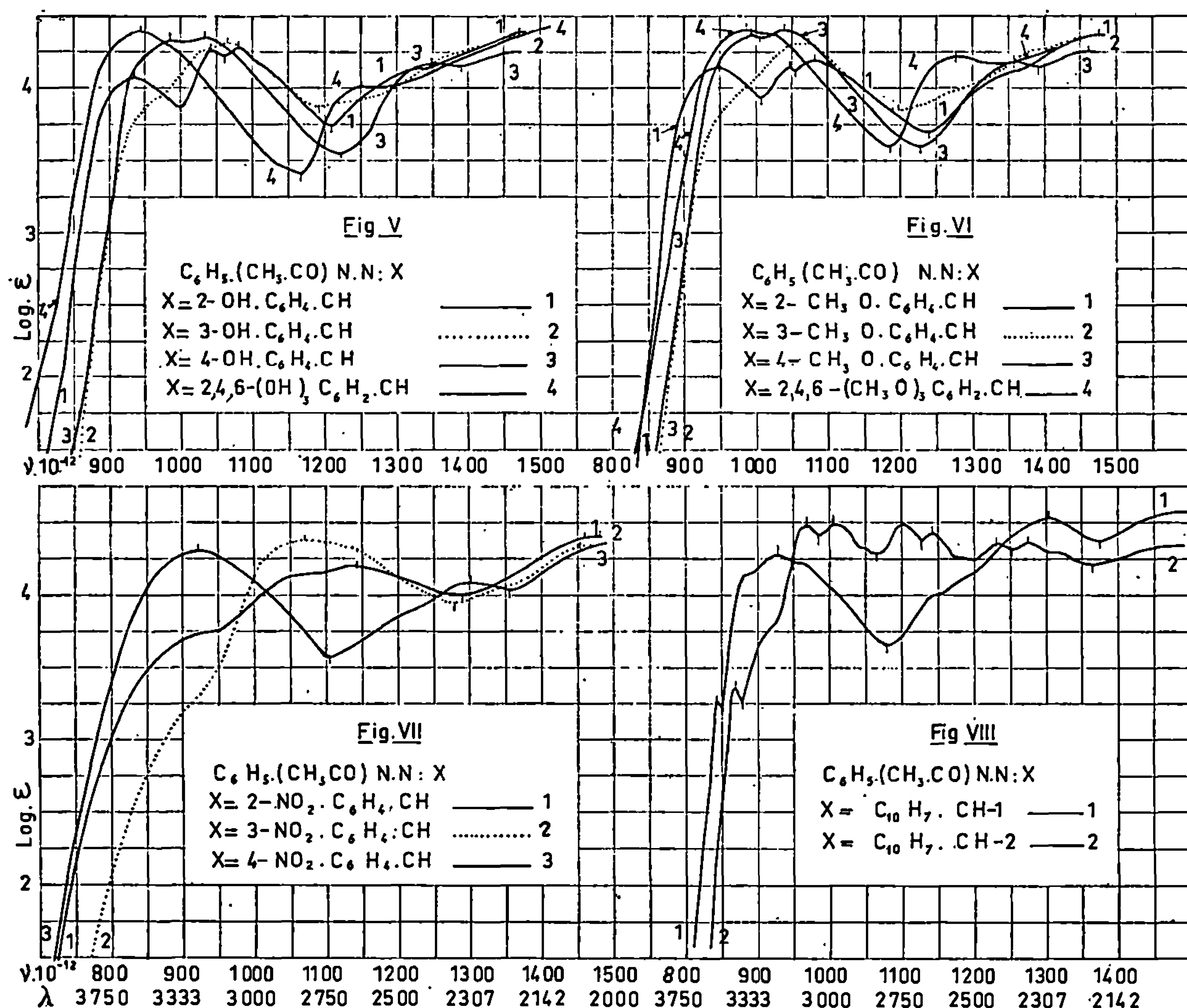


Fig. 5 à 8.

naphtalène et des composés spectralement analogues ([10]) anthracène, quinoléine ([2]), acridine, etc.). Les dérivés 2-substitués présentent dans la région au-deçà de (1200) un système de deux bandes A et B bien plus structurées, en général, que la bande principale unique A des dérivés 1-substitués isomères. De plus, l'absorption des N-acétylphénylhydrazones des naphtaldéhydes-1 et -2 est assez voisine de celle des naphtylidène-acétones isomères correspondantes, en accord avec les relations entre les effets spectraux de l'introduction en position 1 et 2 du naphtalène et des composés spectralement analogues des auxochromes ou des chromophores (CH : CH, C_6H_5, CH : CH.COR; CH : N.NH.CO.R, etc.) (effet spectral limite).

3° Les principales relations spectrales qualitatives entre les N-acétylphénylhydrazones et acétylhydrazones sont, en général, valables ([11]) pour tous les composés du type (A) étudiés (recherches inédites). Le (Ar | (R_3) N.N : CR_1R_2) est, comme le (Ar | (R_3) N.N : N.CR_1R_2) ([3]), sensiblement nul dans la région étudiée, en accord avec l'important affaiblissement du (Ar | NHAr′) ([4]) par introduction sur le NH du groupement R_3. Les mêmes relations ont été, également, constatées pour les composés hétérocycliques azotés contenant dans leur cycle le groupement R_3 [quinazolone ([5]), etc.].

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine d'extension des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 5 mai 1969.

([1]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 427, 1950, p. 690; *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1139; 225, 1947, p. 245 et 684; 267, série C, 1968, p. 253 et 979; 268, série C, 1969, p. 730.

([2]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3719 et recherches inédites.

([3]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1252 et recherches inédites.

([4]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 99 et recherches inédites.

([5]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 501 et recherches inédites.

([6]) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leur solution dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000 et N/30 000.

([7]) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Le point de fusion instantané n'est donné que s'il diffère du point de fusion lent au moins de trois degrés.

([8]) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95 % ou dans d'autres solvants indiqués [éther (*e*), éther de pétrole (*ep*), cyclohexane (*c*)] se présentent sous forme d'aiguilles ou prismes incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés connus sera donnée dans un mémoire ultérieur.

([9]) Du moins du point de vue de la longueur d'onde du front d'absorption.

([10]) Aux positions 1 et 2 du naphtalène correspondent respectivement les positions 4 et 3 (ou 2) de la quinoléine et des composés azotés analogues.

([11]) Excepté, évidemment, des modifications dissemblables des chromophores principaux.

(Laboratoire de Chimie Organique I
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

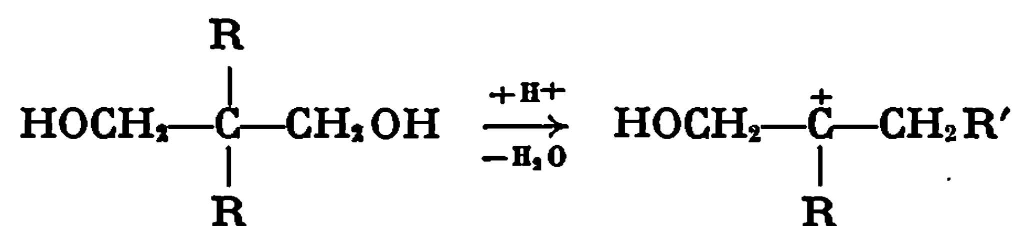
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la détermination de facteurs caractéristiques de la vitesse de migration d'un groupe entre deux carbones voisins.* Note (*) de MM. **Théophile Yvernault** et **Michel Mazet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans les propanediols-1.3 disubstitués la vitesse de migration de chaque groupe, au cours de la déshydratation acide, apparaît en première approximation comme le produit d'un facteur caractérisant le pouvoir migrant de ce groupe et d'un facteur caractérisant l'assistance de l'autre groupe à cette migration.

Depuis que Tiffeneau [1] a établi la distinction entre aptitude migratrice et capacité affinitaire pour expliquer les pourcentages de migration des groupes dans la déshydratation des α-diols, de nombreux travaux ont été effectués en vue d'évaluer les caractéristiques de migration des groupes entre deux carbones voisins, à la fois dans des α-diols et des structures néopentyliques. Les difficultés proviennent d'une part de ce que la migration dépend à la fois du groupe migrant et de son environnement, et d'autre part de ce que lorsque plusieurs groupes peuvent migrer il y a compétition entre eux. Pour une molécule déterminée, le pourcentage de migration est la résultante de ces divers éléments. La vitesse de migration d'un groupe constitue une caractéristique plus précise. Enfin, la comparaison des vitesses de migration de différents groupes dans une même structure caractérise le pouvoir migrant de ces groupes [2] (Bauer).

En ce qui concerne les β-diols disubstitués $HOCH_2—C(RR')—CH_2OH$, le seul élément de structure variable pour un groupe migrant R′ est constitué par l'autre groupe R.

La détermination de la vitesse globale [3] de déshydratation dans l'acide sulfurique 10 N (10 % de diol et 300 cm³ d'acide) et celle du pourcentage des divers produits formés permet de calculer les vitesses partielles de migration de R et R′. La migration d'un groupe aboutit à trois composés carbonylés [4] au maximum (un aldéhyde et deux cétones) par l'intermédiaire du carbocation tertiaire :



et c'est la vitesse de formation de ce carbocation qui détermine la cinétique [4]. On a montré que la migration se fait par un mécanisme synchrone.

Nous avons donc pris pour vitesse partielle de migration de R′, le produit de la vitesse globale de formation des composés (déterminée par distillation hétéroazéotropique) par la somme des pourcentages des produits formés par la migration de R′.

Le tableau I donne la vitesse partielle en heure^{-1} du premier ordre $kp\,R'm$ pour un groupe migrant R'*m* en présence d'un groupe R. (La précision est en général nettement inférieure à celle qui correspond aux trois chiffres significatifs indiqués.)

TABLEAU I.

R. \ R'*m*......	Me.	Et.	Pr.	Bu.	*i*-Pr.	Bz.	Ph.
Me............	**0,100**	**0,140**	**0,180**	**0,350**	0,039	0,107	5,69
Et............	**0,219**	**0,330**	–	**0,616**	0,080	–	6,93
Pr............	**0,270**	–	**0,565**	–	–	–	–
Bu............	**0,350**	**0,484**	–	**0,750**	–	–	–
i-Pr...........	0,741	1,52	–	–	–	–	–
Bz............	0,322	–	–	–	–	–	–
Ph............	0,057	0,070	–	–	–	–	–

R'*m* : groupe migrant. (SO_4H_2 10 N, t^o = 108-109°C, distillation azéotropique.)
Les valeurs en caractères gras sont relatives aux groupes *n*-alcoyles.

Chaque colonne de ce tableau concerne la migration d'un groupe déterminé dans des environnements différents. On constate que les rapports entre les valeurs de deux colonnes déterminées pour chaque ligne varie peu.

Le tableau II donne les valeurs de $kp\,R'm/kp$ Me et les valeurs moyennes pour chaque groupe migrant R'*m* dans des environnements E différents. La valeur moyenne caractérise l'aptitude à migrer du groupe indépendamment de son environnement E. Elle représente son pouvoir migrant, en prenant pour unité le méthyle.

TABLEAU II.

R'*m*/Me. \ E....	Me.	Et.	*n*-Pr.	*n*-Bu.	*i*-Pr.	Bz.	Ph.	Moyenne.
Et/Me.........	**1,40**	**1,50**	–	**1,38**	2,05	–	1,23	**1,42**
n-Pr/Me........	**1,80**	–	**2,09**	–	–	–	–	**1,95**
n-Bu/Me.......	**3,50**	**2,81**	–	**2,14**	–	–	–	**2,82**
i-Pr/Me........	0,39	0,37	–	–	–	–	–	0,38
Bz/Me.........	1,07	–	–	–	–	–	–	1,07
Ph/Me.........	56,9	31,6	–	–	–	–	–	44,2

En opérant de façon analogue sur les lignes, on constate qu'un groupe R a un effet sur la vitesse de migration de R' qui se traduit par un facteur variant peu avec R' comme l'indique le tableau III dans lequel le méthyle est pris comme référence.

TABLEAU III.

E(Rm)/E(Me). R'm.	Me.	Et.	*n*-Pr.	*n*-Bu.	*i*-Pr.	Bz.	Ph.	Moyenne.
Et/Me.........	**2,19**	**2,35**	–	**1,76**	2,05	–	1,21	**2,10**
n-Pr/Me........	**2,17**	–	**3,13**	–	–	–	–	**2,65**
n-Bu/Me.......	**3,50**	**3,45**	–	**2,1**	–	–	–	**3,01**
i-Pr/Me........	7,41	10,8	–	–	–	–	–	9,10
Bz*Me.........	3,2	–	–	–	–	–	–	3,2
Ph/Me.........	0,57	0,50	–	–	–	–	–	0,53

Ainsi, la vitesse de migration d'un groupe apparaît en première approximation pour tous les composés étudiés comme le produit de deux facteurs indépendants caractérisant respectivement le pouvoir migrant du groupe et l'assistance de l'autre groupe. Il peut arriver que dans ces β-diols R′ migre moins que R tout en ayant un pouvoir migrant plus élevé. C'est qu'alors son effet d'assistance est beaucoup plus élevé que celui de l'autre groupe. C'est ce qui se produit dans le cas du méthyl-éthyl-propanediol.

La classification des pouvoirs migrants ainsi obtenue ne diffère guère qualitativement de celles qui ont déjà été indiquées par ailleurs. L'interprétation de cette classification et sa comparaison avec celles qui sont relatives aux α-diols et aux structures néopentyliques feront l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) M. Tiffeneau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1931, p. 1665.
(2) P. Bauer, *Thèse*, Paris, 1968.
(3) M. Mazet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) Th. Yvernault et M. Mazet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 638.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, rue Albert-Thomas, 87-Limoges, Haute-Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'alcénoxy- et d'alcynoxy-alcoylhydrogermanes. Leur application à l'obtention d'éthers cycliques germaniés.* Note (*) de MM. **Michel Massol, Jacques Satgé** et **Jacques Barrau**, présentée par M. Henri Normant.

Les méthoxydialcoylgermanes $R_2(H)GeOMe$ synthétisés par action des méthanolates de sodium ou de lithium sur les chlorohydrures germaniés $R_2(H)GeCl$ ainsi que par déshydrocondensation entre les dihydrures R_2GeH_2 et le méthanol, conduisent par réactions de transalcoxylation avec des alcools insaturés, à des alcénoxy- ou alcynoxy- organohydrogermanes. Ces derniers subissent aisément sous effet thermique ou en présence de catalyseurs platinés, une cyclisation intramoléculaire conduisant à des hétérocycles oxygénés du germanium à cinq ou six chaînons.

Parmi les composés organogermaniques renfermant à la fois les liaisons Ge—H et Ge—O, seuls les oxydes symétriques du type $[R_nGe(H)_{3-n}]_2O$ [(1), (2), (3)], le dibutylheptoxygermane isolé par déshydrocondensation sur cuivre entre Bu_2GeH_2 et l'heptanol-1 (4) et le méthylgermyléther CH_3OGeH_3 (5) ont été jusqu'à présent décrits.

La préparation de dérivés méthoxylés à liaison Ge—H présente des difficultés liées à la grande instabilité de ces composés. Griffiths et Onyszchuk (6) signalent, dans un essai de synthèse du méthylméthoxygermane, la décomposition suivante :



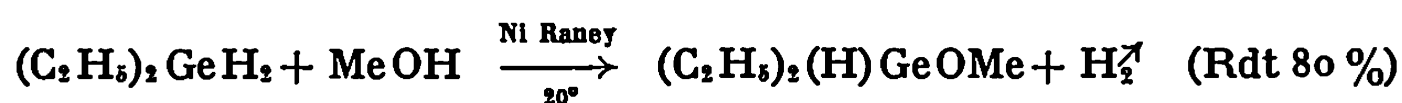
$$x\,CH_3Ge(H_2)OCH_3 \rightarrow x\,CH_3OH + (CH_3GeH)x.$$

De même, la synthèse de CH_3OGeH_3 s'accompagne d'une forte décomposition du même type (5).

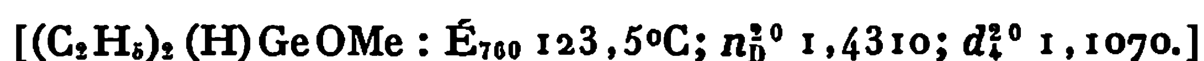
Nous avons également constaté l'instabilité des diméthoxygermanes $R(H)Ge(OMe)_2$ du triméthoxygermane $(MeO)_3GeH$, de chlorométhoxygermanes $R(H)Ge(Cl)OMe$, qui n'ont pu être isolés. Leur décomposition avec départ de méthanol offre une intéressante source de dérivés du germanium (II) que nous avons pu caractériser par addition 1-4 sur les diènes-1.3 (7).

L'action à — 40° du méthanolate de sodium ou de lithium dans le méthanol ou l'hexane sur le diéthylchlorogermane $(C_2H_5)_2(H)GeCl$ nous a permis d'isoler le diéthylméthoxygermane $(C_2H_5)_2(H)GeOMe$ avec des rendements très satisfaisants (65 à 70 %). La déshydrocondensation sur

nickel de Raney entre le diéthylgermane et le méthanol conduit plus aisément au même résultat :

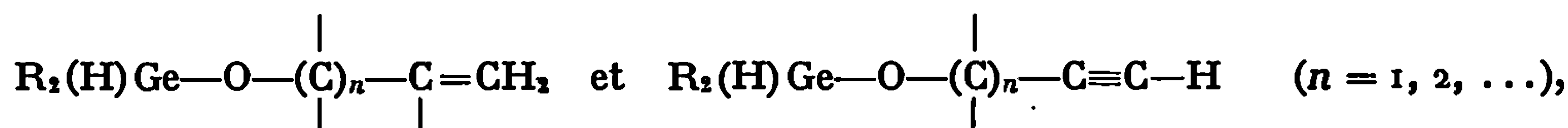


$$(C_2H_5)_2GeH_2 + MeOH \xrightarrow[20^\circ]{\text{Ni Raney}} (C_2H_5)_2(H)GeOMe + H_2 \nearrow \quad (\text{Rdt } 80\ \%)$$



$[(C_2H_5)_2(H)GeOMe$: $É_{760}$ 123,5°C; n_D^{20} 1,4310; d_4^{20} 1,1070.]

A partir du diéthylméthoxygermane (stable en l'absence d'ions MeO^-), diverses réactions de transalcoxylation ont été réalisées, notamment à partir d'alcools éthyléniques et acétyléniques, avec formation d'alcénoxy- ou alcynoxygermanium à liaison Ge—H du type



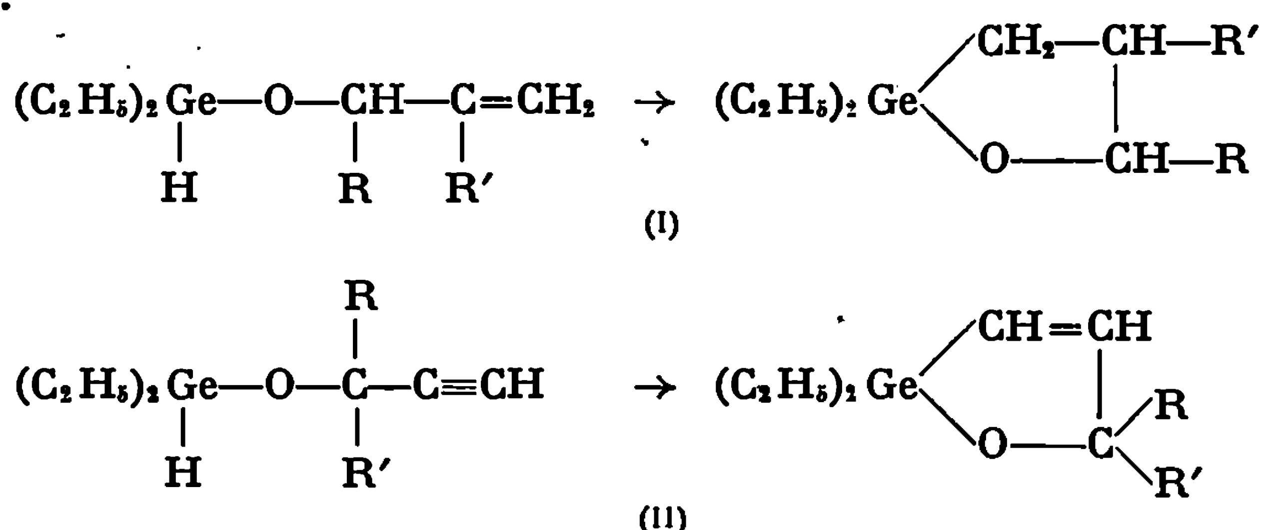
$$R_2(H)Ge{-}O{-}(C)_n{-}C{=}CH_2 \quad \text{et} \quad R_2(H)Ge{-}O{-}(C)_n{-}C{\equiv}C{-}H \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$



$$R_2(H)GeOMe + R'OH \rightarrow R_2(H)GeOR' + MeOH.$$

Les actions des alcools allylique, méthallylique, propargylique, crotylique, des (méthylvinyl)-, (méthylisopropényl)- (méthyléthynyl)- et (diméthyléthynyl)-carbinols ont été successivement envisagées.

Au cours des réactions de transalcoxylation avec les alcools éthyléniques ou acétyléniques, aucune addition de la liaison Ge—H sur l'insaturation carbone-carbone de l'alcool n'est observée concurremment à la substitution. Cependant, les alcénoxy- ou alcynoxyhydrogermanes ainsi formés subissent la cyclisation intramoléculaire avec addition du type antiMarkovnikov du groupement Ge—H sur la double ou triple liaison. Les conditions de cyclisation sont rapportées dans le tableau ci-dessous :



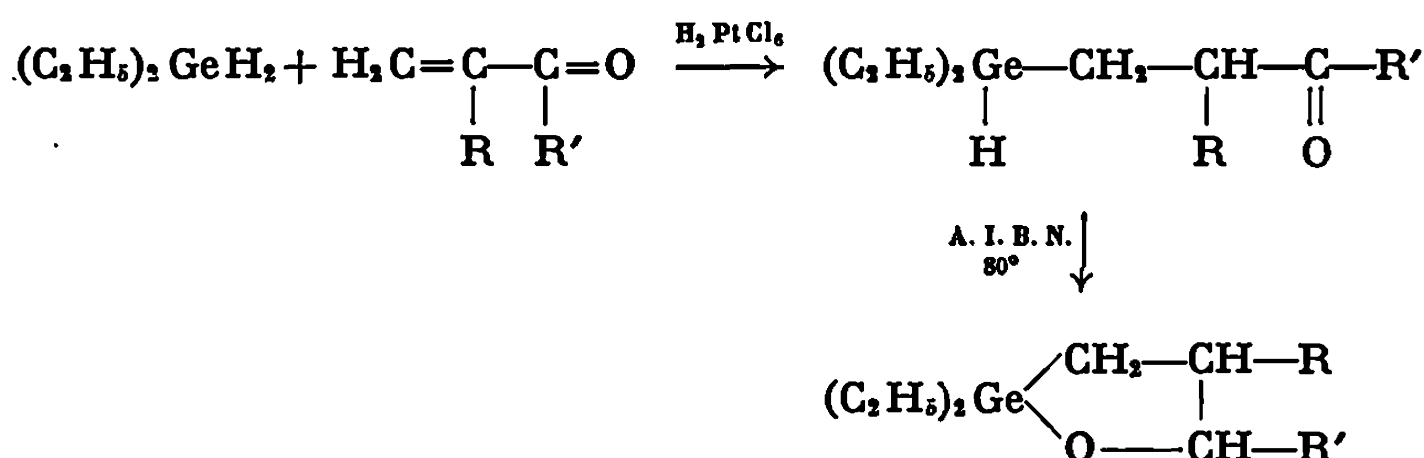
	R.	R′.	t (°C).	Durée (h).	Catalyseur.	Rdt % (*).
(I)	H	H	150	48	H_2PtCl_6	60
	H	CH_3	20	24	–	65
	CH_3	H	20	16	H_2PtCl_6	60
	CH_3	CH_3	20	30	H_2PtCl_6	70
(II)	H	CH_3	80	48	H_2PtCl_6	30
	CH_3	CH_3	20	40	–	55

(Conditions de cyclisation : t, Durée, Catalyseur.)

(*) Rendement global en produit pur calculé par rapport au diéthylméthoxyhydrogermane de départ.

La diminution du rendement observée dans certaines de ces réactions de cyclisation s'explique par la réaction concurrente d'addition intermoléculaire qui devient prépondérante dans le cas du diéthylpropargyloxygermane et conduit à des polymères. Dans le cas du diéthylcrotyloxygermane $(C_2H_5)_2(H)Ge—O—CH_2CH{=}CH—CH_3$ ni la cyclisation, ni l'addition intermoléculaire ne sont observées. Par contre, l'alcénoxyhydrure $(C_2H_5)_2(H)Ge—O(CH_2)_2CH{=}CH_2$ obtenu à partir du butène-1 ol-4 se cyclise très rapidement en un hétérocycle de type pyrannique : $(C_2H_5)_2Ge—O(CH_2)_4$ (Rdt 85 %).

La structure de tous les hétérocycles ainsi préparés a pu être confirmée après divers recoupements de synthèse :



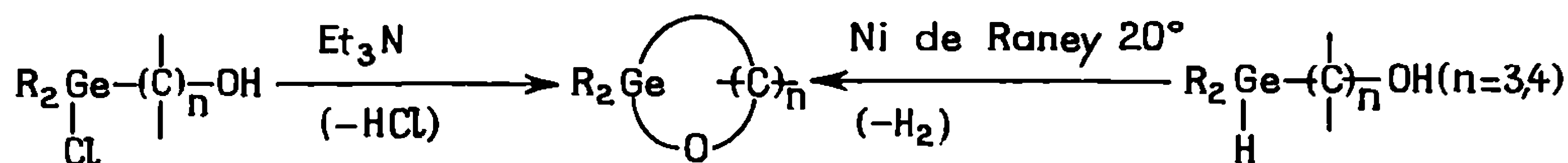
R.	R'.	Rdt. %
CH_3	H	60
H	CH_3	57
CH_3	CH_3	65 (*)

(*) Pourcentage : *cis/trans* = 50/50.

— l'addition des dialcoylgermanes R_2GeH_2 sur les composés carbonylés insaturés tels que la méthacroléine, la vinylméthylcétone, l'isopropénylméthylcétone conduit aux oxa-1 germa-2 cyclopentanes, méthyl substitués.

Ce type de réaction a déjà été observé à partir de Ph_2GeH_2 [(8), (9)].

— Ces mêmes hétérocycles ont également été obtenus à partir des chloro-alcools ou des alcools germaniés à liaison Ge—H selon :



Les déterminations de masses moléculaires par cryoscopie dans le benzène, les réactions d'ouverture de cycle ainsi que les analyses R. M. N. confirment la nature monomère de tous les éthers cycliques germaniés ainsi synthé-

tisés. Leurs constantes physiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU.

	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.
$Et_2Ge<^{CH_2-CH_2}_{O-CH_2}$	72/12	1,4799	1,1849
$Et_2Ge<^{CH_2-CH_2}_{O-CH-CH_3}$	80/15	1,4646	1,1310
$Et_2Ge<^{CH_2-CH-CH_3}_{O-CH_2}$	75/15	1,4698	1,1393
$Et_2Ge<^{CH_2-CH-CH_3}_{O-CH-CH_3}$	75/11	1,4636	1,0871
$Et_2Ge<^{CH=CH}_{O-CH-CH_3}$	72/15	1,4661	1,1302
$Et_2Ge<^{CH=CH}_{O-C(CH_3)_2}$	78/17	1,4597	1,0934
$Et_2Ge<^{CH_2-CH_2}_{O-CH_2}>CH_2$	83/16	1,4731	1,1421

(*) Séance du 14 avril 1969.

(1) M. MASSOL et J. SATGÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2737.

(2) J. SATGÉ et P. RIVIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1773.

(3) M. MASSOL, *Thèse*, Toulouse, 1967.

(4) M. LESBRE et J. SATGÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4051.

(5) G. A. GIBBON, J. T. WANG et C. H. VAN DYKE, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1989.

(6) J. E. GRIFFITHS et M. ONYSZCHUK, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 339.

(7) M. MASSOL, J. BARRAU et J. SATGÉ, Travaux non publiés.

(8) J. SATGÉ, P. RIVIÈRE et M. LESBRE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 494.

(9) J. SATGÉ et P. RIVIÈRE, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969. p. 71.

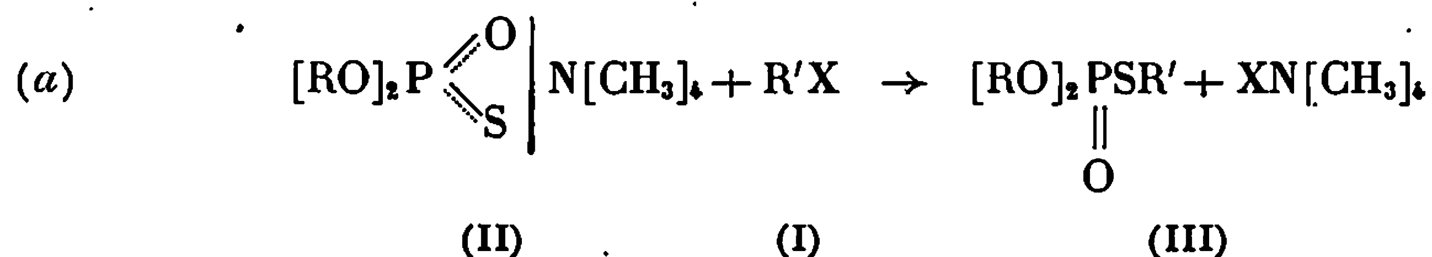
(Laboratoire des Organométalliques,
E. R. A. des Organogermanes, Faculté des Sciences,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse, Haute-Garonne.)

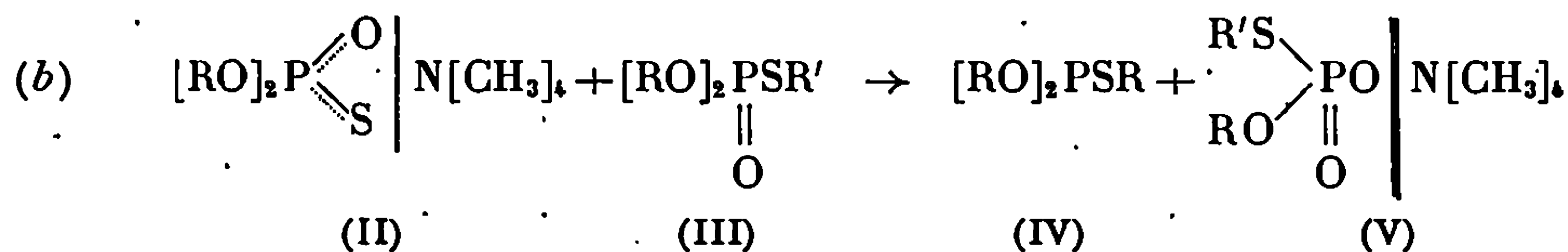
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénures d'alcoyles sur les dialcoylthiophosphates de tétraméthylammonium.* Note (*) de MM. **Nguyen Thanh Thuong, Pierre Chabrier, Nguyen Hoang Phuong** et Mlle **Marie-Jeanne Ferrere**, présentée par M. Henri Normant.

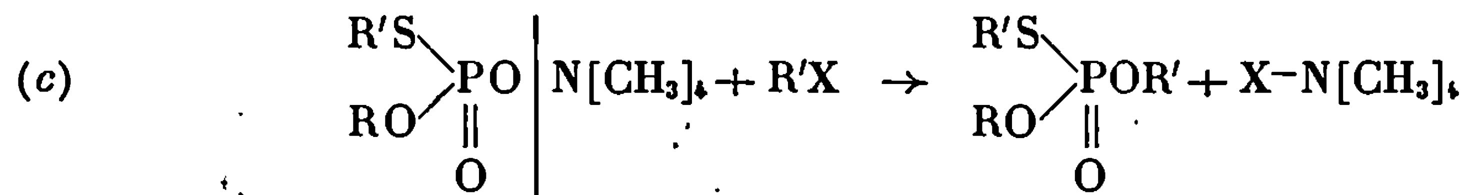
Les auteurs étudient l'action des halogénures d'alcoyles sur les dialcoylthiophosphates de tétraméthylammonium et montrent que parallèlement à la réaction normale d'alcoylation une réaction secondaire résultant de l'action du triester formé sur le sel du dialcoylthiophosphate engagé peut se développer et dans certains cas devenir prépondérante.

Si l'on fait agir en milieu non aqueux (acétonitrile, chloroforme, nitrométhane, etc.) un halogénure d'alcoyle (I) sur le sel de tétraméthylammonium d'un dérivé dialcoylé de l'acide thiophosphorique (II) la réaction débute d'abord par la formation du dérivé attendu (III) selon l'équation (*a*).

Mais ce composé (III) peut réagir à son tour sur (II) concurremment à (I) conduisant à la réaction (*b*) donnant naissance aux produits secondaires (IV) et (V) susceptibles eux aussi d'engager de nouvelles réactions telle la réaction (*c*) par exemple.







Dans cette Note, nous ne considérons pas toutes les réactions secondaires pouvant résulter de l'alcoylation des sels de la forme (II) mais seulement celles ayant pour effet de transformer le sel initial (II) en l'une des formes (III), (IV) et (V), c'est-à-dire les réactions (*a*) et (*b*).

Nous avons en effet évalué dans quelques cas les vitesses comparées de S-alcoylation (*a*) et de O-alcoylation (*c*) et estimé que les dernières beaucoup plus lentes que les premières (plus de 10 fois) peuvent être négligées en première analyse.

Il est alors possible de suivre analytiquement les deux réactions (*a*) et (*b*) en dosant d'une part S^- n'ayant pas encore réagi par une méthode iodométrique que nous avons récemment décrite ([1]) et d'autre part X^- libéré par une méthode potentiométrique classique.

A l'instant *t*, la détermination de S^- disparu indique l'état d'avancement des réactions (*a*) + (*b*), alors que le dosage de X^- libéré correspond à la réaction (*a*).

La différence (en équivalent) entre ces deux valeurs permet d'apprécier l'importance de la réaction secondaire (*b*).

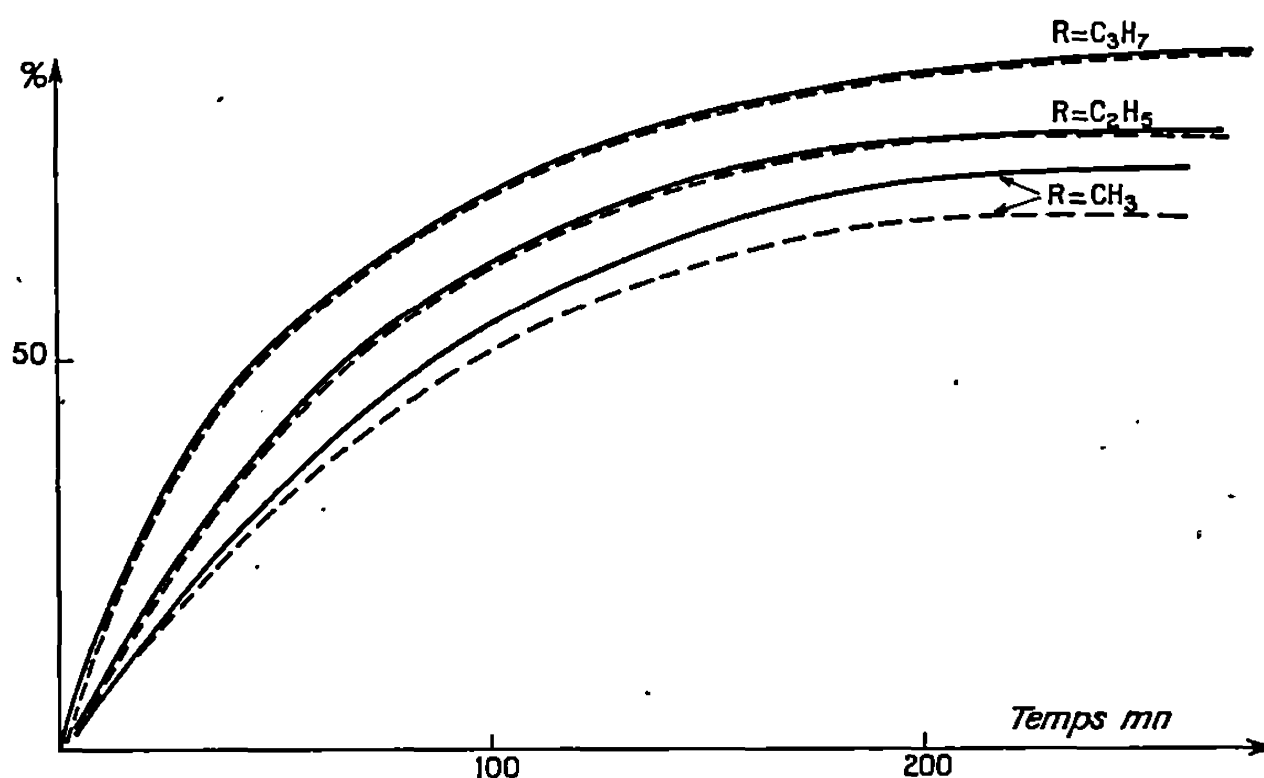


Fig. 1. — Influence de R (dans $CHCl_3$ à 64°C), $(RO)_2 P(S)(O) | N(CH_3)_4 + C_2H_5Br$.

——— courbe représentative de la disparition de S^-;
------- courbe représentative de la libération de X^-.

Nous avons étudié par cette méthode analytique l'importance relative des réactions (*a*) et (*b*) en considération de la nature de R, R′ et X et celle du milieu réactionnel.

Les courbes ci-après présentent les résultats obtenus.

Influence du radical R. — L'examen des courbes de la figure 1 montre que pour le di-*n*-propyl et diéthylthiophosphate de tétraméthylammonium, la courbe représentant le S^- disparu et celle indiquant le Br^- libéré sont pratiquement confondues. Dans les deux cas la réaction secondaire (*b*) paraît négligeable, le pouvoir alcoylant du triester formé étant faible par rapport à celui de C_2H_5Br. Par contre ces mêmes courbes sont nettement distinctes dans le cas du diméthylthiophospate de tétraméthylammonium par suite du pouvoir alcoylant plus élevé de l'ester (III).

Influence du milieu réactionnel. — L'examen des courbes de la figure 2 montre que dans l'acétonitrile la réaction secondaire (*b*) paraît négligeable, les courbes représentatives de S^- disparu et Br^- libéré se

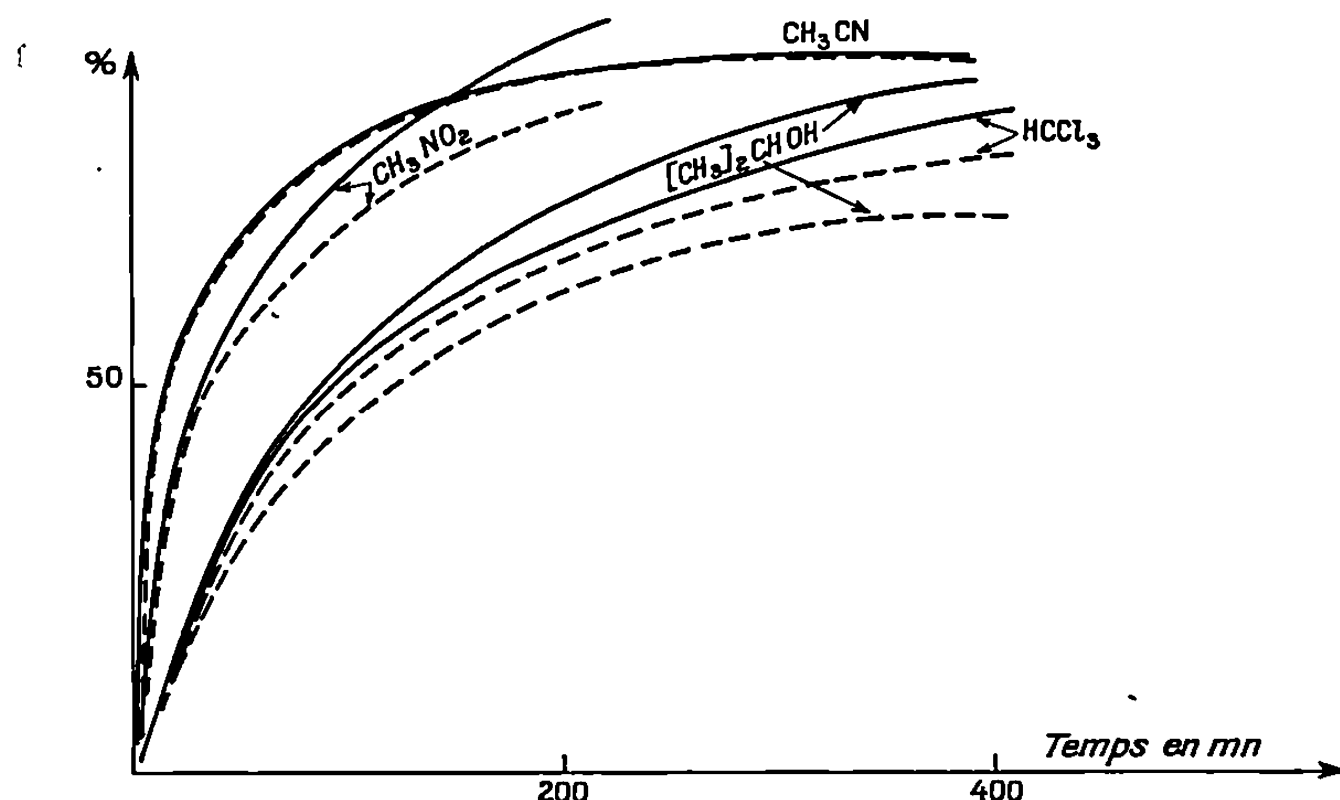


Fig. 2. — Influence du milieu réactionnel, $(CH_3O)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{O}\Big|N(CH_3)_4 + BrC_2H_5$ à 64°C.

——— courbe représentative de la disparition de S^-;
------- courbe représentative de la libération de X^-.

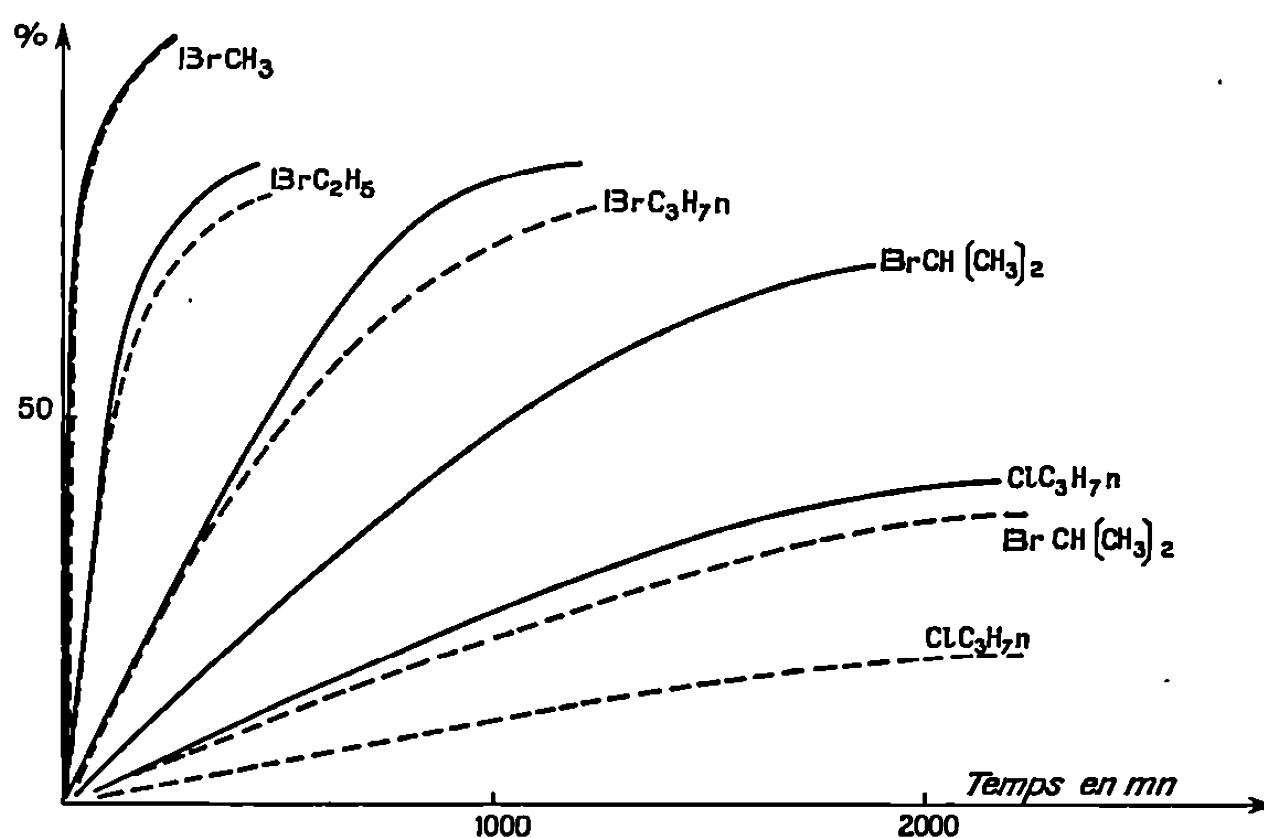


Fig. 3. — Influence des R′ et des X, $(CH_3O)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{O}\Big|N(CH_3)_4 + XR'$ à 64°C.

——— courbe représentative de la disparition de S^-;
------- courbe représentative de la libération de X^-.

confondant. Dans les autres solvants, la réaction (*b*) apparaît nettement, l'écart entre les deux déterminations analytiques (dosage de S^- et Br^-), variant selon le milieu considéré.

Nous avons déjà montré que l'acétonitrile favorise la réaction (*a*) ([2]) par rapport aux autres solvants étudiés et défavorise la réaction (*b*) ([1]).

INFLUENCE DE L'HALOGÉNURE D'ALCOYLE. — L'examen des courbes de la figure 3 montre que, d'une façon générale, la différence entre les ordonnées des courbes représentatives de S^- disparu et X^- libéré varie en sens inverse de la réactivité des halogénures d'alcoyle. En effet moins l'halogénure d'alcoyle est réactif, moins la réaction (*a*) est rapide, par contre la vitesse de la réaction (*b*) varie assez peu avec la nature de R'—(CH_3, C_2H_5, *n*-C_3H_7, *i*-C_3H_7) étant donné que le O, O-diméthyl S-alcoylphosphate (III) réagit avec (II) par la fonction méthoxy et non celle du « thio alcoyle ».

La réactivité de l'halogénure d'alcoyle choisi peut donc avoir des conséquences très importantes sur le cours des réactions (*a*) et (*b*).

Ainsi par action du chlorure de *n*-butyle sur le diméthylthiophosphate de TMA dans le chloroforme on obtient en 8 h avec un rendement de 25 % un dérivé trisubstitué essentiellement constitué par le phosphate de diméthyl-thiométhyle alors que si l'on effectue la même réaction à partir du bromure de *n*-butyle on obtient en 1 h avec un rendement de 80 % le produit attendu renfermant 20 % environ de phosphate de diméthyl-thiométhyl.

Ces considérations qui s'appliquent aussi aux sels des dialcoylthiophosphates autres que ceux de TMA et qui seront plus amplement développées dans un autre mémoire expliquent bien des déboires et jettent un doute sur la pureté de nombreux composés préparés selon la réaction (*a*) tout particulièrement ceux possédant un radical OCH_3.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) N. T. THUONG et J.-P. CHABRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) N. T. THUONG, M. LAO-COLIN et P. CHABRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 932.

(*C. N. R. S., Centre Marcel Delépine, Chimie organique du Phosphore, D. R. M. E., 45-Orléans-la-Source, Loiret.*)

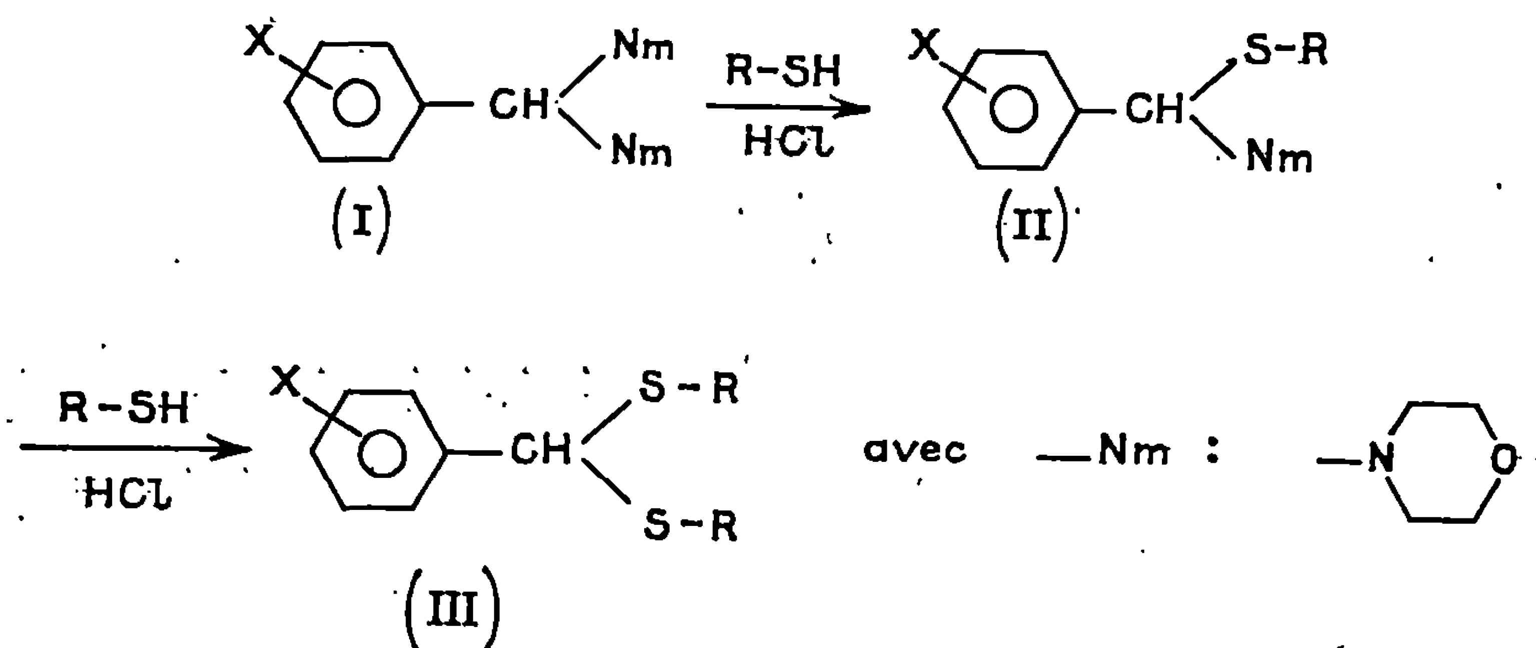
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de gem-aminothioéthers et de mercaptals par action de mercaptans sur des α, α-di (N-amino) toluènes.* Note (*) de MM. **Yves Le Floc'h**, **Auguste Brault** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

On fait réagir, en présence d'acide chlorhydrique, des mercaptans sur des α, α-di (N-amino) toluènes para-substitués. En l'absence de solvant, on peut obtenir des gem-aminothioéthers; en solution, la réaction conduit à des mercaptals.

L'utilisation des composés gem-di (N-aminés) en tant qu'aldéhydes potentiels a déjà été abordée il y a plusieurs années ([1]); l'action de différents réactifs sur ces produits a permis la mise au point de diverses synthèses de réalisation aisée [([2]) à ([7])]. Présentement, nous nous intéressons au comportement des mercaptans vis-à-vis des gem-diaminés en présence d'acide chlorhydrique anhydre.

La réaction conduit, de façon générale, à des mercaptals de type (III); mais, en particulier dans le cas de l'utilisation de thiophénols, et dans certaines conditions opératoires, on peut obtenir des composés intermédiaires : les gem-aminothioéthers (II).

L'ensemble des réactions effectuées peut être schématisé de la façon suivante :



Alors qu'en solution, la réaction conduit toujours aux mercaptals (III), les composés (II) sont obtenus en milieu hétérogène, lorsque R est un phényle ou un benzyle. Il est vraisemblable que, dans tous les cas, le produit thermodynamique soit le mercaptal, et que la réalisation de la réaction sur le gem-diaminé solide permette de limiter la réaction au produit cinétique intermédiaire que représente le gem-aminothioéther, ceci seulement pour des substituants R déterminés. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus dans l'hydrolyse des gem-diaminés en carbonyles ([8]).

Les composés de type (II), peu stables en général, n'ont été que rarement signalés [([9]), ([10])].

Le principe de la préparation des gem-amino-thioéthers est le suivant : à une quantité déterminée (M/10) de α, α-di (N-morpholino) toluène finement broyé, on ajoute, dans un réacteur muni d'une agitation mécanique, une quantité équimoléculaire de mercaptan liquide. Le réacteur étant mis dans un bain d'eau glacée, on fait barboter de l'acide chlorhydrique sec pendant une demi heure. (La technique peut être simplifiée en utilisant de l'acide sulfurique à 98 %, mais cette simplification n'est possible que pour certaines valeurs de X et de R.)

La température, en aucun cas, ne doit dépasser 40°C. Le mélange hétérogène obtenu est traité rapidement par de la soude concentrée au demi dans la glace. Le gem-aminothioéther est extrait par l'éther et recristallisé dans l'alcool.

La structure des produits de type (II) est établie à l'aide de différentes données : analyse élémentaire, dosage de la morpholine libérée par hydrolyse [ce qui donne une valeur suffisamment précise de la masse moléculaire ([11])], spectrographie R. M. N., spectrographie infrarouge.

Dans le tableau I sont rassemblés les composés (II) préparés, avec leur point de fusion. Ces composés, difficiles à conserver comme on peut le prévoir, sont actuellement étudiés au laboratoire.

TABLEAU I.

Gem-amino thioéthers (II).

X.	R.	F.(°C).
p-CH_3O	C_6H_5—	88
p-CH_3O	*p*-$ClC_6H_4CH_2$—	84
p-CH_3	C_6H_5—	72
p-CH_3	*o*-$CH_3C_6H_4$—	70
p-NO_2	C_6H_5—	88
m-NO_2	C_6H_5—	78

La synthèse des mercaptals de type (III) est plus simple à réaliser. Dans une solution chloroformique de 0,1 mole de gem-diaminé et de 0,2 moles de mercaptan, on fait barboter, pendant 1 h, sous bonne agitation, de l'acide chlorhydrique sec. La température monte généralement jusqu'à 40°C environ, puis revient à la température ambiante.

A la fin de la réaction, on chasse l'excès d'acide par un courant d'azote. Par concentrations répétées de la solution et additions successives d'éther, on peut éliminer le chlorure de morpholinium formé.

Les mercaptals solides sont recristallisés dans l'alcool.

Les mercaptals liquides, extraits comme les gem-aminothioéthers, sont distillés sous pression réduite; leur pureté est contrôlée par chromatographie en phase vapeur.

Remarquons que, par cette méthode, on parvient beaucoup plus rapidement aux mercaptals que par action directe des mercaptans sur les benzaldéhydes [([12]), ([13]), ([14])].

Cette voie d'accès aux composés (III) présente donc de l'intérêt lorsque les aldéhydes eux-mêmes sont obtenus à partir des gem-dihalogénés (ce qui est assez courant pour certains benzaldéhydes et pour les polyformylbenzènes) que l'on traite par une amine.

Les produits (III) sont rassemblés dans le tableau II, avec leur point de fusion et le rendement des préparations correspondantes.

TABLEAU II.

Mercaptals (III).

Para-x.	R.	F(°C) (ou É).	Rdt.
H	$—C_6H_5$	52 [Litt. : 52 ([11])]	89
H	p-$ClC_6H_4—$	60 [Litt. : 61 ([12])]	90
H	p-$ClC_6H_4—CH_2—$	69	94
H	o-$CO_2HC_6H_4—$	210 (déc.)	75
H	p-$CH_3C_6H_4—$	78	89
H	$—C(CH_3)_3$	49	50
H	$—CH(CH_3)—C_2H_5$	$(134/_1)$	75
H	$—(CH_2)_3—CH_3$	$(123/_1)$	80
H	$—C_2H_5$	[$104/_1$; Litt. : $150/_{24}$ ([11])]	90
$—OCH_3$	$—C_6H_5$	80	92
$—OCH_3$	p-$ClC_6H_4—$	86	89
$—OCH_3$	p-$ClC_6H_4—CH_2—$	72	92
$—OCH_3$	$—CH(CH_3)—C_2H_5$	$(120/_1)$	70
$—OCH_3$	$—(CH_2)_3—CH_3$	$(134/_1)$	80
$—OCH_3$	$—C_2H_5$	$(132/_1)$	75
$—NO_2$	$—C_6H_5$	100	50
$—NO_2$	o-$CH_3C_6H_4—$	74	50
$—NO_2$	p-$CH_3C_6H_4—$	104	50

(*) Séance du 21 avril 1969.

([1]) M. Kerfanto, *Thèses*, série B, n° 29, Rennes, 1962.
([2]) A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5465.
([3]) M. Kerfanto et D. Jegou, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2232.
([4]) A. Brault, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4443.
([5]) M. Kerfanto, P. Le Roy et J. Vène, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 232.
([6]) A. Brault, *Thèses*, série B, N° 75, Rennes, 1967.
([7]) F. Venien, A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1650.
([8]) M. Kerfanto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3545.
([9]) G.-F. Grillot et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3969.
([10]) L. Miginiac et B. Mauze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2545.
([11]) M. Kerfanto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3548.
([12]) Baumann, *Chem. Ber.*, 18, 1885, p. 883 et 19, 1886, p. 2803.
([13]) H. Hauptmann et B. Wladislaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 707.
([14]) R. F. Brookes, N.-G. Clark et coll., *J. Sci. Food. Agr.*, 9, 1958, p. 111.

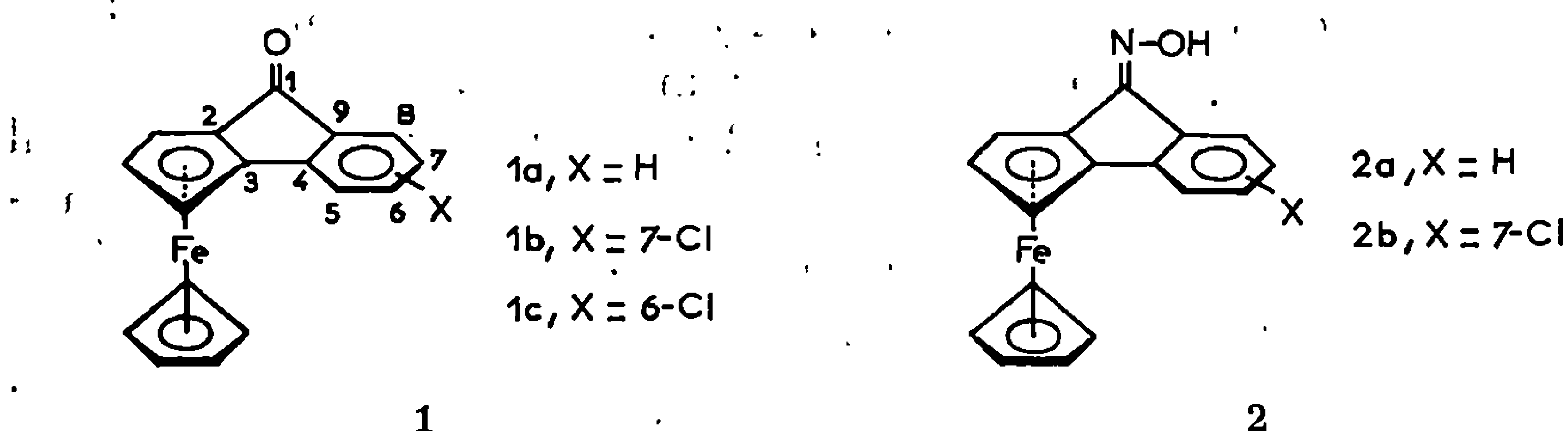
*(Service des Recherches
de l'École Nationale Supérieure
de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,*
35-*Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de la ferrocéno-2.3 indanone-1 et de ses dérivés.* Note (*) de Mlle **Maryvonne Le Plouzennec** et M. **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction des ferrocéno-2.3 indanones-1 chlorées ou non, et de leurs oximes a toujours conduit au dérivé de structure *endo*. Le ferrocéno-2.3 indanol-1 *exo* est préparé par hydrolyse de l'acétate correspondant. Les structures de ces différents produits sont établies par spectroscopie infrarouge et par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.

L'accès aux isomères *endo-exo*, au départ de la ferrocéno-2.3 cyclohexanone ou de ses dérivés [(1), (2)], est généralement limité par la stéréospécificité des réactions utilisées ou par l'instabilité des produits obtenus. On obtient principalement le dérivé de structure *endo*.

Nous avons cherché à accéder à de tels couples d'isomères *endo-exo* en utilisant les ferrocéno-2.3 indanones-1, ou leurs dérivés 1 comme matières premières :



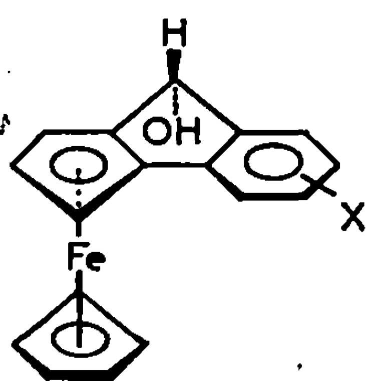
La structure des ferrocéno-2.3 indanones-1 élimine toute possibilité de déshydratation des alcools secondaires correspondants et doit permettre la préparation de dérivés *endo* ou *exo* stables.

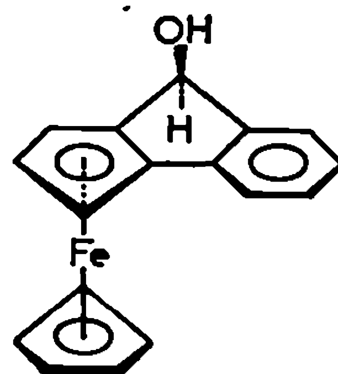
Les ferrocéno-2.3 indanones-1 substituées ou non, sont préparées selon Bublitz, Mc Even et Kleinberg (3), par cyclisation de l'acide *o*-ferrocénylbenzoïque, obtenu par condensation du sel de diazonium de l'acide anthranilique correspondant sur le ferrocène.

C'est ainsi qu'à partir des acides, anthranilique, chloro-4 anthranilique et chloro-5 anthranilique, on obtient respectivement avec de faibles rendements, la ferrocéno-2.3 indanone-1, 1 *a*, F 105°C (3) [oxime : ($C_{17}H_{13}FeNO$), F 188°C], la chloro-7 ferrocéno-2.3 indanone-1, 1 *b* ($C_{17}H_{11}ClFeO$), F 126°C [oxime : ($C_{17}H_{12}ClFeNO$), F 132°C] et la chloro-6 ferrocéno-2.3 indanone-1, 1 *c* ($C_{17}H_{11}ClFeO$), F 98°C.

La réduction de ces cétones par divers réducteurs : KBH_4, $LiAlH_4$, le sodium et l'alcool, nous a toujours fourni un seul alcool : 1 *a* conduit au ferrocéno-2.3 indanol-1, 3 *a*, F 95°C (4) (R_f 0,35, Kieselgel, élution au

benzène); 1 *b* donne le chloro-7 ferrocéno-2.3 indanol-1, 3 *b*, ($C_{17}H_{13}ClFeO$), F 133°C.



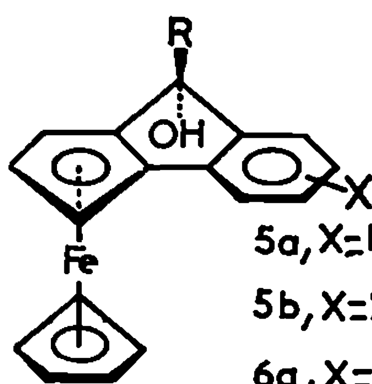


Dans les mêmes conditions, la réduction de la chloro-6 ferrocéno-2.3 indanone-1 ne produit qu'un seul alcool révélé par analyse chromatographique couche mince (R_f 0,40).

La stéréospécificité de cette réduction nous a incités à rechercher d'autres voies d'accès aux dérivés *exo*. L'alcool *endo* donne très facilement, à froid, et par action de l'anhydride acétique en milieu pyridinique, l'acétate correspondant ($C_{19}H_{19}FeO_2$), F 103°C. L'hydrolyse de cet acétate, dans un mélange acétone-eau à 80 % d'acétone, maintenu à l'ébullition, conduit à un alcool 4 *a* ($C_{17}H_{14}FeO$), F 95°C (R_f 0,25) dont les caractéristiques spectroscopiques correspondent à celles d'une structure *exo*.

La réduction par $LiAlH_4$ de l'oxime 2 *a* conduit également à un seul composé. L'amine, instable, n'a pu être isolée, mais on forme très facilement son dérivé acétaminé ($C_{19}H_{17}FeNO$), F 263°C ou son dérivé benzaminé ($C_{24}H_{19}FeNO$), F 148°C, en traitant le produit de réduction par l'anhydride acétique à froid ou par le chlorure de benzoyle à chaud. L'analyse chromatographique couche mince indique la présence d'un seul composé dans chacun des cas.

Enfin, nous avons soumis les cétones 1 *a* et 1 *b* à l'action des magnésiens : dans tous les cas étudiés, il ne s'est produit que l'alcool tertiaire *endo*.



L'action du bromure de phénylmagnésium sur les cétones 1 *a* et 1 *b* conduit respectivement au ferrocéno-2.3 phényl-1 indanol-1 5 *a* ($C_{23}H_{18}FeO$), F 135°C et au chloro-7 ferrocéno-2.3 phényl-1 indanol-1 5 *b*

($C_{23}H_{17}ClFeO$), F 125°C; celle du bromure de thiénylmagnésium sur les mêmes cétones donne respectivement le ferrocéno-2.3 thiényl-1 indanol-1 6*a* ($C_{21}H_{16}FeOS$), F 95°C et le chloro-7 ferrocéno-2.3 thiényl-1 indanol-1 6*b* ($C_{21}H_{15}ClFeOS$), F 112°C. Enfin l'iodure de méthylmagnésium réduit la cétone 1 *a* en ferrocéno-2.3 méthyl-1 indanol-1 7 *a* ($C_{18}H_{16}OFe$), F 137°C; cet alcool se déshydrate très facilement en milieu légèrement basique pour donner le ferrocéno-2.3 méthylène-1 indane ($C_{18}H_{14}Fe$), F 94°C.

Spectroscopie infrarouge. — La valeur des fréquences ν_{OH} est caractéristique de la structure *endo* ou *exo*. Trifan et Bacskai [5] et Hill et Richards [6] ont montré que, dans le cas des ferrocéno-2.3 cyclohexanols, l'isomère *endo* présente une forte bande d'absorption à 3 561 cm^{-1} alors que l'isomère *exo* absorbe à 3 610 cm^{-1}. Les résultats que nous avons obtenus pour les alcools des types 3, 4, 5, 6 et 7 sont en accord avec ces données et permettent de conclure, soit à leur structure *endo*, soit à leur structure *exo*. Les données spectroscopiques infrarouges sont rassemblées dans le tableau suivant :

Composés....	3*a*.	4*a*.	3*b*.	5*a*.	5*b*.	6*a*.	6*b*.	7*a*.
ν_{OH} (cm^{-1})....	3 569	3 608	3 570	3 569	3 569	3 570	3 571	3 568
	3 617 (ép)	–	3 615 (ép)	–	–	–	–	–

Résonance magnétique nucléaire [7]. — Les résultats de l'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire sont également en accord avec les structures proposées.

Les spectres des composés 3 *a*, 3 *b*, 5 *a*, 5 *b*, 6 *a*, 6 *b*, 7 *a* présentent un signal relatif aux protons du cycle cyclopentadiénique non substitué à $\delta = 4{,}03 \cdot 10^{-6}$ alors que pour le composé 4 *a* on observe ce signal à $\delta = 3{,}87 \cdot 10^{-6}$. Le déplacement vers les champs faibles des signaux des protons cyclopentadiéniques de 4 *a* peut s'expliquer dans l'hypothèse d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène hydroxylique et les électrons π voisinant l'atome de fer.

Enfin, l'étude de l'influence de la dilution sur le déplacement chimique de l'hydrogène hydroxylique montre que seul le signal du proton hydroxylique de 4 *a* subit un déplacement notable. Le détail de ces études sera publié ultérieurement.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) D. S. Trifan et R. Bacskai, *Tetrahedron Letters*, 13, 1961, p. 1.

(2) J. Tirouflet, R. Dabard et B. Gautheron, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1315.

(3) D. E. Bublitz, W. E. Mc Even et J. Kleinberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1845.

(4) M. Cais, A. Modiano et A. Ravev, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5607-5614.

(5) D. S. Trifan et R. Bacskai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5010.

(6) E. A. Hill et J. A. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4216.

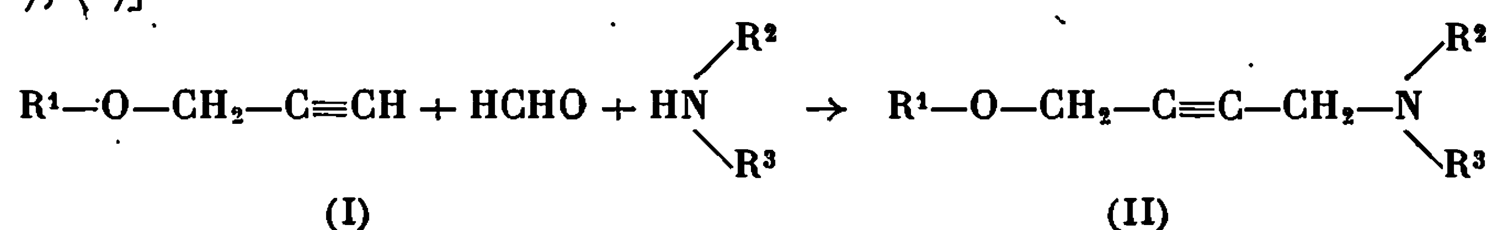
(7) Spectromètre « Varian », A-60-A, 60 MHz.

(Laboratoire de Chimie organique E,
Faculté des Sciences de Rennes,
quai Dujardin, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Mannich appliquée aux alcoxy-3-propynes.* Note (*) de MM. **René Mornet** et **Lucien Gouin**, présentée par M. Henri Normant.

Les alcoxy-3 propynes se prêtent bien à la réaction de Mannich, et les alcoxy-4 dialkylamino-1 butynes-2 sont obtenus avec de bons rendements, quel que soit le solvant employé. Une anomalie se produit lorsque l'amine secondaire utilisée est la morpholine. Les réactions secondaires peuvent être limitées en introduisant les réactifs en proportions convenables.

Les alcoxy-3 propynes (I) ont été déjà utilisés dans la synthèse d'alcoxy-4 dialkylamino-1 butynes-2 (II), par réaction de Mannich [(1), (2), (3)] :



$$R^1{-}O{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + HCHO + HN\begin{matrix}R^2\\R^3\end{matrix} \rightarrow R^1{-}O{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}N\begin{matrix}R^2\\R^3\end{matrix}$$

(I) (II)

Mais les auteurs se sont généralement limités à l'emploi des diméthyl et diéthylamines ($R^2=R^3=CH_3$ ou C_2H_5), et du trioxyméthylène comme source de formol.

Nous avons généralisé la méthode en employant diverses amines secondaires, et en variant les conditions opératoires.

Conditions expérimentales. — Les méthoxy-3 et éthoxy-3 propynes (I) ($R^1=CH_3$ ou C_2H_5), que nous avons utilisés, sont facilement accessibles à partir de l'alcool propargylique par une méthode semblable à celle décrite par M. Gaudemar et ses collaborateurs (4).

La réaction de Mannich est réalisée en utilisant 0,5 mole de dérivé acétylénique (I), 1 mole de formol et 0,55 mole d'amine secondaire environ, en présence de chlorure cuivreux (1 g), de façon à favoriser la formation du carbanion de l'acétylénique. Trois milieux réactionnels différents sont choisis :

A. Solution dioxannique (le formol est obtenu par décomposition du trioxyméthylène).

B. Solution hydrodioxannique (solution aqueuse de formol à 30 %).

C. Solution hydrodioxannique identique à B, avec addition d'autant de moles d'acide acétique que d'amine secondaire.

Dans tous les cas, les réactifs sont laissés sous agitation pendant 20 h, aux environs de 60°. Après filtration, le mélange est acidifié. Les bases sont ensuite libérées par addition de soude, puis extraites à l'éther. Les amino-éthers acétyléniques (II) sont isolés par distillation.

Résultats. — Nous avons consigné, dans le tableau suivant, les constantes des alcoxy-4 dialkylamino-1 butynes-2 (II) préparés, ainsi que les rendements obtenus suivant les milieux réactionnels. Les dosages poten-

tiométriques de ces bases nous ont permis, quand cela était possible, de tester leur pureté, qui a été confirmée dans tous les cas, par les analyses centésimales.

R^1.	$-N\begin{smallmatrix}R^2\\R^3\end{smallmatrix}$	É(°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt %. A.	B.	C.
Méthyl	diéthylamino........	79–80/9	$1{,}4500^{20}$	$0{,}876^{20}$	72	–	74
»	dipropylamino......	104–105/14	$1{,}4500^{20}$	$0{,}868^{20}$	89	–	90
»	dibutylamino.......	128–129/12	$1{,}4500^{20}$	$0{,}859^{20}$	93	96	92
»	morpholino.........	130–131/16	$1{,}4830^{17}$	$1{,}030^{17}$	41	–	73
»	pipéridino..........	109–110/12	$1{,}4810^{20}$	$0{,}951^{20}$	86	–	84
»	phényléthylamino...	158–159/10	$1{,}5482^{20}$	$1{,}009^{20}$	55	–	0
Éthyl	diéthylamino (*).....	98–99/16	$1{,}4497^{10}$	$0{,}867^{16}$	76	–	–
»	dipropylamino......	110/11	$1{,}4488^{20}$	$0{,}863^{20}$	86	69	87
»	dibutylamino.......	134/11	$1{,}4511^{20}$	$0{,}858^{20}$	80	90	–
»	morpholino.........	138–139/18	$1{,}4774^{22}$	$1{,}000^{22}$	30	–	67
»	pipéridino..........	118/11	$1{,}4770^{20}$	$0{,}930^{20}$	92	84	–
»	phényléthylamino...	169–170/14	$1{,}5410^{17}$	$0{,}997^{17}$	63	–	–

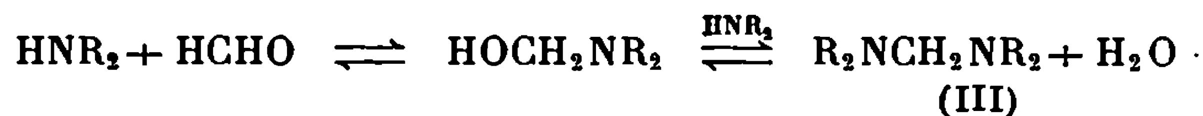
(*) Cet aminoéther acétylénique est connu [1].

Discussion. — *a*. En considérant les données de ce tableau, on constate que pour une même amine secondaire, les rendements sont comparables, quel que soit le milieu réactionnel utilisé. La morpholine constitue cependant une exception : le rendement obtenu avec cette amine, très faible par la méthode A, devient nettement meilleur par la méthode C. Cette dernière méthode est par contre inapplicable à la phényl-éthylamine, où l'on n'obtient que des goudrons.

On remarque aussi que le rendement croît approximativement avec la basicité de l'amine engagée.

b. Le choix des proportions des réactifs a été guidé par le but d'obtenir le produit désiré à l'état de pureté maximale, le rendement en produit brut s'avérant peu influencé par ces proportions :

Un trop gros excès de l'amine secondaire (avec excès de formol) conduit en effet à la formation de quantités non négligeables de dialkylaminométhanes (III), toujours difficilement éliminables :



$$HNR_2 + HCHO \rightleftharpoons HOCH_2NR_2 \overset{HNR_2}{\rightleftharpoons} \underset{(III)}{R_2NCH_2NR_2} + H_2O$$

Nous avons d'autre part constaté la présence, dans les produits de réaction, d'une impureté, qui se manifeste par une absorption infrarouge nette aux alentours de 1680 cm^{-1}. Sa proportion semble croître avec la quantité relative de l'amine secondaire utilisée. Par exemple, si l'on utilise la dibutylamine, en quantité 1,5 fois plus grande que celle de l'acétylénique, avec un léger excès de formol, la bande infrarouge à 1680 cm^{-1} devient intense, et il est alors impossible de séparer le produit secondaire par distillation. Malheureusement, dans ce cas, nous n'avons pu le détecter par analyse en C. P. V.

Dans les conditions opératoires décrites, les faibles quantités de ce ou ces produits secondaires se retrouvent dans chaque cas, dans les têtes de distillation.

Il semble que la cause de la formation de cette impureté soit une réaction de condensation entre l'amine secondaire et le dérivé acétylénique, comparable à celle observée avec le phénylacétylène (5).

Réactions des alcoxy-4 dialkylamino-1 butynes-2 (II). — Les amino-éthers acétyléniques (II) sont des produits stables à la distillation et peu réactifs. L'étude de leurs réactions est rendue difficile, par la difficulté de séparation des produits formés.

Cependant, certaines transformations ont été tentées :

L'hydratation de la triple liaison est difficile; elle s'accompagne de la décomposition partielle des produits.

L'isomérisation de la triple liaison par les agents basiques requiert des conditions sévères. Un essai avec le tertiobutylate de potassium dans le diméthysulfoxyde comme solvant, ne donne qu'une réaction partielle et non univoque.

Enfin, l'action des magnésiens aliphatiques, dans les solvants éthérés courants, permet de mettre en évidence la formation d'allènes, caractérisés par leur absorption infrarouge à 1950 cm^{-1}.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) I. Marszak, M. Diament et J. P. Guermont, *Mem. Ser. Chim. État*, 35, 1950, p. 67.
(2) J. P. Guermont, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 386.
(3) J. P. Guermont, *Mem. Ser. Chim. État*, 40, 1955, p. 167.
(4) R. Couffignal, M. Gaudemar et P. Perriot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3910.
(5) J. D. Rose et R. A. Gale, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 792.

(*Collège Scientifique Universitaire,*
Équipe de Recherches du C. N. R. S.,
5, rue Valentin-Haüy,
49-Angers, Maine-et-Loire.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation syn-anti d'imines substituées optiquement actives.* Note (*) de MM. **Enrique Meléndez, Rafael Pérez Ossorio** et **Victor Sánchez Del Olmo**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des spectres infrarouge et R. M. N. de certaines imines optiquement actives du type C_6H_5—CH (R)—N=C (R')—C_6H_5, montre que la mutarotation qu'elles présentent à l'état pur et en solution est due à une isomérisation syn-anti.

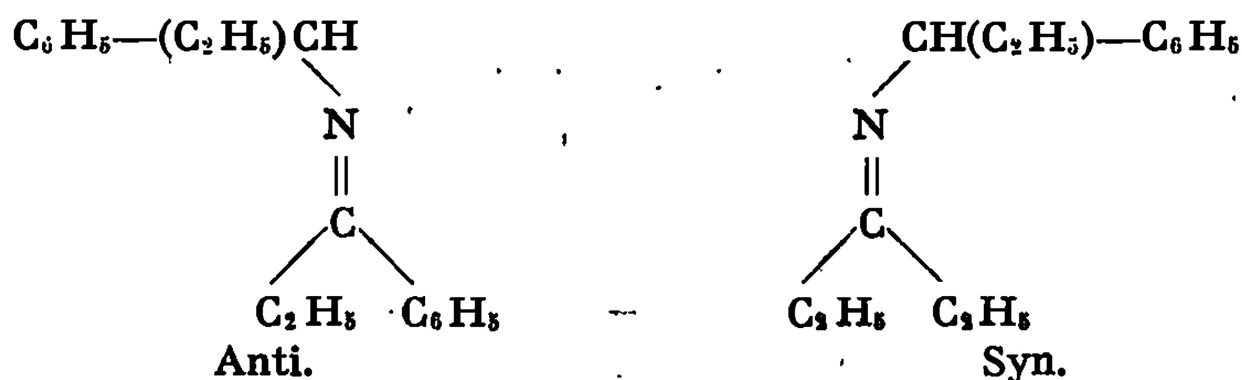
Dans une série de travaux consacrés aux imines optiquement actives de formule générale $C_6H_5-CH(R)-N=C(R')-C_6H_5$, [([1]), ([2])], nous avons décrit le phénomène de mutarotation que certaines de ces imines présentent à l'état pur et en solution. Ainsi l'imine $C_6H_5-CH(C_2H_5)-N=C(C_2H_5)-C_6H_5$, fraîchement distillée et à l'état pur, a un pouvoir rotatoire d'environ $+ 45^o$. (Il varie légèrement selon la pureté optique de l'amine de départ et les conditions expérimentales de distillation.) Ce pouvoir rotatoire diminue avec le temps, devient nul, et, en changeant de signe, croit en valeur absolue, pour atteindre une valeur stable de — 15°,5 au bout de 70 h. Le phénomène se reproduit après chaque redistillation de l'imine. Si nous considérons deux solutions de l'imine dans le même solvant, l'une préparée avec de l'imine fraîchement distillée, et l'autre avec de l'imine qui a déjà subi la mutarotation à l'état pur, nous observons au polarimètre des variations de sens opposé pour les deux solutions fraîchement préparées; au bout d'un certain temps, qui dépend de la nature du solvant, les deux solutions ont le même pouvoir rotatoire. Nous avons montré ([1]) que ces phénomènes ne peuvent pas être dus à une prototropie qui conduirait au produit racémique, ni à une isomérisation imine-énamine facilement décelable par spectrographie infrarouge. Une troisième hypothèse avancée alors et selon laquelle la mutarotation serait due à une isomérisation syn-anti, a pu être vérifiée par une étude approfondie des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire des imines les plus significatives.

L'imine citée plus haut, par exemple, présente en infrarouge une forte absorption vers 1635 cm^{-1}, due à la vibration de tension C=N. Cette absorption peut, dans de bonnes conditions expérimentales, être résolue en deux bandes à 1647 et 1629 cm^{-1}. L'intensité relative de ces deux bandes varie avec le temps, à partir des premières mesures effectuées immédiatement après distillation du produit. On constate une augmentation de l'intensité d'absorption à 1629 cm^{-1} aux dépens de celle à 1647 cm^{-1}.

L'étude par R. M. N. a porté sur l'absorption due au proton placé sur le carbone optiquement actif. Ce proton apparaît sous forme de deux triplets, indépendants, centrés à $\tau = 5{,}42$ et $5{,}75 . 10^{-6}$ (état liquide pur, TMS référence interne). L'intensité relative de ces deux signaux varie aussi dans

les 70 h qui suivent la distillation du produit pur : augmentation de l'intensité du signal à $\tau = 5{,}42 . 10^{-6}$ par rapport au signal à $\tau = 5{,}75 . 10^{-6}$.

Une étude spectrographique systématique sur une vingtaine d'imines du même type [3], nous a permis d'attribuer l'absorption à 1629 cm^{-1} et le signal à $\tau = 5{,}42 . 10^{-1}$ à la forme anti de l'imine et l'absorption à 1647 cm^{-1} et le signal à $\tau = 5{,}75 . 10^{-6}$ à la forme syn :



Les mesures d'intensité effectuées sur les courbes intégrées des spectres R. M. N. de l'imine décrite, ont montré qu'au temps 0 (immédiatement après distillation) il existe 46 % de forme anti et 54 % de forme syn, tandis que le mélange en équilibre final (70 h plus tard) comporte 65 % de forme anti et 35 % de forme syn.

Nous avons pu mettre en évidence un parallélisme analogue entre les variations des pouvoirs rotatoires, spectres infrarouges, et spectres de résonance magnétique nucléaire, dans les autres imines dont nous avions observé préalablement le phénomène de mutarotation. Dans quelques cas, il a été possible de déceler la présence d'isomères de rotation de chacune des formes syn et anti, dans des proportions qui varient également avec le temps. Il semble donc vérifié que la mutarotation des imines étudiées est due principalement à une isomérisation syn-anti, à laquelle peuvent se superposer des changements conformationels.

L'interprétation théorique de ces résultats complétés fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) R. Pérez Ossorio et V. Sánchez del Olmo, *An. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 56 B, 1960, p. 921; 58 B, 1962, p. 415, 705, 713; 60 B, 1964, p. 17, 27.

(2) R. Pérez Ossorio et V. Sánchez del Olmo, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 737.

(3) E. Melèndez, R. Pérez Ossorio et V. Sanchez del Olmo, *An. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.* (sous presse).

(*Departamento de Quimica Organica,*
Facultad de Ciencias,
Madrid-3, Espagne.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution de la spectrométrie hertzienne à l'étude de la déshydratation d'une zéolithe synthétique.* Note (*) de MM. **Alain Chapoton**, **Bernard Vandorpe** et **Jean-Marie Wacrenier** (1), présentée par M. Louis de Broglie.

Les mesures — spectrométrie hertzienne et analyse enthalpique différentielle (A. E. D.) — montrent l'existence d'un processus de réhydratation à la surface d'une zéolithe synthétique 5 A. Une étude diélectrique systématique permet de mettre en évidence des interactions différentes au niveau des surfaces avant et après réhydratation.

Au cours de la dessiccation d'une zéolithe synthétique 4 A, nous avions observé un phénomène expliqué par une réhydratation partielle de la surface (2). Nous montrons ici l'existence d'un phénomène analogue sur une zéolithe 5 A obtenue à partir du produit 4 A par échange de 75 % des cations Na par des Ca. Les échantillons utilisés ont une granulométrie comprise entre 0,5 et 1 mm.

Une étude préalable par A. E. D. a permis de déterminer la gamme de température à laquelle se produit le processus de réhydratation en vue de la préparation des échantillons destinés à l'étude diélectrique. La courbe obtenue (*fig.* 1, graphe *c*) montre un effet endothermique dû à la désorption de l'eau qui s'étale de 25 à 320°C et présente deux pics A et B situés respectivement à 160 et 210°C. On peut l'interpréter comme la superposition d'un effet endothermique unique et d'un effet exothermique centré vers 180°C (point D du graphe). Ce dernier peut être expliqué, comme dans le cas de la zéolithe 4 A (2), par la réhydratation partielle de la surface (3).

Pour l'étude diélectrique, les échantillons initialement saturés d'eau, sont desséchés pendant 8 h sous courant d'azote sec à température constante. Sept échantillons correspondant à sept températures de dessiccation (25, 90, 140, 170, 230, 260 et 320°C) ont été préparés pour couvrir la gamme de température 25-320°C déterminée par l'A. E. D.

La figure 2 montre les spectres relevés à 25°C (partie imaginaire ε'' de la permittivité en fonction de la fréquence) pour les échantillons desséchés à 25, 90, 140, 170 et 320°C. Les mécanismes responsables de chacun des domaines observés ont été décrits par ailleurs (4). En fonction

du traitement thermique de la zéolithe, ces spectres présentent deux aspects importants mis en évidence par les variations correspondantes :

— de la fréquence critique du domaine II (*fig.* 1, courbe *a*), mécanisme de polarisation interfaciale au niveau des alvéoles élémentaires, dont la valeur est liée au degré d'hydratation du produit [4];

— de l'amplitude du domaine III (*fig.* 1, courbe *b*), caractéristique de l'eau fixée à la surface [4].

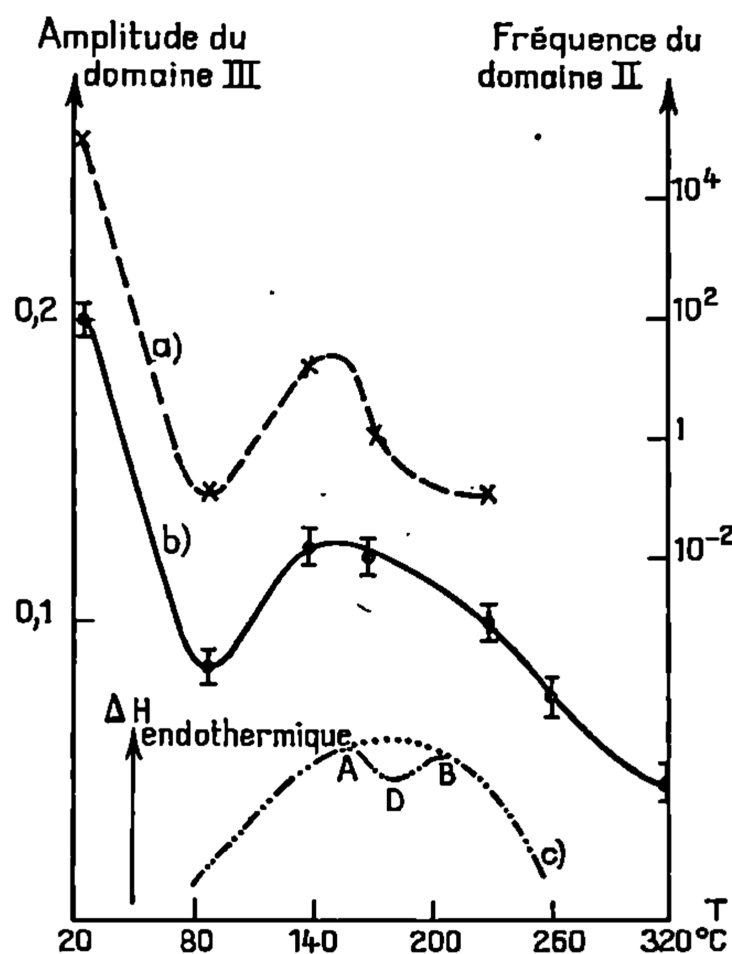


Fig. 1.

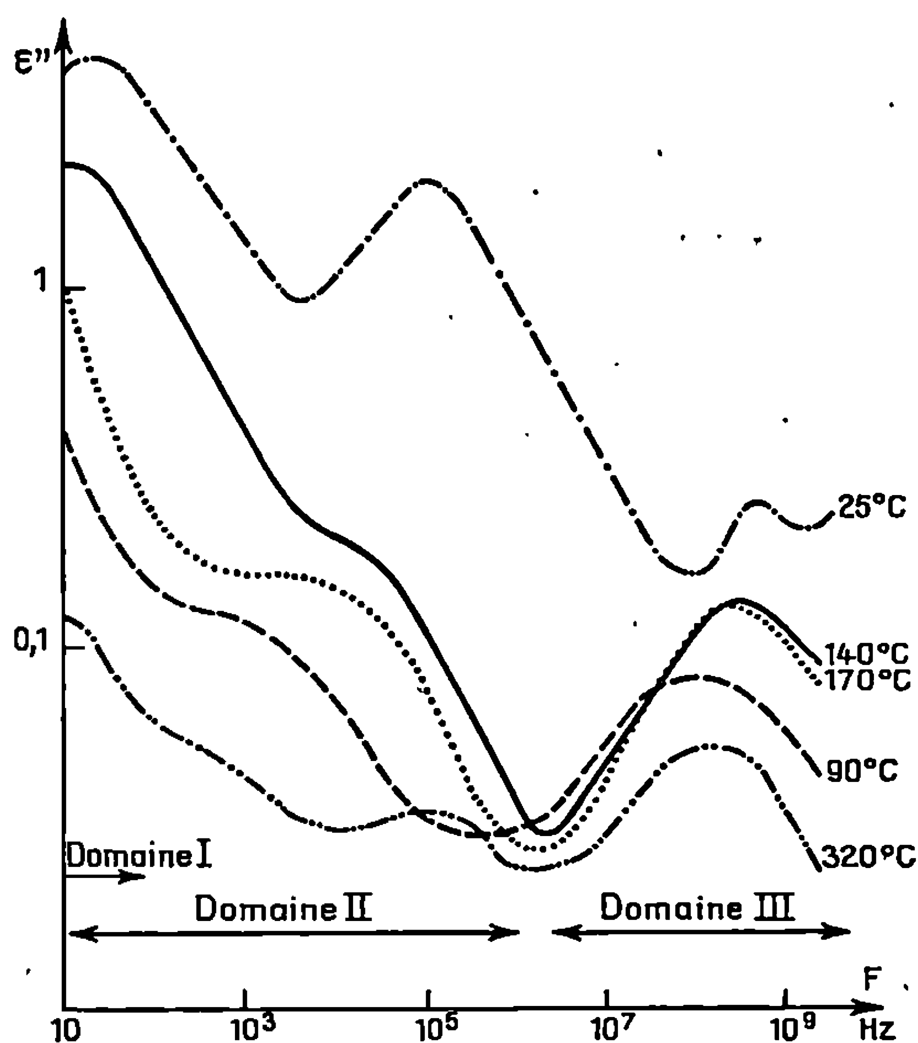


Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de la fréquence critique du domaine II (courbe *a*) et de l'amplitude du domaine III (courbe *b*) en fonction de la température de dessiccation. Analyse enthalpique différentielle (courbe *c*).

Fig. 2. — Variation de ε'' en fonction de la fréquence à 25°C pour différents échantillons.

Aux températures inférieures à 90°C, les graphes *a* et *b* indiquent une déshydratation. Ils passent par un maximum vers 155°C. L'hypothèse précédemment avancée à propos du produit 4 A — réhydratation partielle de la surface au cours de la dessiccation — reste valable. Elle permet d'expliquer la variation des courbes *a* et *b* entre 90 et 155°C. La migration de l'eau interne vers la surface, en augmentant la conductivité au niveau des alvéoles translate la fréquence critique du domaine II vers les hautes fréquences. En augmentant le nombre des hydroxyles superficiels, par réhydratation des sites antérieurement déshydratés, elle fait croître l'amplitude du domaine III.

Remarquons toutefois que le processus de réhydratation de la zéolithe 5 A se produit à température plus basse que pour la zéolithe 4 A.

La nature différente des cations dans ces deux types de zéolithe est probablement à l'origine de cette translation de température. Des mesures sont actuellement en cours en vue de vérifier cette corrélation.

Le décalage de température observé pour le maximum de l'effet entre la spectrométrie hertzienne (155°C) et l'A. E. D. (180°C), résulte des conditions expérimentales différentes pour la dessiccation : statiques dans un cas, dynamiques dans l'autre.

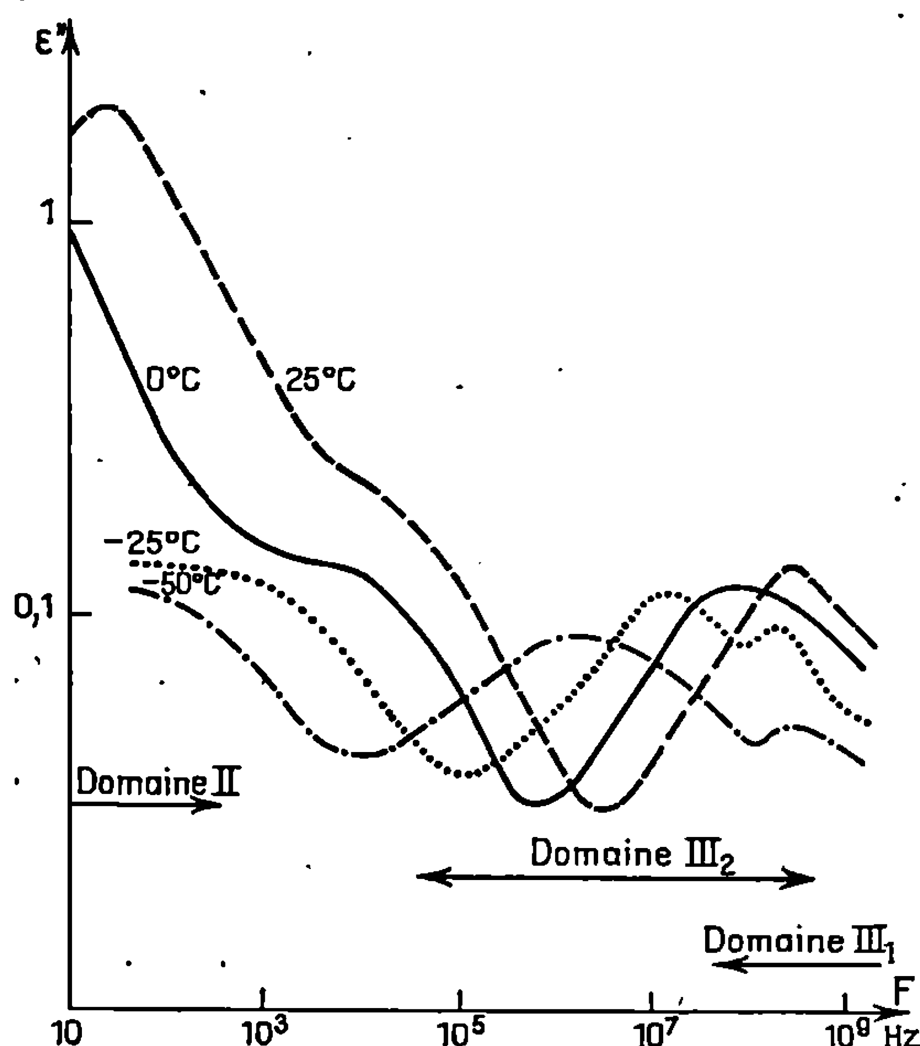


Fig. 3.

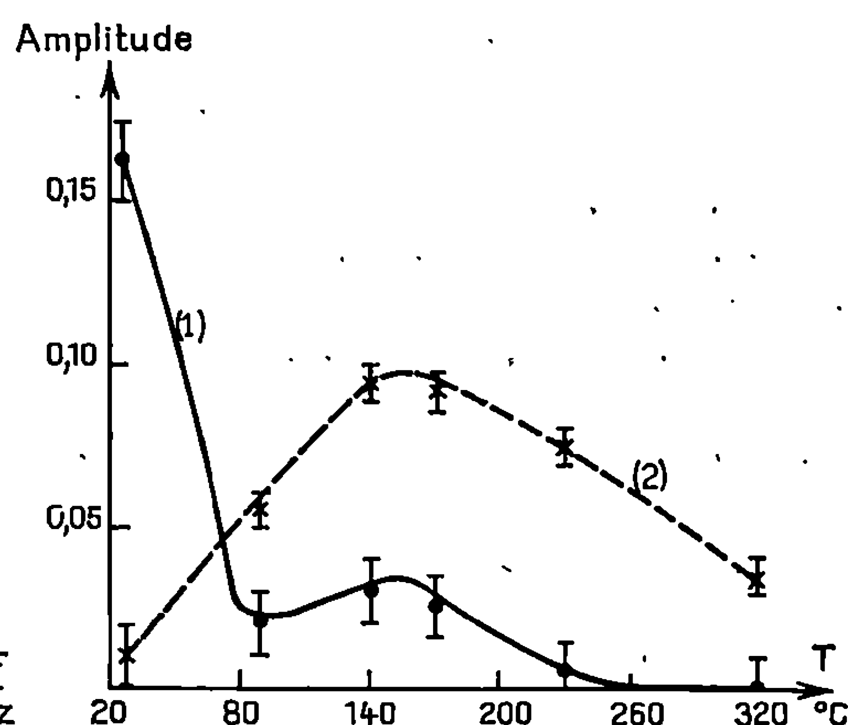


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de ε″
en fonction de la fréquence à différentes températures pour un même échantillon.

Fig. 4. — Variations des amplitudes
des domaines III_1 (courbe 1) et III_2 (courbe 2).

Afin de préciser le processus de réhydratation, une étude diélectrique systématique du mécanisme III a été effectuée sur les échantillons desséchés à 25, 90, 140, 170, 230 et 320°C. Sur la figure 3, sont rassemblés les spectres hertziens relevés à 25, 0, — 25 et — 50°C de l'échantillon préalablement desséché à 140°C. Ces spectres montrent la décomposition du domaine III en deux domaines élémentaires, l'un III_1 d'énergie d'activation voisine de 0,1 eV, l'autre III_2 d'énergie d'activation égale à 0,4 eV. Les courbes 1 et 2 de la figure 4 donnent un ordre de grandeur des variations des amplitudes respectives de ces deux domaines en fonction de la température de dessiccation de l'échantillon. Pour des températures inférieures à 70°C, le domaine III_1 est prépondérant; il caractérise l'eau d'hydratation. Pour les températures plus élevées, c'est le domaine III_2 qui devient

prépondérant. Il passe par un maximum au voisinage de 155°C (maximum de la réhydratation), décroît ensuite et subsiste seul au-delà de 230°C; il caractérise l'eau de réhydratation. Les domaines III_1 et III_2 de la zéolithe 5 A correspondraient aux domaines III et IV de la zéolithe 4 A [2]. Des expériences sont en cours pour le montrer.

Le rapport 1/4 entre les valeurs des énergies d'activation des mécanismes III_1 et III_2 montre des interactions surface-eau très différentes au cours de la réhydratation. Il a été signalé à propos d'un gel mixte silice alumine, que l'eau se fixait à la surface soit sur des sites de Lewis, soit sur des sites protoniques [5]. Ces deux types de sites pourraient être à l'origine des deux mécanismes observés. Des mesures complémentaires sont encore nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 24 mars 1969.

(1) Avec la collaboration de M. J.-C. Gerber.

(2) A. Chapoton, B. Vandorpe et J.-M. Wacrenier, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 1317.

(3) D. Barthomeuf, M. Perrin et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1966, p. 605-609.

(4) J.-M. Wacrenier, J. Fontaine, A. Chapoton et A. Lebrun, *Rev. gén. Élect.*, 76, n° 4, 1967, p. 719-725.

(5) D. Barthomeuf, M. Perrin et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4154.

(*Laboratoire de Spectrométrie des Solides*
et
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le calcul des intensités des raies fondamentales Raman et des fonctions thermodynamiques du sous-sulfure de carbone.* Note (*) de M. **Alpha O. Diallo**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dérivées des polarisabilités des liaisons C—S et C—C par rapport à leurs élongations lors des vibrations fondamentales de type de symétrie Σ_g^+ ont été calculées pour la molécule de C_3S_2. On a utilisé le modèle semi-empirique de liaison chimique faisant intervenir la fonction Δ (méthode de Lippincott-Stutman) et l'on a comparé les résultats aux valeurs expérimentales obtenues pour d'autres molécules. Les fonctions thermodynamiques ont également été déterminées à partir des constantes moléculaires obtenues par spectroscopie infrarouge et Raman.

Intensités des raies Raman de C_3S_2. — Dans l'expression analytique des composantes des polarisabilités moléculaires calculées en utilisant le modèle semi-empirique de liaison chimique faisant intervenir la fonction Δ par la méthode de Lippincott et Stütman [1], seules les composantes parallèles des polarisabilités des liaisons sont fonction de la distance interatomique R. L'objet de la première partie de cette Note est donc d'examiner si l'utilisation de la méthode rend bien compte des fortes intensités des raies fondamentales ν_1 et ν_2 de la molécule de C_3S_2, telles que les ont observées Smith et Leroi [2]. Pour cela les valeurs de $\partial\alpha/\partial r_{C-S}$ et $\partial\alpha/\partial r_{C-C}$, les dérivées des polarisabilités des liaisons C—S et C—C par rapport à leurs élongations lors des vibrations fondamentales ont été calculées pour les modes normaux de type de symétrie Σ_g^+.

Il est bien connu que l'intensité d'une raie dans l'effet Raman est proportionnelle à $(\partial\alpha/\partial Q_k)^2$, où Q_k est une coordonnée normale qui définit un mode normal de vibration de type Σ_g^+. Or la valeur de $\partial\alpha/\partial Q_k$, mesurée expérimentalement peut être exprimée par

$$\frac{\partial\alpha}{\partial S_t}=\sum_k\left[(L_{kt})^{-1}\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right],$$

où $(L_{kt})^{-1}$ sont les éléments de la matrice L^{-1} de la transformation $Q=L^{-1}S$ et S la matrice des coordonnées symétriques.

Dans le cas de C_3S_2, on a [3] :

$$S_1^{\Sigma_g^+}=2^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_{C-S}+\Delta' r_{C-S}) \qquad \text{et} \qquad S_2^{\Sigma_g^+}=2^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_{C-C}+\Delta' r_{C-C}),$$

d'où l'on tire

$$\frac{\partial\alpha}{\partial r_{C-S}}=2^{-\frac{1}{2}}\frac{\partial\alpha}{\partial S_1} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial\alpha}{\partial r_{C-C}}=2^{-\frac{1}{2}}\frac{\partial\alpha}{\partial S_2}.$$

En tenant compte du fait que l'expression de la composante parallèle de la polarisabilité d'une liaison peut se mettre sous la forme analytique [1] :

$$\alpha_{\parallel}=4n\frac{A_{12}}{a_0}\left[\frac{R^2}{4}+\frac{1}{2C_{R_{12}}^2}\right]^2,$$

on détermine facilement la dérivée $\partial\alpha_{\parallel}/\partial R$ pour cette liaison [4].

Dans cette formule n est l'indice de liaison, a_0 le rayon de l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène, A l'électronégativité réduite de l'atome considéré et R la distance interatomique. Le calcul des différents termes inconnus peut se faire aisément par la méthode indiquée à la référence [1] à partir des valeurs suivantes : $A_c = 0,846$ et $A_s = 0,688$.

La polarisabilité moléculaire moyenne d'une molécule diatomique étant donnée par $\alpha_M = 1/3\ (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$, on peut donc déterminer la quantité $(1/3)(\partial\alpha_{\parallel}/\partial R)$ pour les liaisons dans C_3S_2, en utilisant les distances interatomiques $C-S = 1,56$ Å et $C-C = 1,28$ Å [3]. On obtient ainsi les dérivées des polarisabilités des liaisons C—S et C—C par rapport aux élongations de ces liaisons lors des vibrations fondamentales symétriques, qui sont : 3,649 et 2,235 ($\times 10^{-16}$ cm^2) respectivement, ainsi que les valeurs correspondantes de $\partial\alpha/\partial S_1 = 5,159$ et $\partial\alpha/\partial S_2 = 3,160 (\times 10^{-8}$ cm^2).

En utilisant d'autre part les constantes de force suivantes [3] : $f_{C-S} = 7,769$, $f_{C-C} = 10,238$, $f_{C-S, C-C} = 0,362$ et $f_{C-C, C-C} = 1,054$ (mdyne/Å) on trouve pour les coefficients $(L_{11})^{-1}$, $(L_{12})^{-1}$, $(L_{21})^{-1}$ et $(L_{22})^{-1}$ les valeurs de 1,485, —1,857, 5,452 et 6,358 ($\times 10^{-12}$) respectivement.

Les résultats peuvent donc être confrontés avec l'expérience. Les données relatives au spectre Raman du groupe thiocarbonyle sont peu abondantes. Par contre, les résultats concernant la liaison C—C peuvent être comparés avec les valeurs obtenues pour d'autres molécules. Les valeurs expérimentales des dérivées des polarisabilités des liaisons C—C, par rapport aux élongations de ces liaisons, lors d'une vibration active en Raman dans l'éthane, le benzène, l'éthylène et l'acétylène sont 1,37, 1,54, 1,89 et 2,94($\times 10^{-16}$ cm^2) respectivement [5]. Le résultat obtenu dans la présente étude s'insère bien dans cette série de valeurs conformément aux vues de Lippincott et Stutman.

Grandeurs thermodynamiques de C_3S_2. — Les fonctions thermodynamiques ont été déterminées par les méthodes statistiques usuelles [6]. Les constantes moléculaires utilisées sont celles que nous avons indiquées dans un précédent travail [3].

Les valeurs numériques calculées, exprimées en calories par degré et par mole pour la molécule considérée comme un gaz parfait sous une pression d'une atmosphère, sont indiquées dans le tableau.

Tableau.

T (°K).	$\frac{H^\circ - E_0^\circ}{T}$.	C_p°.	S°.	$-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}$.
273,16	12,435	17,071	67,247	54,931
298,16	12,682	17,472	68,651	55,967
400	14,195	19,699	74,106	59,936
500	15,423	20,980	78,602	63,179
600	16,540	22,072	82,550	66,010
700	17,370	22,992	86,114	68,744
800	18,049	23,469	89,157	71,063
900	18,662	24,019	91,796	73,194
1000	19,402	24,643	94,732	75,330

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) E. R. LIPPINCOTT et J. M. STUTMAN, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2926.

(2) W. H. SMITH et G. E. LEROI, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 1778.

(3) A. O. DIALLO, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 2641.

(4) G. NAGARAJAN, *Acta Phys. Polonica*, 30, 1966, p. 743.

(5) T. YOSHINO et H. J. BERNSTEIN, *Spectrochim. Acta*, 14, 1959, p. 127.

(6) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. V. Nostrand Company Inc., 1945.

(*Laboratoire d'Infrarouge,*
Chimie physique,
Faculté des Sciences de Paris,
Bâtiment 350,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude en spectrométrie de masse : les dichlorocyclohexanes.* Note (*) de MM. **Aimé Cambon**, **François Gaymard** et **Roger Guedj**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de masse de sept dichlorocyclohexanes stéréoisomères sont discutés. Les principaux fragments ont pu être comparés à ceux obtenus avec les cyclohexanediols et les chlorhydrines 1.2 correspondantes. Les stabilités relatives sous l'impact électronique des stéréoisomères 1.2, 1.3 et 1.4 sont analysées.

Dans ce travail, nous avons analysé les fragmentations des dichlorocyclohexanes et justifié la quasi-totalité des pics obtenus grâce à des ruptures simples et à des mécanismes de réarrangements classiques (rétro-Diels-Alder, migration de l'hydrogène en δ).

Fragmentation des dichlorocyclohexanes (tableau I, schéma 1). — Les sept dichlorocyclohexanes, et les chlorhydrines 1.2-*cis* et *trans* ont été synthétisés par des méthodes classiques ou obtenues dans la chloration ou l'oxychloration ménagée en phase gazeuse du cyclohexane ([1]).

Nous prendrons comme exemple le dichlorocyclohexane-1.2 *trans*. Le type de fragmentation envisagé sur ce composé peut être généralisé pour les autres dérivés.

Les pertes aisées de Cl et HCl (voies 1 et 2), justifiées par des métastables rendent compte de l'instabilité de la molécule sous l'impact électronique.

La voie 2 *c* (réarrangement de rétro-Diels-Alder) permet d'accéder au fragment $m/e = 88$ (3 %). L'intérêt théorique de ce pic est appréciable : en effet, dans les diols correspondants, son homologue est le pic de base; cette différence d'intensité, liée à la stabilité du fragment obtenu, sera analysée ultérieurement.

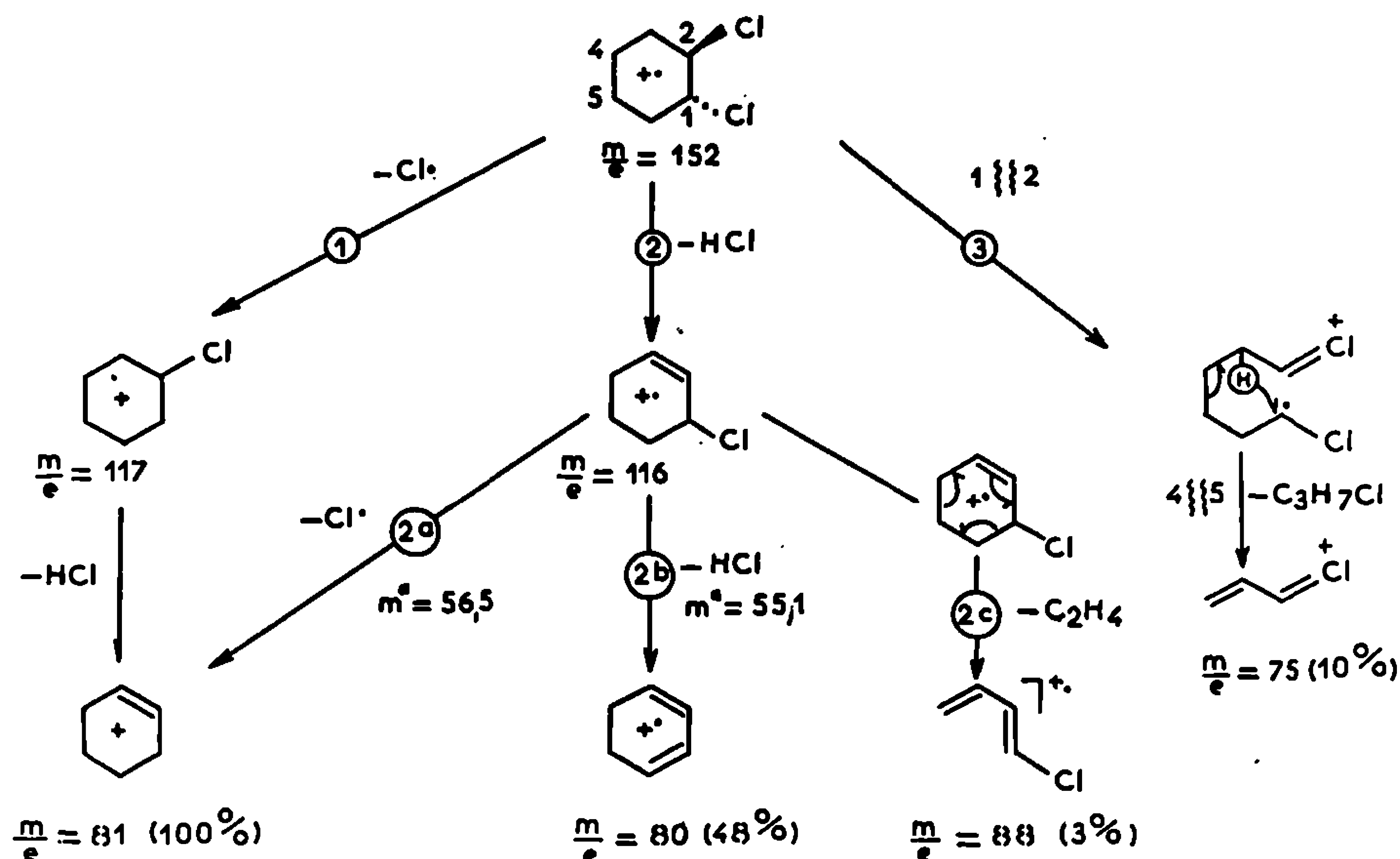
La voie 3, liée selon toute probabilité à une rupture de la liaison $C_1—C_2$, suivie d'un transfert de l'hydrogène en δ et d'une perte de C_3H_7Cl, rend compte du fragment $m/e = 75$. Un mécanisme de rupture analogue envisagé selon les liaisons $C_2—C_3$ ou $C_1—C_6$ conduirait d'ailleurs à des fragments non décelables dans le spectre.

Une première confirmation de ces mécanismes et plus particulièrement des voies 2 et 3 nous est donnée par l'analyse du *trans*-1.2-cyclohexanediol ([3]). En effet, nous retrouvons les homologues des pics $m/e = 88$ et $m/e = 75$ $[(CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}O\overset{+}{-}\dot{H}) = 70$ (100 %) et $(CH_2{=}CH{-}CH{=}O\overset{+}{-}\dot{H}) = 57$ (80 %)] avec toutefois des intensités nettement supérieures. Ces différences d'intensité sont probablement liées à la stabilité des fragments obtenus dans le cas des glycols ou au fait que les pertes de HCl et Cl (dans le cas des dérivés dichlorés), qui conduisent à des fragments stables, sont plus aisées que celles de OH_2 et OH (dans celui des diols). Un deuxième argument en faveur de ces mécanismes nous est fourni par l'interprétation des spectres de chlorhydrines *trans*-1.2 (schéma II) et *cis*-1.2 que nous avons réalisés.

TABLEAU I.

PRODUIT \ M	29	39	41	42	43	44	45	51	53	54	55	56	57	62	65	67	69	75	76	80	81	82	[illegible]	88	90	93	116	117	118	119	114	116	152	154	156
gem-dichloro	2	16	32						6	7	7	7				7				9	100	14	7	2			7	30	7	11			C	C	C
1-2 trans	8	13	23	3		9		4	8	9	10	1		4	1	15		11	7	48	100	9	8	4			3	1	1				3	1	C
1-2 cis	2							3	4	4	6					2		2	8	32	100	6	1	C			8	4	2	1			1	C	C
1-3 trans	1	5	11					1	5	5	5			2	3	3		4	8	22	100	6	3	1			18	1	5						
1-3 cis		15	17	1				3	7	6	15					15		8	10	37	100	6	2	2			5	6	1	1			3	1	C
1 4-trans	5	9	16	2				5	8	5	3			3	8	5		8	8	88	100	13	2	1			8	2	3	1			3	1	C
1-4 cis	4	11	15					3	3	6	6							3	8	28	100	6					10	4	3	1			3	1	C
chloro 2 trans cyclohexanol	10	8	16	7	7	14				56	9	1	100			3	11		4	88	31		13	4	12		9		1		27	7			
cis chloro 2 cyclohexanol	12	25	25	15		18	21	9	8	32	29	4	100			16	17		11	5	25	5			25	15	11	3	7	4	3	1			
chloro 1 cyclohexène																																			

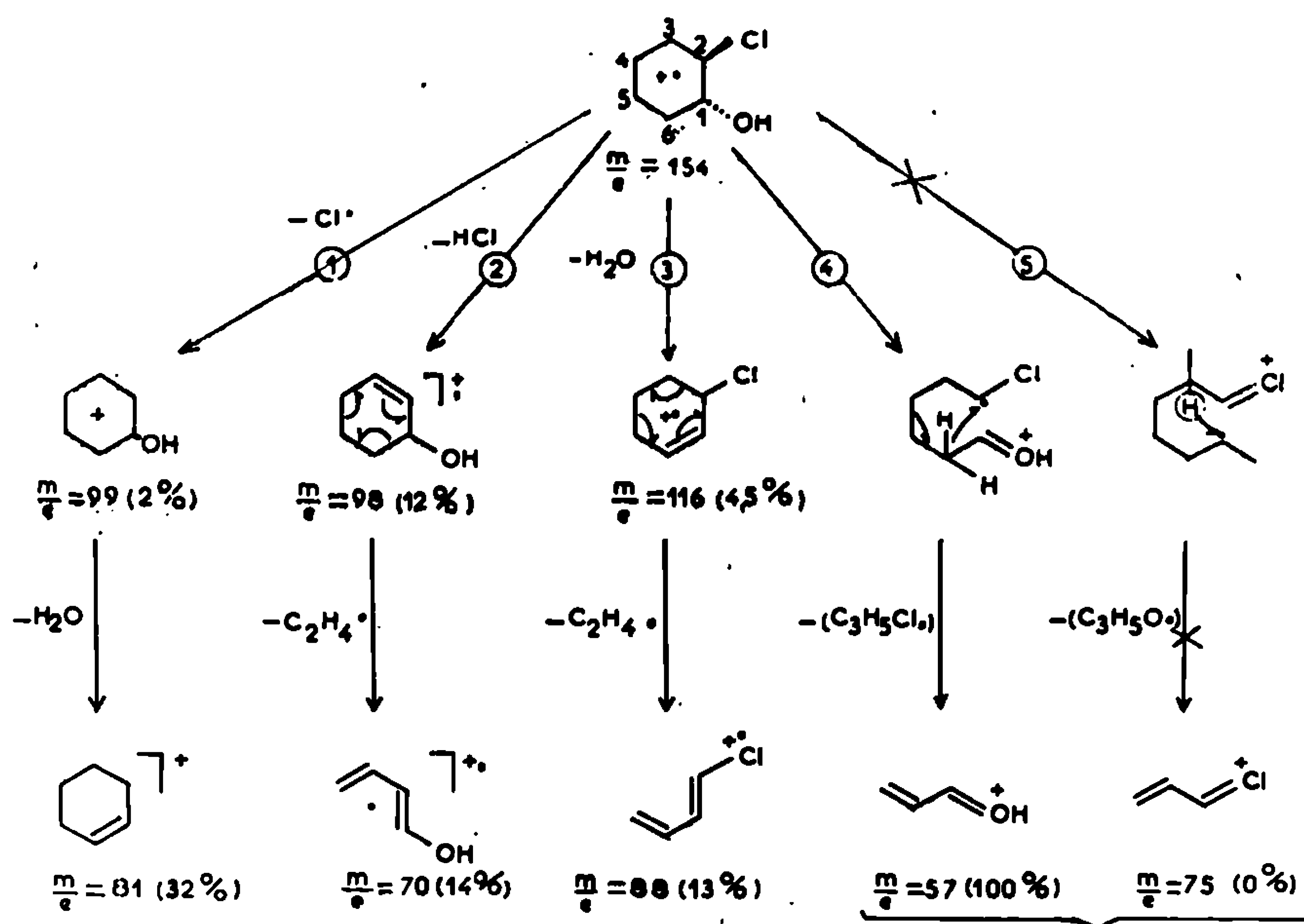
Bien que la dissymétrie entre les substituants des carbones C_1 et C_2 complique considérablement le spectre, nous retrouvons toutefois les voies 1 et 2 précédemment envisagées (pertes de Cl, HCl ou H_2O suivies de rétro-Diels-Alder). En ce qui concerne l'ouverture du cycle, il faut tenir compte des deux centres compétitifs (O et Cl) qui peuvent orienter la fragmentation avec des contributions différentes.



Dans le cas précis de la chlorhydrine, l'orientation de la fragmentation se fait exclusivement par l'atome d'oxygène (voie 3) ;le pic $m/e = 57$ (100 %) provient d'une ouverture de cycle, suivie d'une migration de l'hydrogène en δ et d'une rupture de la liaison C_4—C_5. La voie 4 (liée à l'orientation par l'atome de chlore) et conduisant au pic $m/e = 75$ est d'ailleurs absente aussi bien dans le dérivé *cis* que dans le dérivé *trans*. Nous avons confirmé

par haute résolution la formule brute (C_3H_5O) du fragment $m/e = 57$; de plus, une injection simultanée dans le spectromètre de chlorhydrine et de D_2O donne un pic $m/e = 58$ $\left(CH_2{=}CH{-}CH{=}\overset{+}{O}{-}D\right)$.

Notons enfin que les processus de fragmentations des dichlorocyclohexanes-1.2 *cis* et *trans*, 1.4-*cis* et *trans* sont sensiblement les mêmes et aboutissent à des fragments homologues; les ouvertures de cycles et les réarrangements de rétro-Diels-Alder conduisent à des fragments identiques à ceux obtenus avec le *trans*-1.2-dichlorocyclohexane; seules les intensités relatives sont légèrement différentes.



Fragmentation du dichloro-1.1 cyclohexane. — Ce produit est peu stable sous l'impact électronique; en effet, le pic moléculaire est difficilement mesurable, tandis que l'intensité (30 %) du fragment $(M-Cl)^+ = 117$ est nettement supérieure à celle du fragment analogue dans les autres isomères (1 à 5 %). Toutefois nous retrouvons également la perte de HCl (conduisant à l'ion chloro-1-cyclohexène) suivie d'un réarrangement de rétro-Diels-Alder nous conduisant au fragment $m/e = 88$ (étape supportée par un métastable : $m^* = 66,2$). Nous avons pu vérifier cette dernière filiation en réalisant le spectre du chloro-1-cyclohexène dans lequel le fragment $m/e = 88$ est prédominant. Le métastable $m^* = (88)^2/116 = 66,2$ confirme bien le rétro-Diels-Alder envisagé.

Stabilité des diclorocyclohexanes isomères sous l'impact électronique a 15 eV. — La spectrométrie de masse ne permet généralement pas de différencier les stéréoisomères. Toutefois, on a pu montrer que des alcools polycycliques épimères ([4]) et leurs acétates [([5]), ([6])], les paramenthanes-2.3 diols, les hydroxy-1 carvomenthols isomères et hydroxy-4

menthols isomères ([3]) et des alcools épimères de la série des stéroïdes [([7]), ([8])] présentaient des stabilités différentes sous l'impact électronique.

Il semble donc que la fragmentation soit dans certains cas influencée par la stéréochimie de la molécule. Nous avons comparé (tableau II) dans notre série les valeurs numériques des rapports $(M-HCl)^+/M^+$ pour chaque couple de dichlorocyclohexanes.

TABLEAU II.

COMPARAISONS des STEREOISOMERES sous l'impact électronique à 15 e V.

COMPOSES	trans $\frac{[M-HCl]^+}{M^+}$	cis $\frac{[M-HCl]^+}{M^+}$
1-2 dichlorocyclohexanes	1,9	5,3
1-4 dichlorocyclohexanes	3,6	6,8
1-3 dichlorocyclohexanes	~ 60	2,7
chloro-2 cyclohexanols	$\frac{[M-HCl]^+}{M^+} = 0{,}92$ $\frac{[M-H_2O]^+}{M^+} = 0{,}22$	$\frac{[M-HCl]^+}{M^+} = 13{,}9$ $\frac{[M-H_2O]^+}{M^+} = 3{,}5$

Le tableau II montre que les dichlorocyclohexanes *trans*-1.2 et *trans*-1.4 sont plus stables que leurs isomères *cis*. Par contre, la situation est inversée dans le cas des dichlorocyclohexanes-1.3. Ceci correspond bien aux données thermodynamiques communément admises pour ce type de composés [([9]), ([10])].

(*) Séance du 21 avril 1969.

([1]) F. W. Mc Lafferty, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 2.
([2]) S. Searles, M. Tamres et E. R. Lippincott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2775.
([3]) S. Sasaki, Y. Itagaki, H. Habe, K. Nakaniski, T. Suga, T. Shishihori et T. Matsuura, *Org. Mass. Spectro.*, 1, 1968, p. 61.
([4]) K. Biemann et J. Seibl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3149.
([5]) G. Buchi, R. E. Erickson et N. Wakabayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 927.
([6]) G. Buchi, M. Schach von Wittenau et D. H. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1968.
([7]) V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. G. Kaikin, L. M. Kogan, N. E. Voiskvillo et Torgov, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 1399.
([8]) J. Karlaner, M. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 710.
([9]) W. Kwestroo, F. A. Peyer et E. Havinga, *Rec. Trav. Chem.*, 73, 1954, p. 717.
([10]) W. A. Atkinson et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1737.
([11]) L. Audier, F. Gaymard, R. Guedj et J. Jullien, *Bull. Soc. chim.* (à paraître) (1969, n° 734).

(*Laboratoire de Chimie structurale,*
Faculté des Sciences,
28, *avenue Valrose,*
06-*Nice, Alpes-Maritimes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rendements quantiques de fluorescence du rétinol et de son acétate.* Note (*) de M. **Dan Lerner**, transmise par M. Max Mousseron.

La méthode de mesure des rendements quantiques de fluorescence du rétinol *trans* et de son acétate est décrite. Les valeurs trouvées sont respectivement $\Phi = 0{,}025$ et 0,020 à 25°C. Ces valeurs sont compatibles avec la photoréactivité observée pour ces composés.

L'irradiation ultraviolette du rétinol *trans* 1 et de son acétate 2 nous a donné différents isomères géométriques et plusieurs dimères, dont l'un a été particulièrement étudié [1]. Cette photoréactivité suggère une compétition entre l'émission de fluorescence et le déroulement de processus non radiatifs à partir du premier niveau singulet excité. Les seuls résultats quantitatifs concernant la fluorescence de 1 et 2 donnaient $\Phi = 0{,}67$ et 0,68 respectivement [2], valeurs qui nous ont semblé peu compatibles avec la photoréactivité observée.

Nous avons alors déterminé ces rendements en utilisant une méthode de mesure relative [3], due à Melhuish [4].

Correction de l'excitation de fluorescence. — L'intensité de la fluorescence F pour un composé d'absorbance A_λ à la longueur d'onde λ et pour un flux incident I_λ vaut, en solution diluée :

$$F = k I_\lambda A_\lambda \Phi \qquad (\Phi\text{, rendement quantique de fluorescence}). \tag{1}$$

Le coefficient $Q_\lambda = F/A_\lambda = K I_\lambda \Phi$ déterminé expérimentalement à partir de F et de A_λ est proportionnel à I_λ et représente donc l'intensité relative en quanta, du flux reçu par la substance (si celle-ci a un rendement quantique de fluorescence Φ constant). Sa connaissance nous permet d'obtenir les spectres d'excitation vraie (*fig.* 1).

Nous avons utilisé, pour déterminer Q la rhodamine B [3] ou le bleu noir ériochrome R (ou PBBRM) [5]. Nous avons contrôlé ces résultats par des mesures actinométriques au ferrioxalate de potassium [6] qui donnent une valeur absolue des flux. Les résultats concordent à $\pm 5\%$ (*fig.* 1).

Correction de l'émission de fluorescence. — A chaque longueur d'onde λ, les intensités de la fluorescence apparente F^a (i. e. donnée par l'appareil) et réelle F sont reliées par un coefficient, dit facteur de sensibilité de l'ensemble émission-détection.

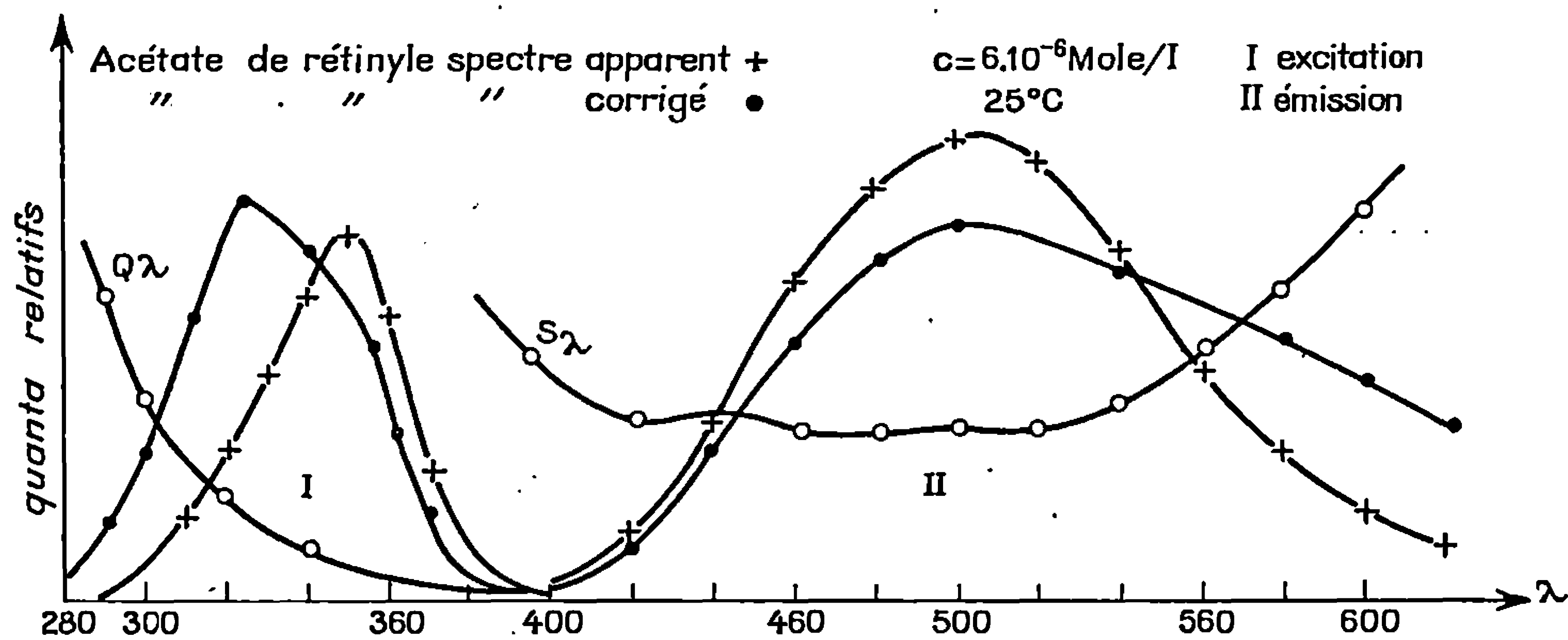
Ce facteur, S_λ, permet de corriger les effets de la réponse non linéaire du photomultiplicateur, de la transmission et de la bande passante du

monochromateur d'émission, variables avec la longueur d'onde. Selon la méthode de Melhuish, S_λ est donné par

$$S_\lambda = \frac{Q_\lambda M_\lambda}{R_\lambda B_\lambda W_\lambda}, \tag{2}$$

où R_λ est l'intensité de la lumière diffusée du monochromateur d'excitation dans le monochromateur d'émission par un miroir de réflectance W_λ, B_λ est la bande passante correspondante et M_λ est la transmission de la cellule ayant servi à déterminer Q_λ. S_λ a été déterminé tous les 5 nm pour un spectrofluorescimètre « Jobin-Yvon », type Béarn (*fig.* 2).

Les maximums d'excitation corrigée pour 1 et 2 sont à 326 et 327 nm respectivement, contre 359 et 360 pour les valeurs apparentes. La correc-



tion affecte moins la position des maximums d'émission qui sont trouvés à 502 et 500 nm à 25°C dans l'hexane. (A 77°K pour 2, le maximum de l'émission est à 481 nm.)

Rendements quantiques de fluorescence. — Ils sont obtenus en formant le rapport des aires intégrées correspondant aux spectres corrigés du produit étudié et d'une substance étalon, ici le sulfate de quinine [7] ($\Phi = 0{,}55$), en tenant compte des absorbances des échantillons. Ces résultats sont donnés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I.

Produit.	Solvant.	Φ_a (*).	Φ_{n_2} (**).	Φ_{o_2} (***).
1	Hexane	0,025	0,035	0,015
	Éthanol	0,015	0,0155	0,011
2	Hexane	0,020	0,035	0,017
	Éthanol	0,020	0,030	0,016

(*) Solution préparée normalement (saturée d'air).

(**) Solution où l'oxygène dissous a été déplacé par un courant d'azote R, saturé à 25°C par le solvant correspondant.

(***) Solution saturée d'oxygène, saturé par le solvant correspondant.

ÉTUDE DE Φ EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION. — D'après l'équation (1), si la fluorescence est observée à λ_0 fixe, et si Φ varie avec λ :

$$\Phi_\lambda = \frac{F}{k I_\lambda A_\lambda}, \qquad \text{soit} \quad \Phi_\lambda = k' \frac{F}{Q_\lambda A_\lambda}.$$

Ceci nous permet de déterminer les rendements quantiques relatifs d'excitation. Les résultats pour 1 sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Produit.	λ.	Φ_λ (hexane).	Φ_λ (éthanol).	λ.	Φ_λ (hexane).	Φ_λ (Et OH).
1 (*)	–	–	–	325	0,155	0,095
	270	0,22	0,18	330	0,145	0,09
	280	0,21	0,17	340	0,155	0,10
	290	0,25	0,135	350	0,22	0,145
	295	0,20	0,14	360	0,28	0,17
	300	0,175	0,12	370	0,55	0,38
	310	0,14	0,095	380	1	1
	320	0,155	0,10	390	0,76	0,75

(*) Les valeurs obtenues pour 2 suivent la même progression.

DISCUSSION. — Les résultats obtenus confirment l'identité des niveaux excités singulets 1 et 2 qui sont de nature π-π^*.

Les valeurs obtenues pour la variation de Φ avec la longueur d'onde d'excitation donnent des indications plus précises. Elles signifient que les niveaux vibrationnels excités du premier état singulet S_1, à partir desquels la désactivation se fait vers le niveau vibrationnel zéro avec la plus grande efficacité, sont les plus proches de ce niveau zéro, bien que la transition qui les peuple ait une très faible probabilité. Le résultat est très intéressant, car il montre que ces niveaux atteints par une transition verticale du type Franck-Condon interviennent dans un processus photochimique. La constante de vitesse de ce dernier est très élevé puisqu'il est compétitif avec la désactivation vibrationnelle dont la fréquence est de l'ordre de 10^{11} à 10^{13} s^{-1}. Ce processus est probablement la conversion à un état triplet T : à l'état vibrationnel considéré, il existerait une configuration qui, pour une même énergie potentielle de S_1 et T correspondrait à une géométrie très voisine. Cette configuration qui peut seulement être atteinte par une excitation vibrationnelle doit correspondre à une torsion autour de l'une des liaisons doubles de la chaîne polyénique, entraînant une perte de planéité de celle-ci. On peut concevoir que suivant l'excitation vibrationnelle, la torsion se fera sur l'une ou l'autre des doubles liaisons, et que, suivant les cas, on peuplera les triplets de l'un ou l'autre des isomères *cis*.

Cependant, la désactivation menant au niveau zéro de S_1 est si rapide qu'une proportion très importante de molécules se retrouve à ce niveau zéro. Une partie passera à l'état triplet de l'isomère *trans*, le reste se distribuant entre la fluorescence et le passage à une bande chaude de l'état fondamental. Comme Φ est faible, ce processus non radiatif doit se faire avec une bonne probabilité. Ces conclusions sont parfaitement en accord avec les résultats expérimentaux concernant le dimère.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) M. Mousseron-Canet, D. Lerner et J. C. Mani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4639.
(2) J. Kahan, *Act. Chim. Scand.*, 21, 1967, p. 2515.
(3) C. A. Parker et W. T. Rees, *Analyst.*, 85, 1960, p. 587.
(4) W. H. Melhuish, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 1256.
(5) R. J. Argauer et C. E. White, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 371.
(6) C. G. Hatchard et C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 235, 1956, p. 518.
(7) W. H. Melhuish, N. Z. *J. Sci. Tech.*, 2 B, 37, 1955, p. 142.

*(Équipe de Recherche
du C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie photobioorganique,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
8, rue de l'École-Normale,
34-Montpellier, Hérault.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme d'inhibition, par le propène ou l'isobutène, de la pyrolyse homogène du néopentane.* Note (*) de MM. François Baronnet, René Martin et Michel Niclause, présentée par M. Maurice Letort.

Le propène et l'isobutène diminuent la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane. On analyse un mécanisme susceptible d'interpréter ces effets inhibiteurs.

A l'instant initial, la pyrolyse homogène du néopentane peut être *essentiellement* représentée par le mécanisme radicalaire « *en chaînes longues* » suivant [1] :

Initiation :	néo C_5H_{12}	$\overset{k_1}{\rightarrow}$	$(CH_3)_3C. + CH_3.$	(1)
	$(CH_3)_3C.$	$\overset{k_x}{\rightarrow}$	$i\text{-}C_4H_8 + H.$	(x)
	$H. +$ néo C_5H_{12}	$\overset{k_y}{\rightarrow}$	$H_2 +$ néo $C_5H_{11}.$	(y)
Propagation	néo $C_5H_{11}.$	$\overset{k_2}{\rightarrow}$	$i\text{-}C_4H_8 + CH_3.$	(2)
	$CH_3. +$ néo C_5H_{12}	$\overset{k_3}{\rightarrow}$	$CH_4 +$ néo $C_5H_{11}.$	(3)
Terminaison :	$CH_3. + CH_3.$	$\overset{k_{\beta\beta}}{\rightarrow}$	C_2H_6	(ββ)

L'expérience montre que le *propène* [2] et l'*isobutène* [3] diminuent fortement la vitesse *initiale* de pyrolyse du néopentane.

Ces influences *inhibitrices* peuvent être *essentiellement* interprétées en ajoutant au mécanisme ci-dessus de pyrolyse du néopentane pur, les processus suivants :

$H. + YH$	$\overset{k_z}{\rightarrow}$	$H_2 + Y.$	(z)
$CH_3. + YH$	$\overset{k_{4\beta}}{\rightarrow}$	$CH_4 + Y.$	(4β)
$Y. +$ néo C_5H_{12}	$\underset{k_{4\mu}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}}$	$YH +$ néo $C_5H_{11}.$	(5) et (4μ)
$CH_3. + Y.$	$\overset{k_{\beta Y}}{\rightarrow}$	CH_3Y	(βY)
$Y. + Y.$	$\overset{k_{YY}}{\rightarrow}$	Y_2	(YY)

Dans ce schéma, YH représente le propène ou l'isobutène et $Y.$ symbolise le radical libre allyle $CH_2{=}CH{-}CH_2.$ ou méthylallyle $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2.$ respectivement.

Supposons qu'en première approximation, on ait

$$k_{\beta Y} = 2\,(k_{\beta\beta}\,k_{YY})^{\frac{1}{2}}.$$

Désignons par $(V_0)_{\mu H}$ et par $(V_0)_{\mu H, YH}$ les vitesses *initiales de production de* CH_4 par pyrolyse du néopentane (μH) en l'absence ou en présence d'inhibiteur (YH) respectivement, toutes autres choses égales par ailleurs [4].

Même en admettant l'approximation de l'état quasi stationnaire pour tous les atomes et radicaux libres, l'expression calculée du rapport $(V_0)_{\mu H, YH}/(V_0)_{\mu H}$ est complexe *dans le cas général* :

(R)
$$\frac{(V_0)_{\mu H, YH}}{(V_0)_{\mu H}} \simeq \frac{\left(\frac{1+\delta}{2}+E\right)\left[1+\frac{k_{4\beta}}{k_3}\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}\right]}{(1+E)\left[1+\frac{k_{4\beta}(\mu H)_0^{\frac{1}{2}}}{2(1+E)\,k_1^{\frac{1}{2}}\,k_{\beta\beta}^{\frac{1}{2}}}\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}(1+\varepsilon)\right]},$$

avec

$$E=\frac{k_5(\mu H)_0^{\frac{1}{2}}}{2k_1^{\frac{1}{2}}k_{YY}^{\frac{1}{2}}\left[1+\frac{k_{4\mu}(YH)_0}{k_2}\right]},$$

$$\delta=\frac{1}{\left[1+\frac{k_z}{k_y}\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}\right]\left[1+\frac{k_{4\mu}(YH)_0}{k_2}\right]},$$

$$\varepsilon=\frac{k_3(\mu H)_0}{k_2}\cdot\frac{\frac{k_{4\mu}}{k_{4\beta}}}{1+\frac{k_{4\mu}(YH)_0}{k_2}}.$$

Notons que dans le cas présent du néopentane (μH), $k_3(\mu H)_0/k_2$ est très petit devant 1 et que, par suite, il en est très vraisemblablement de même pour ε.

Mais, tant que la concentration initiale de YH est faible, l'expression théorique (R) prend des formes plus simples dans les deux cas limites suivants.

Premier cas limite :

(I)
$$\frac{2k_1^{\frac{1}{2}}}{(\mu H)_0^{\frac{1}{2}}} \ll \frac{k_5}{k_{YY}^{\frac{1}{2}}}.$$

On a alors sensiblement

(R_I)
$$\frac{(V_0)_{\mu H, YH}}{(V_0)_{\mu H}} \simeq \frac{1+\frac{k_{4\beta}}{k_3}\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}}{1+\frac{k_{4\beta}}{k_5}\left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}},$$

YH *inhibe* la pyrolyse du néopentane (μH) si l'on a

$$\frac{k_5}{k_{YY}^{\frac{1}{2}}} < \frac{k_3}{k_{\beta\beta}^{\frac{1}{2}}}.$$

Deuxième cas limite :

(H)
$$\frac{k_5}{k_{YY}^{\frac{1}{2}}} \ll \frac{2k_1^{\frac{1}{2}}}{(\mu H)_0^{\frac{1}{2}}}.$$

On a alors sensiblement

$$(R_{II}) \qquad \frac{(V_0)_{\mu H, YH}}{(V_0)_{\mu H}} \simeq \frac{1+\left(\frac{k_4\beta}{k_3}+\frac{1}{2}\frac{k_z}{k_y}\right)\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}}{1+\left(\frac{k_4\beta(\mu H)_0^{\frac{1}{2}}}{2k_1^{\frac{1}{2}}k_{\beta\beta}^{\frac{1}{2}}}+\frac{k_z}{k_y}\right)\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}}.$$

Dans ce second cas limite, YH *inhibe* certainement la pyrolyse du néopentane (μH), car $k_3(\mu H)_0^{1/2}/2k_1^{1/2}k_{\beta\beta}^{1/2}$, qui représente la longueur des chaînes de pyrolyse du néopentane *pur*, est très supérieur à 1.

On remarque que dans les deux cas limites précités, $(V_0)_{\mu H, YH}/(V_0)_{\mu H}$ varie avec $(YH)_0$ suivant une loi de la forme

$$(R_0) \qquad \boxed{\frac{(V_0)_{\mu H, YH}}{(V_0)_{\mu H}} \simeq \frac{1+a\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}}{1+b\frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}}.}$$

Il en est d'ailleurs approximativement de même dans le cas intermédiaire où $k_5/k_{YY}^{1/2}$ n'est ni très grand, ni très petit devant $2k_1^{1/2}/(\mu H)_0^{1/2}$, du fait que le terme $(1+\delta)/2$ de la relation générale (R) ne décroît que de 1 à 1/2 lorsque $(YH)_0$ augmente indéfiniment.

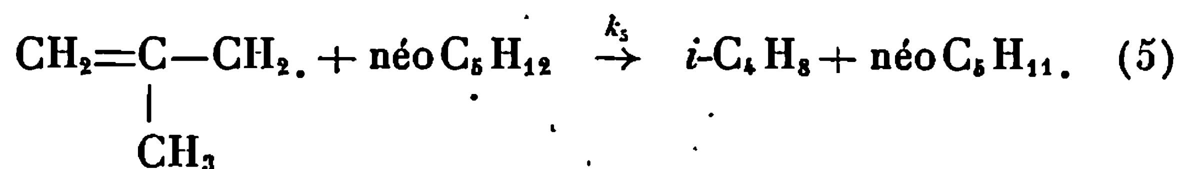
Or une relation du type (R_0) permet précisément de rendre compte des variations observées de $(V_0)_{\mu H, YH}/(V_0)_{\mu H}$ avec $(YH)_0$ [à $(\mu H)_0$ et température constantes], dans le cas de la *pyrolyse du néopentane inhibée par le propène* [2] *ou par l'isobutène* [3]. C'est dire que nos résultats expérimentaux sont *compatibles* avec le mécanisme proposé; ces phénomènes d'inhibition relèveraient alors du mécanisme général d'inhibition ou d'accélération déjà examiné [4].

Pour interpréter l'influence inhibitrice du propène à 512°C, nous avions supposé implicitement [2] qu'on se trouvait dans le cas limite (I).

En fait, il nous paraît actuellement difficile de préciser si l'on est dans l'un ou l'autre des cas limites (I) et (II) ou dans le cas intermédiaire; ceci peut d'ailleurs dépendre de la température d'expérience, du fait que $k_1^{1/2}$ augmente plus vite que $k_5/k_{YY}^{1/2}$ avec la température.

Le mécanisme d'inhibition proposé ci-dessus permet également d'interpréter l'allure fortement *auto-inhibée* (par l'*isobutène* formé) de la pyrolyse du néopentane [5].

Le Professeur J. H. Purnell (University College of Swansea, G. B.) nous a communiqué, avant publication, les résultats récents de son laboratoire sur la pyrolyse auto-inhibée du néopentane à faible avancement. Le schéma d'auto-inhibition de Purnell et coll. [6] apparaît comme le cas limite (II) de notre mécanisme, puisque ces auteurs négligent le processus :



$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2\cdot + \text{néo}\,C_5H_{12} \xrightarrow{k_5} i\text{-}C_4H_8 + \text{néo}\,C_5H_{11}\cdot \qquad (5)$$

Mais, ici encore, il nous semble actuellement difficile d'affirmer qu'on est dans ce cas limite (II) à toute température.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) F. BARONNET, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 937.

(2) F. BARONNET, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 355.

(3) F. BARONNET, Résultats non encore publiés.

(4) M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET et G. SCACCHI, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 21, 1966, p. 1724.

(5) G. M. CÔME et F. BARONNET (à paraître).

(6) M. P. HALSTEAD, R. S. KONAR, D. A. LEATHARD, R. M. MARSHALL et J. H. PURNELL, Communication à la réunion d'automne du « Gas Kinetics Group » de la « Chemical Society », Université de Keele, Grande-Bretagne (23-26 septembre 1968) et *Proc. Roy. Soc.* (sous presse).

(Laboratoires de Chimie générale et de Chimie radicalaire, E. R. A. nº 136 du C. N. R. S., 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la maille cristalline du chromate de magnésium pentahydraté.* Note (*) de Mme ALINE THRIERR-SOREL et M. MICHEL LALLEMANT, présentée par M. Georges Champetier.

Le chromate de magnésium pentahydraté cristallise dans le système triclinique avec pour paramètres :

$a = 6,363$ Å, $b = 10,750$ Å, $c = 6,156$ Å;
$\alpha = 97°17'$, $\beta = 108°14'$, $\gamma = 76°09'$.

La densité mesurée : $d = 1,952$ à 25°C montre que le contenu de la maille période est de deux unités chimiques.

Le composé de départ ($MgCrO_4 +$ aq.) est un produit « Hopkins et Williams L. T. D. », délivré par « Biotrol ». Par évaporation lente, à une température voisine de 30°C, de solutions saturées de ($MgCrO_4 +$ aq.) on obtient des cristaux jaunes, transparents, peu allongés suivant [001]. Ils sont stables à l'air. L'analyse chimique et physico-chimique du produit montre qu'il lui correspond la formule stœchiométrique $MgCrO_4$, $5 H_2O$.

L'étude radiocristallographique de ce sel a été effectuée par la méthode du cristal tournant et par la méthode de Weissenberg avec radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1,5405$ Å).

Il cristallise dans le système triclinique et les paramètres obtenus sont les suivants :

$a = 6,363$ Å, $b = 10,750$ Å, $c = 6,156$ Å;
$\alpha = 97°17'$, $\beta = 108°14'$, $\gamma = 76°09'$,

soit pour le volume de la maille : $V = 414$ Å^3.

La densité de ce sel a été mesurée par une méthode pyenométrique, $d_m = 1,952$ à 25°C. Cette valeur détermine un nombre de moles par maille $Z = 2$ et la densité calculée est alors $d_x = 1,960$.

Il est à noter que les valeurs obtenues pour les angles α, β, γ, sont en parfait accord avec celles indiquées par Udy (1).

Nous avons donc adopté les données de la littérature. Toutefois, les rapports de paramètres trouvés sont un peu différents.

L'auteur précédent indique $a : b : c$: 0,5883/1/0,5380 et nous obtenons $a : b : c$: 0,5910/1/0,57265.

Un diagramme de poudre du chromate a été effectué à l'aide d'un double monochromateur et les indexations des distances interréticulaires sont données dans le tableau ci-après.

I.	d_{obs}.	h k l.	d_{calc}.
M	10,333	0 1 0	10,425
F	5,901	1 0 0	5,906
MF	5,676	$\bar{1}$ 1 0	5,682
AF	5,211	{ 0 1 1	5,220
		{ 0 2 0	5,211
TF	4,931	$\bar{1}$ 0 1	4,939
tf	4,897	$\bar{1}$ 1 1	4,912
M	4,382	$\bar{1}$ 2 0	4,396
M	4,001	0 2 1	4,001
AF	3,720	0 $\bar{2}$ 1	3,780
ttf	3,623	1 0 1	3,650
MF	3,531	1 2 0	3,551
tf	3,451	0 3 0	3,473
AF	3,333	1 1 1	3,347
apv	3,306	$\bar{1}$ 3 0	3,317
tf	3,212	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1	3,239
f	3,195	$\bar{1}$ 3 1	3,200
Mf	3,092	$\bar{2}$ 1 1	3,107
tf	3,061	0 3 1	3,062
Mf	3,008	$\bar{1}$ 1 2	3,007
Mf	2,952	2 0 0	2,953
apv	2,882	1 2 1	2,864
M	2,833	$\bar{2}$ 2 0	2,840
M	2,794	$\bar{1}$ 2 2	2,798
AF	2,724	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1	2,724
apv	2,714	2 1 0	2,696

Il est à remarquer que la maille obtenue est très voisine de celle de la chalcancite, sulfate de cuivre pentahydraté : comme on le voit dans le tableau ci-dessous, les paramètres et les angles sont peu différents :

$MgCrO_4, 5H_2O$.	$CuSO_4, 5H_2O$.
$a =$ 6,363 Å,	$a =$ 6,104 Å,
$b =$ 10,750 Å,	$b =$ 10,720 Å,
$c =$ 6,156 Å,	$c =$ 5,949 Å,
$\alpha =$ 97°17′,	$\alpha =$ 97°34′,
$\beta =$ 108°14′,	$\beta =$ 107°17′,
$\gamma =$ 76°09′.	$\gamma =$ 77°26′.

On constate également que le nombre de motifs chimiques est égal à 2 pour chacun de ces sels.

De plus, les cristaux sont dans chaque cas prismatiques, courts et allongés suivant [001]. Ils présentent fréquemment des mâcles en croix.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) Udy, *Chromium*, Rheinhold Publishing Corporation, New-York, 1, 1956, p. 158.

(2) Fisher, *Am. Min.*, 37, 1952, p. 95.

(Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la structure des composés binaires* V_6Si_5 *et* Ti_6Ge_5.

Note (*) de Mme **Paulette Herpin**, MM. **Pierre Spinat**, **Jean Hallais**, **Robert Fruchart**, **Jean-Marie Albrecht** et **Jacques Ouvrard**, présentée par M. Jean Wyart.

Deux nouveaux composés, V_6Si_5 et Ti_6Ge_5, ont été mis en évidence au cours de travaux précédents [(1), (2)]. La difficulté de préparer le siliciure à l'état pur par frittage ou fusion explique probablement qu'il ait été si longtemps ignoré. Nous avons cependant réussi à l'obtenir sous

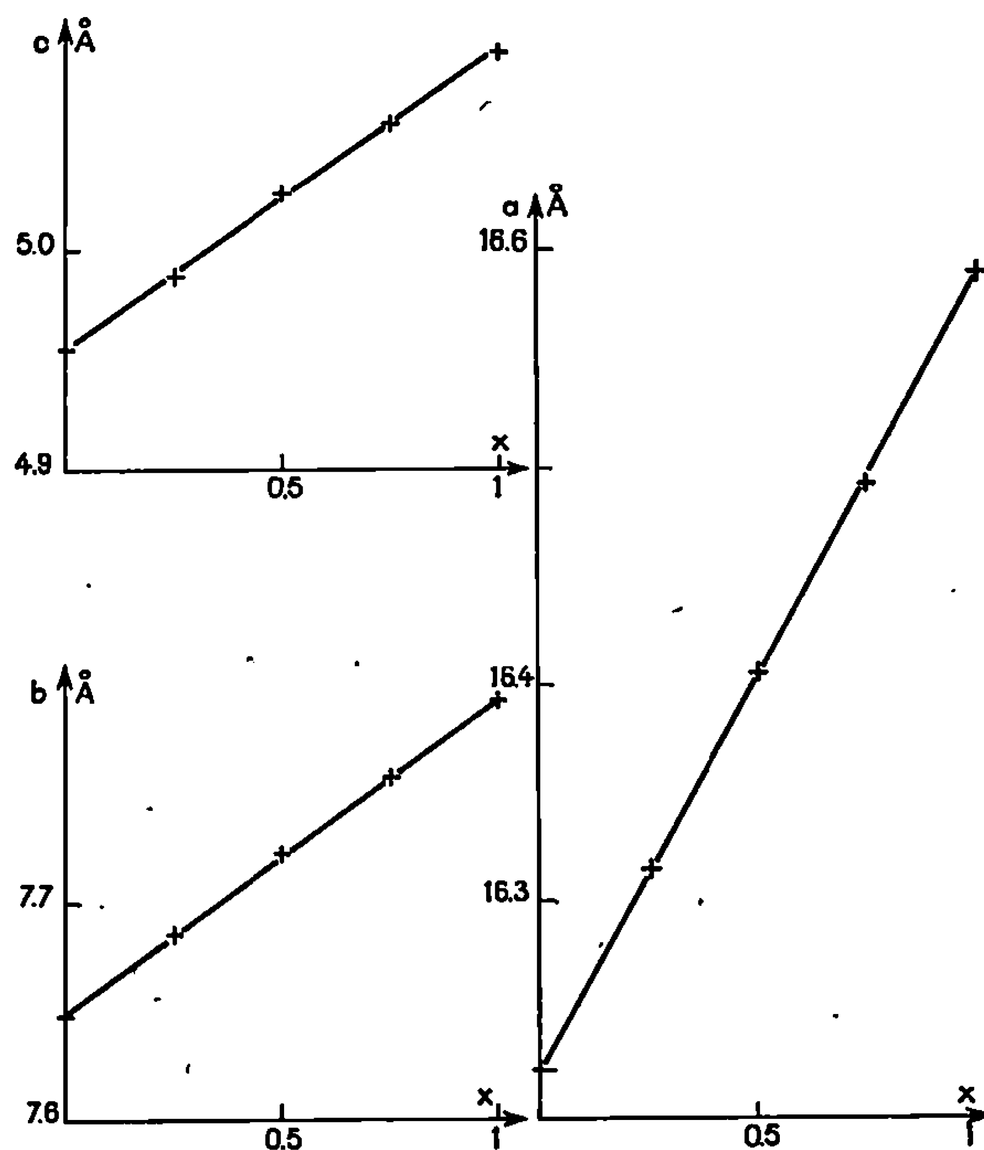


Fig. 1. — Solution solide $(Ti_{0.5}V_{0.5})_6(Si_{1-x}Ge_x)_5$.

forme de monocristaux particulièrement bien développés, par réaction chimique de transport avec l'iode; les conditions opératoires, ainsi que les mécanismes assez particuliers de ces réactions, seront précisés dans une prochaine publication.

Les deux phases cristallisent dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

	a.	*b.*	*c.*
V_6Si_5..........	15,966 Å	7,501 Å	4,858 Å
Ti_6Ge_5........	16,915 »	7,954 »	5,233 »

Elles admettent des substitutions limitées. Le titane peut remplacer plus de 60 % du vanadium dans V_6Si_5, et c'est ainsi que le composé

« $TiVSi_2$ » signalé par Gladyshevskii [(3), (4)], est une solution solide particulière du type V_6Si_5. De même, le vanadium se substitue à plus de 60 % dans Ti_6Ge_5.

Ces faits laissaient prévoir la solubilité totale des siliciure et germaniure de l'alliage titane-vanadium à 50 % qui démontre l'isomorphisme de V_6Si_5 et Ti_6Ge_5 (*fig.* 1).

Initialement, nous avions rapproché ces composés des stannures Nb_6Sn_5 (5) et $\beta\, Ti_6Sn_5$ (6), dont le groupe de symétrie est I*mmm*, mais toutes les tentatives de solutions solides : siliciure-stannure et germaniure-stannure, ont échoué. L'étude des substitutions permettait également d'envisager l'isomorphisme de V_6Si_5 et du siliciure ternaire « $Cr_7Nb_3Si_{10}$ » qui, selon Goldschmidt (7), devait appartenir à l'un ou l'autre des groupes I*bam* et I*ba*2.

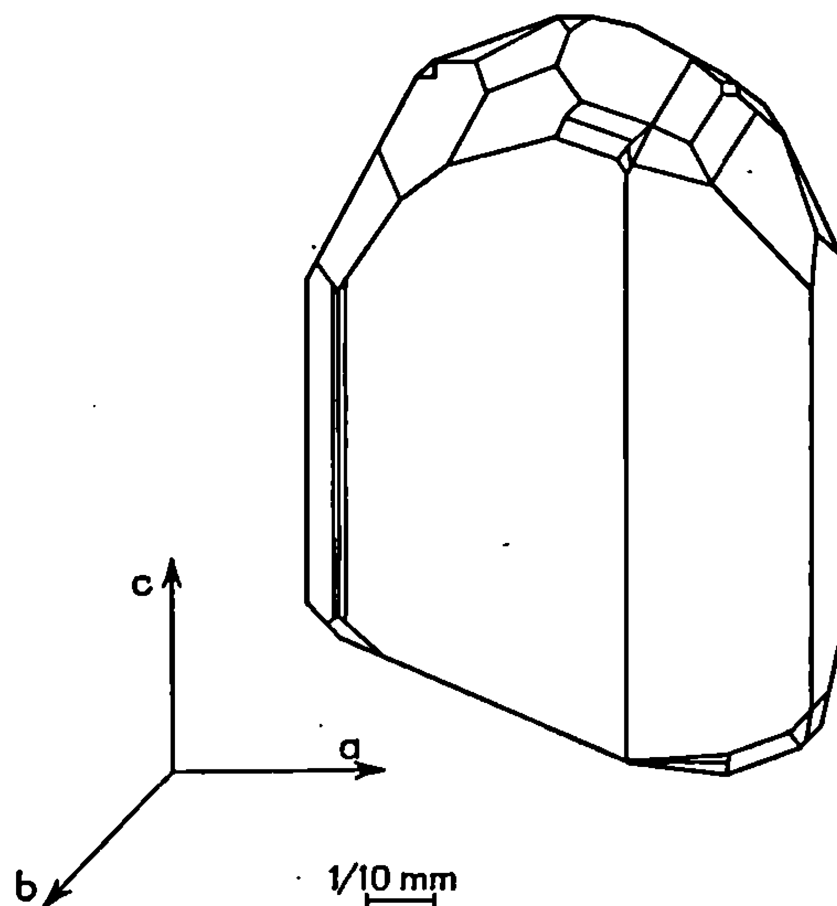


Fig. 2.

Le choix entre ces différentes possibilités était difficile, l'examen des clichés de Weissenberg des deux composés étudiés aboutissant à une contradiction. Comme nous l'avons déjà signalé (2), les clichés de différents cristaux de germaniure laissent apparaître, pour des poses très prolongées quelques taches de faible intensité à l'emplacement des réflexions possibles *hol* et *okl*. Ce fait constituait donc une objection à l'encontre des groupes I*bam* et I*ba*2, pourtant compatibles avec les lois d'extinction mises en évidence sur les clichés de siliciure (2) (8).

Différentes observations permettent maintenant de lever cette ambiguïté.

Une étude cristallométrique a été effectuée sur un monocristal de V_6Si_5 préparé par la méthode de transport et choisi pour son faciès (*fig.* 2).

La projection stéréographique à partir des mesures angulaires présente trois miroirs perpendiculaires (*fig.* 3). Il est à noter qu'un certain nombre de faces n'ont pas leurs correspondantes par rapport au miroir (001). Ceci est dû à la croissance du cristal qui s'est faite suivant [001], à partir d'une face d'accolement sensiblement perpendiculaire à cette direction; ainsi, à l'une des extrémités, les facettes n'ont pu se développer normalement. Les observations faites, recoupées par la projection gnomonique, sont en bon accord avec l'étude aux rayons X du cristal; ce dernier présente donc un centre de symétrie.

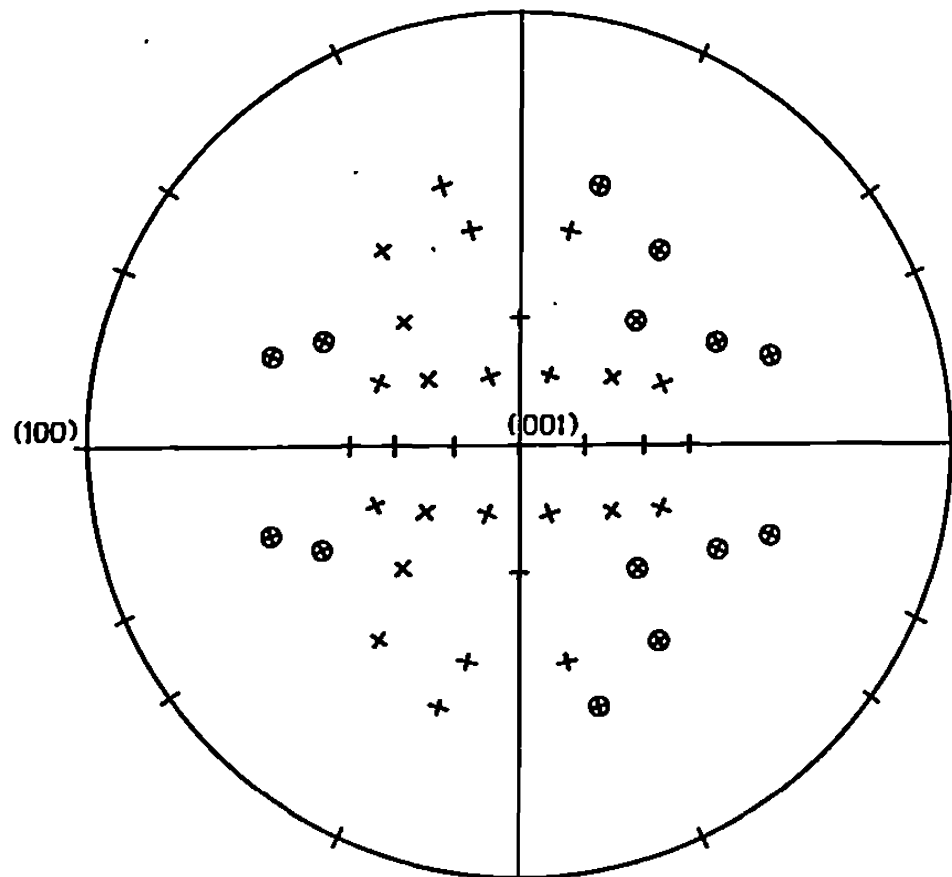


Fig. 3.

Ce résultat est confirmé par une étude statistique : la méthode de Howells, Philips et Rogers ([9]). Les calculs sont effectués à partir des intensités des taches de diffraction du siliciure et du germaniure, mesurées sur les clichés de Weissenberg. Les courbes expérimentales sont voisines des courbes théoriques correspondant à une structure centrosymétrique. Seuls les deux groupes spatiaux centrosymétriques I*mmm* et I*bam* sont donc compatibles avec ces résultats.

Les hypothèses construites à partir de la projection de Patterson de la strate *hko*, compte tenu de l'encombrement de chaque atome et des éléments de symétrie de la projection, ne permettent pas d'interpréter la projection de Patterson généralisée de la strate *hk* 1, en admettant l'existence de miroirs vrais perpendiculaires à *a* et *b*; par contre, l'existence de plans de glissement qui introduisent un vecteur $c/2$ entre un atome x, y, z et son équivalent x, $\bar{y}$, $z + 1/2$ par exemple, rend possible cette interprétation. Donc le groupe de recouvrement serait I*bam*.

Ceci s'accorde avec le travail effectué par Kripyakevich, Yarmolyuk, Gladyshevskii ([10]), à partir du groupe spatial I*bam* sur le composé $Nb_2Cr_4Si_5$

voisin de la phase « $Nb_3Cr_7Si_{10}$ » signalée par Goldschmidt. Le groupe de recouvrement différent de celui des stannures (*Immm*) explique l'impossibilité d'obtenir des solutions solides : siliciure-stannure et germaniure-stannure.

Les structures des composés V_6Si_5 et Ti_6Ge_5 sont en cours d'affinement : elles sont isomorphes de $Nb_2Cr_4Si_5$; les résultats définitifs seront publiés très prochainement.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) J. HALLAIS, J.-P. SÉNATEUR et R. FRUCHART, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1947.

(2) J. HALLAIS, P. SPINAT et R. FRUCHART, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 387.

(3) E. I. GLADYSHEVSKII, V. YA. MARKIV, YU. V. EFIMOV, E. M. SAVITSKII et V. V. BARON, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Neorg. Mater., 1, 1965, p. 1115.

(4) MARKIV, *Acta Cryst. VIIth Internat. Congress and Symposium*, Moscou, 6, n° 31 1966, p. A 84.

(5) J. R. OGREN, T. G. ELLIS et J. F. SMITH, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 968.

(6) J. H. N. VAN VUCHT, H. A. C. M. BRUNING, H. C. DONKERSLOOT et A. H. GOMES DE MESQUITA, *Philips Research Reports*, 19, 1964, p. 407.

(7) H. J. GOLDSCHMIDT et J. A. BRAND, *J. less-common Metals*, 3, 1961, p. 34.

(8) Avec la collaboration de Y. Dusausoy et J. Protas, Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy.

(9) HOWELLS, PHILIPS et ROGERS, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 210.

(10) KRIPYAKEVICH, YARMOLYUK et GLADYSHEVSKII, *Kristallografiya*, 13, n° 5, 1968, p. 781.

(P. H. : *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e;*
P. S., J. H. et R. F. : *C. E. C. M., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne;*
J. M. A. et J. O. : *Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide de la Faculté des Sciences de Nancy, associé au C. N. R. S., 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la méthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Colleter**, **Michel Gadret** et **Michel Goursolle** présentée par M. Jean Wyart.

Ce dérivé de la thiocarbamoyl-4 pyridine ne présente qu'une faible activité antituberculeuse.

L'intérêt de la détermination de sa structure réside dans la possibilité de pouvoir la comparer avec celle de composés très actifs [1], tels que les dérivés éthylé et propylé.

La méthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine cristallise dans le système monoclinique.

Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = 7{,}82 \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$b = 14{,}08 \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$c = 7{,}50 \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$\beta = 109^\circ 70 \pm 0{,}50,$$

le volume de la maille : $v = 777$ Å^3;
le groupe de symétrie : P $2_1/c$.

La densité de noircissement des taches de diffraction des rétigrammes de De Jong a été mesurée par comparaison visuelle avec une échelle de noircissement de raison 1,15. Les facteurs de structure F_0 (*hkl*) ont été ensuite calculés. La fonction de Patterson nous a permis de placer l'atome de soufre.

La méthode de l'atome lourd a conduit ensuite à une structure de « départ ».

L'affinement tridimensionnel de celle-ci, par la méthode des moindres carrés, a été réalisé par le programme de F. R. Ahmed sur ordinateur « I. B. M. » 360-44 [2].

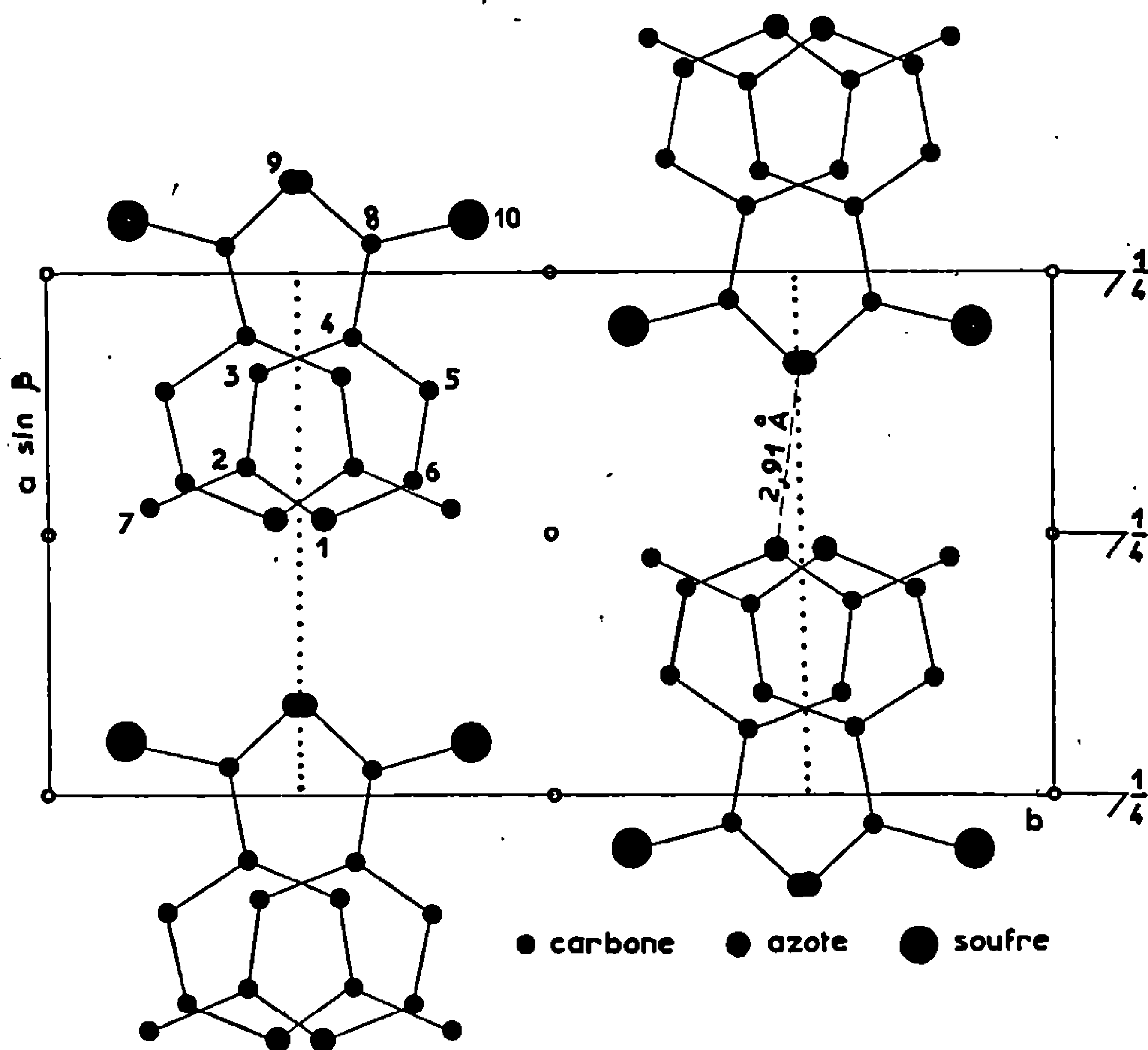
Quatre cycles de calcul ont conduit aux positions atomiques suivantes :

TABLEAU.

	N°.	x.	y.	z.	B_{iso} (Å^2).
Azote	1	0,533 94	0,273 87	—0,116 33	2,953
Carbone	2	0,636 43	0,199 49	—0,134 31	2,440
	3	0,809 64	0,210 60	—0,142 66	2,664
	4	0,878 16	0,305 17	—0,134 05	2,041
	5	0,774 47	0,380 40	—0,116 30	2,993
	6	0,603 48	0,363 36	—0,108 19	3,077
	7	0,553 38	0,100 65	—0,146 25	4,715
	8	1,059 09	0,321 97	—0,146 56	2,171
Azote	9	1,183 02	0,253 32	—0,072 04	3,926
Soufre	10	1,102 24	0,419 45	—0,252 20	3,351

Ces résultats correspondent à un facteur de reliabilité R = 0,14 pour 1051 réflexions dont 921 observées.

L'affinement se poursuit pour préciser les coefficients d'agitation anisotrope des différents atomes.



La figure, projection sur le plan (001), montre un empilement de part et d'autre du plan de glissement. On remarque aussi des chaînes de molécules réunies par une liaison —N—H...N de 2,91 Å. Le plan du groupement thiocarbamoyl fait, avec le plan moyen du cycle, un angle de 34° environ.

Nous poursuivons l'étude de l'arrangement moléculaire et de la cohésion cristalline.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(¹) LIBERMANN, RIST, GRUMBACH et SALS, *Bull. Soc. Chim. Biol. Fr.*, 39, 1957, p. 1195-1200.

(²) F. R. AHMED, S. R. HALL, M. E. PIPPY et C. P. HUBER, *World list of cristallographie programs*, 1966, 2th ed., appendix, p. 52.

(*Laboratoire de Cristallographie de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Bordeaux, place de la Victoire, 33-Bordeaux, Gironde* et *Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des composés ternaires du zirconium du type arsénosulfure.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Barthelat, Yves Jeannin** et **Jean-François Rancurel** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés Zr_xAs_2S, Zr_xAs_2Se, Zr_xAs_2Te, Hf_xAs_2S, Hf_xAs_2Se, Hf_xAs_2Te et Zr_xSb_2Te, où x est inférieur à 2, ont été obtenus sous forme de monocristaux par synthèse directe à partir des éléments constitutifs. Ces composés homologues cristallisent dans le groupe de symétrie $P4/nmm$.

En raison de l'existence des composés ternaires naturels que sont les arsénopyrites et à la suite des travaux de Onken, Vierheilig et Hahn sur les silico et germanochalcogénures de zirconium et de hafnium [2], une étude des systèmes ternaires formés à partir d'un métal de la colonne IV et de deux éléments non métalliques choisis dans les colonnes V et VI a été entreprise.

Les composés obtenus sont très bien cristallisés lorsque les proportions mises en présence correspondent à la composition $Me_2X'_2X''$, où Me est le métal, X′ l'élément de la colonne V et X″ celui de la colonne VI.

La pureté des éléments utilisés pour les synthèses est égale à 99,5 % pour le zirconium, à 99,9 % pour le sélénium et le hafnium, à 99,7 % pour le tellure, et elle est supérieure ou égale à 99,5 % pour l'arsenic et l'antimoine. Les éléments, pesés en respectant les rapports en atomes $X'/Me = 1$ et $X''/Me = 2$, sont mis en présence dans une enceinte réactionnelle en silice. La mise sous vide, avant scellement, est opérée au moyen d'une pompe à vapeur de mercure associée à un piège à azote liquide. Quant au traitement thermique nécessaire à la réaction, il comporte un préchauffage de 24 h à 600°C suivi d'un chauffage d'homogénéisation d'une semaine à 1000°C. Dans ces conditions, on obtient une poudre microcristalline contenant en général quelques monocristaux; afin de favoriser la croissance de ces derniers, il convient d'ajouter dans l'enceinte réactionnelle 10 mg environ d'iode bisublimé [3] et d'appliquer entre ses extrémités un léger gradient de température. Les cristaux obtenus, stables à l'air et dont la plus grande dimension est voisine de 1 mm, se présentent habituellement sous la forme de prismes quadratiques possédant un vif éclat métallique. Notons que les composés ternaires où X′ est l'antimoine n'ont encore pu être préparés dans ces conditions expérimentales et malgré des essais effectués à diverses températures. Seule s'est avérée facile l'obtention de monocristaux de Zr_xSb_2Te, mélangés toutefois à une poudre inhomogène qui contient en particulier de l'antimoine non combiné.

Il est bien connu que le zirconium et certaines de ses combinaisons présentent une grande réactivité vis-à-vis de la silice : dans notre cas, ce phénomène s'est manifesté notamment par la présence de monocristaux

de zircon décelés dans la poudre issue de la réaction. Pour limiter cette réaction parasite, nous avons été amenés à effectuer la synthèse dans un creuset d'alumine frittée Alucer introduit dans l'enceinte de silice.

Un monocristal de chacun des composés ternaires Zr_xAs_2S, Zr_xAs_2Se, Zr_xAs_2Te, Hf_xAs_2S, Hf_xAs_2Se, Hf_xAs_2Te et Zr_xSb_2Te a été monté sur la tête goniométrique d'une chambre de précession de Buerger, le rayonnement X utilisé étant celui du molybdène; les monocristaux présentent la même symétrie quadratique. Les clichés de précession contenant les réflexions des plans $(h0l)$, $(h1l)$, $(h2l)$, $(hk0)$, $(hk1)$ et $(hk2)$ mettent en évidence l'existence d'une seule et même extinction systématique : $h + k = 2n$ pour les plans $(hk0)$; cette caractéristique confère à l'ensemble des composés homologues étudiés le même groupe de symétrie $P4/nmm$. Les valeurs mesurées des paramètres cristallographiques sont consignées dans le tableau I. Notons que plusieurs monocristaux issus d'une même synthèse ont toujours accusé des paramètres identiques, vérifiant ainsi l'homogénéité du produit préparé.

TABLEAU I.

Composé.	Température de préparation (°C).	Aspect.	Paramètres cristallographiques. a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
Zr_xAs_2S	1000	Gris argent	$3,68 \pm 0,01$	$8,04 \pm 0,02$	2,18
Zr_xAs_2Se	980	» »	$3,73 \pm 0,01$	$8,09 \pm 0,02$	2,17
Zr_xAs_2Te	950	Mordorés	$3,82 \pm 0,01$	$8,22 \pm 0,02$	2,15
Hf_xAs_2S	980	Gris	$3,62 \pm 0,01$	$8,05 \pm 0,02$	2,22
Hf_xAs_2Se	950	»	$3,68 \pm 0,01$	$8,07 \pm 0,02$	2,19
Hf_xAs_2Te	930	Gris-jaune	$3,74 \pm 0,01$	$8,18 \pm 0,02$	2,18
Zr_xSb_2Te	890	Gris-noir	$3,86 \pm 0,01$	$8,60 \pm 0,02$	2,23

Les combinaisons étudiées sont donc isomorphes entre elles; elles le sont aussi avec les silico et germanochalcogénures isolés par Hahn et coll. ([2]) qui leur attribuent le type PbFCl et la formule $MeYX''$ (Me = Zr, Hf; Y = Si, Ge; X'' = S, Se, Te). Si les proportions ZrAsS sont mises en présence, le cliché de rayons X de la poudre obtenue est complexe et ne contient pas les raies de Zr_xAs_2S. Signalons à ce sujet que Hulliger ([5]) a trouvé pour GdAsS et GdAsSe un type de cristallisation orthorhombique. Étant donnée la composition différente de nos composés, $Me_2X'_2X''$ (Me = Zr, Hf; X' = As, Sb; X'' = S, Se, Te), il nous a paru intéressant d'en étudier la structure cristallographique : cette étude est en cours. Par ailleurs, cette différence nous a amenés à vérifier la formule par l'analyse chimique; en effet, des réactions parasites peuvent, par soustraction de zirconium, altérer la formule initialement prévue : l'utilisation d'un creuset d'alumine n'élimine pas la possibilité d'existence d'un composé volatil du zirconium agressif vis-à-vis de la silice, existence impliquée d'ailleurs par la présence d'iode.

TABLEAU II.

Essais.		Mode d'attaque.	$\frac{Se}{As}$ (atomes).	$\frac{Se}{Zr}$ (atomes).	Masse de produit attaquée (mg).	Masse de produit retrouvée par dosage (mg).
Poudres.	1er essai...	Acide	0,50 ± 0,02	–	–	–
	2e » ...	»	0,51 ± 0,02	–	–	–
	3e » ...	»	0,51 ± 0,02	–	–	–
		Brome	0,52 ± 0,02	0,58 ± 0,02	36,5 ± 0,2	35,0 ± 0,8
	4e » ...	Acide	0,50 ± 0,02	–	–	–
		Brome	0,49 ± 0,02	0,62 ± 0,02	48,8 ± 0,2	46,2 ± 0,8
Cristaux triés.........		Acide	0,51 ± 0,02	0,71 ± 0,02	43,2 ± 0,2	43,4 ± 0,8

Seule l'analyse chimique du composé Zr_xAs_2Se a été menée à son terme, après une étude préalable réalisée avec des poudres dont les diagrammes de Debye-Scherrer étaient identiques à ceux des monocristaux. La mise en solution peut être effectuée de deux manières : par attaque à chaud avec l'eau régale ou, à froid et dans une enceinte vide d'air, par le brome. Le zirconium, l'arsenic et le sélénium sont alors dosés par spectrophotométrie d'absorption : l'arsenic gênant le dosage du zirconium, ce dernier est séparé sous forme d'hydroxyde avant d'être combiné avec l'alizarine ([4]). L'arsenic est dosé sous forme d'arsénimolybdate et le sélénium au moyen de la 3,3'-diaminobenzidine. Les résultats obtenus avec diverses poudres sont rassemblés dans le tableau II. La présence inévitable de zircon et de débris de silice ne permet pas de retrouver exactement la masse de produit engagée si l'analyse est pratiquée sur une poudre. Ce n'est pas le cas si l'analyse est conduite sur des monocristaux triés à partir d'un échantillon de composition Zr_xAs_2Se. Il apparaît clairement (tableau II) que le rapport Se/As mesuré correspond à la valeur prévue 1/2; quant au zirconium, des réactions secondaires en consomment une quantité variable d'une synthèse à l'autre, entraînant pour le composé la formule Zr_xAs_2Se, issue de l'analyse, où x est légèrement inférieur à 2.

L'analogie structurale étroite des arsénochalcogénures et des silicochalcogénures de zirconium nous a incités à rechercher la présence de silicium dans les composés Zr_xAs_2X préparés. Une analyse par activation, réalisée sur un monocristal, a permis de conclure sans ambiguïté à l'absence de cet élément.

Les composés homologues de Zr_xAs_2Se sont en de nombreux points comparables aux composés du type ZrSiS. Ils sont formés avec le même métal et les mêmes chalcogènes, le groupe de symétrie P4/*nmm* leur est commun et leurs paramètres cristallographiques sont voisins. Cependant, alors que, dans le cas des silico et germanochalcogénures, le remplacement du soufre par le sélénium, puis par le tellure, se traduit par un accroissement très sensible du volume de la maille, ce phénomène est

TABLEAU III.

Composé Me Y X″.	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.	Vol. at. (Å³).	Composé $Me_x X'_2 X''$.	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.	Vol. at. (Å³).
ZrGeS....	3,61	8,00	2,22	104	Zr_xAs_2S.....	3,68	8,04	2,18	109
ZrGeSe...	3,69	8,24	2,23	112	Zr_xAs_2Se...	3,73	8,09	2,17	113
ZrGeTe...	3,83	8,60	2,25	126	Zr_xAs_2Te...	3,82	8,22	2,15	123

atténué dans le cas des arsénochalcogénures; le tableau III permet la comparaison des composés ternaires pour lesquels $X' = As$ et $Y = Ge$. Sans doute convient-il de rattacher cette différence de variation à une teneur en chalcogène différente entre nos composés du type $Me_x X'_2 X''$ et ceux préparés par Hahn et coll. du type $MeYX''$.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(¹) Avec la collaboration technique de Mlle Renée Bel.

(²) H. Onken, K. Vierheilig et H. Hahn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333, 1964, p. 267-279.

(³) H. Schäfer et W. Fuhr, *J. Less-Com. Met.*, 8, 1965, p. 375.

(⁴) G. B. Wengert, *J. Anal. Chem.*, 249, 1952, p. 1449.

(⁵) F. Hulliger, *Nature*, 219, nº 5152, 1968, p. 373-374.

(*Département de Chimie inorganique,*
Laboratoire associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'un acide antimonique amorphe à partir de l'acide antimonique jeune en solution. Étude de sa stabilité.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Colin** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le passage à l'état solide d'un acide antimonique jeune, en évitant tout phénomène de vieillissement, permet d'obtenir un composé amorphe. Ce dernier ne peut reprendre son évolution normale vers l'état cristallisé qu'en milieux aqueux; à sec il évolue différemment par déshydratation spontanée accompagnée d'une diminution de réactivité chimique.

Les diverses méthodes décrites dans la littérature pour préparer l'acide antimonique à l'état solide conduisent à un produit cristallisé [(1), (2)]. Par analogie avec les acides stanniques qui se présentent sous deux formes, l'une amorphe, l'autre cristallisée (dites formes α et β), et compte tenu des phénomènes de vieillissement se produisant dans les solutions d'acide antimonique (3) comme dans les solutions d'acide stannique (4), il devait être possible d'isoler un acide antimonique amorphe en plus de la forme cristallisée. Un essai de ce type a été entrepris par Simon et Thaler (1) en hydrolysant $SbCl_5$ à basse température ($0 \pm 1^\circ C$) mais leur produit est cristallisé comme en témoignent les diagrammes de rayons X. Les propriétés qu'ils indiquent pour ce corps sont d'ailleurs pratiquement identiques à celles de l'espèce parfaitement cristallisée alors que, comme nous le verrons plus loin, l'acide antimonique amorphe possède des propriétés très différentes. Cet échec est probablement dû au fait que le précipité, souillé d'acide chlorhydrique, était maintenu en milieux aqueux environ un mois pour le purifier par dialyse. Comme nous l'avons constaté antérieurement (3), ce temps est plus que suffisant pour permettre la structuration d'un acide antimonique initialement amorphe.

Plus récemment, Mitsuo Abe et Takuji Ito (5) ont amélioré la méthode de Simon et Thaler en diminuant le temps de lavage. Nous pensons que cette méthode reste imparfaite en raison des pertes importantes qu'elle entraîne, car l'acide antimonique amorphe est relativement soluble dans l'eau. D'autre part, il importe d'éviter la formation, en milieu aqueux, de macromolécules solubles se développant au cours du temps à température ordinaire (6). Séparées de la solution mère par centrifugation, elles conduisent en effet à un solide cristallisé qui ne peut être décelé aux rayons X dans le produit résultant de l'évaporation de la solution initiale. Dans ces conditions, il est nécessaire de réduire au strict minimum les manipulations en milieu aqueux. La méthode que nous proposons permet d'éviter à la fois les pertes de produit par lavage et le développement des macromolécules.

PRÉPARATION D'UN ACIDE ANTIMONIQUE AMORPHE. — Nous avons pu obtenir cet acide antimonique contenant un minimum de forme cristallisée en partant d'une solution *jeune, ne renfermant pas d'autre soluté que l'acide antimonique* et *solidifiée très rapidement*. La solution réalisant ces deux premières conditions est préparée en déplaçant les ions H^+ d'une résine échangeuse de cations (Dowex 50 X 2) par une solution d'antimoniate de potassium. La troisième condition est remplie lorsque l'on congèle aussitôt la solution ainsi préparée; le glaçon ainsi obtenu est plongé dans de l'alcool à — 4°C et fond en laissant de fines paillettes blanches insolubles que l'on filtre et sèche rapidement à 25°C. Un diagramme de rayons X montre que le produit ainsi préparé est amorphe. Par sa présentation en paillettes brillantes et opaques, il diffère très nettement du produit cristallisé que l'on obtient en plaques translucides et ternes.

ÉVOLUTION SPONTANÉE DE L'ACIDE AMORPHE. — Un acide antimonique amorphe conservé *à sec*, et à *température ordinaire*, subit une diminution de réactivité chimique d'autant plus importante qu'il a été préparé depuis plus longtemps. Nous avons pu suivre cette baisse de réactivité en déterminant la vitesse avec laquelle le composé est réduit par les iodures. L'acide antimonique est mis en présence d'iodure à la concentration 0,05 M, en milieu HCl 3N, à 25°C, et l'iode formé est réduit par du thiosulfate au fur et à mesure de sa formation. La loi de vitesse observée est du premier ordre. Les constantes de vitesse mesurées sont représentées dans le tableau suivant, en fonction de l'âge de l'acide ;

Age de l'acide....	1 semaine.	10 semaines.	6 mois.	9 mois.	5 ans.
k (mn^{-1})........	0,14	$1,56.10^{-2}$	$4,16.10^{-3}$	$2,89.10^{-3}$	$1,18.10^{-3}$

Cette diminution de réactivité pourrait correspondre à une transformation progressive de l'acide antimonique amorphe en forme cristallisée, considérablement moins réactive (³). Une étude cristallographique de composés d'âges différents montre cependant qu'il n'en est rien.

Par contre, la teneur en eau de ces composés varie suivant leur âge, il se produit au cours du temps une déshydratation spontanée, déjà mentionnée par Mitsuo Abe et Takuji Ito (⁵). Le tableau ci-dessous donne une idée du phénomène.

Age de l'acide...	1 jour.	18 jours.	20 semaines.	9 mois.	5 ans.
Composition.....	Sb_2O_5 6,4 H_2O	Sb_2O_5 6 H_2O	Sb_2O_5 4,9 H_2O	Sb_2O_5 4,2 H_2O	Sb_2O_5 3,4 H_2O

On peut dès lors penser que la diminution de réactivité chimique de l'acide antimonique au cours du temps est liée au départ de l'eau de la molécule. Pour nous en assurer, nous avons fait le vide sur un acide fraîchement préparé. afin d'obtenir des composés d'hydratations différentes, et nous avons comparé leurs réactivités chimiques. Les résultats, consignés

dans le tableau suivant, sont semblables à ceux obtenus avec les composés qui se sont spontanément déshydratés et confirment l'hypothèse précédente.

Composition de l'acide........	$Sb_2O_5 7{,}5 H_2O$.	$Sb_2O_5 5 H_2O$.	$Sb_2O_5 4{,}3 H_2O$.	$Sb_2O_5 3{,}8 H_2O$.
k (mn^{-1})....	0,175	$1{,}08.10^{-2}$	$2{,}1.10^{-3}$	$1{,}56.10^{-3}$

Évolution en milieu aqueux. — 1° *Une suspension aqueuse* d'acide antimonique amorphe fraîchement préparé devient rapidement opalescente ; simultanément sa réactivité chimique diminue pour devenir comparable à celle d'une suspension aqueuse d'acide antimonique cristallisé. Une étude cristallographique du composé solide obtenu à partir d'une suspension âgée de plus de 24 h montre qu'il est effectivement cristallisé.

Dans le cas d'une *solution* d'acide antimonique ([6]), la cristallisation est liée à la formation de macromolécules solubles, grossissant peu à peu et finissant par se séparer de la solution. Il paraît logique de penser que la transformation de l'acide antimonique amorphe en un produit cristallisé obéit au même processus. De fait, on commence par observer un passage en solution de la suspension, suivi par la formation de macromolécules. Les phénomènes sont donc tout à fait comparables que l'on parte d'un composé solide ou d'une solution.

2° Si un acide antimonique amorphe que l'on a laissé se déshydrater spontanément est beaucoup moins soluble qu'un composé fraîchement préparé ([5]), il n'en reste pas moins que sa solubilisation s'accompagne aussi de la formation de macromolécules conduisant à l'acide antimonique cristallisé. Quel que soit l'âge de l'acide étudié, la diffusion lumineuse permet toujours de constater une évolution rapide du composé solubilisé lorsque sa concentration est supérieure à environ 2.10^{-4} M ([6]).

Comportement de l'acide amorphe en milieu alcoolique. — Un composé fraîchement préparé, en contact prolongé, à température ordinaire, avec de l'alcool absolu, conserve toute sa réactivité chimique. De même, il ne subit pas d'altération sensible si on le chauffe à reflux dans ce solvant pendant quelques heures. Ceci s'explique si l'on considère, d'une part qu'il est insoluble dans l'éthanol et ne peut donc évoluer vers une forme cristalline, et si l'on suppose d'autre part que la présence d'éthanol l'empêche de se transformer en un composé amorphe moins hydraté, donc moins réactif. Ces deux points ont été vérifiés expérimentalement, respectivement par cristallographie et par thermogravimétrie : après un séjour prolongé dans l'éthanol le produit reste bien amorphe et conserve une teneur en eau relativement élevée, supérieure à $6 H_2O$ par Sb_2O_5. De plus, nous nous sommes assurés par spectrométrie infrarouge qu'il n'y a pas fixation d'alcool dans le produit. Il est donc possible, en milieu alcoolique, de conserver à un acide antimonique amorphe toutes ses caractéristiques pendant un temps considérable.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) A. SIMON et E. THALER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 161, 1927, p. 113.
(2) G. NATTA et M. BACCAREDDA, *Gazz.*, 66, 1936, p. 308; J. LEFEBVRE, Brevet C. E. A. 1.470.347, 1967; L. H. BAETSLE et D. HUYS, *J. Inorg. Nucl. chem.*, 30, 1968, p. 639.
(3) S. CAHUZAC et J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1127.
(4) J. GUÉRON, *Ann. Chim.*, 3, 1935, p. 225.
(5) MITSUO ABE et TAKUJI ITO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41, nº 2, 1968, p. 333-342.
(6) J. LEFEBVRE et J. LEMERLE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 604.

(*Faculté des Sciences, Chimie III,*
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les carbonato- et hydrogénocarbonatoplombates* (II) *de potassium.* Note (*) de Mlle **Francine Fromage** et Mme **Sylviane Fiorina**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré par polarographie et échange d'ions sur résine anionique, l'existence de quatre complexes $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$, $[Pb(CO_3)_3]^{4-}$ $[Pb(HCO_3)_2]^0$ et et $[Pb(HCO_3)_4]^{2-}$ dont les constantes de stabilité sont respectivement :

$\log \beta_2 = 7,9$, $\log \beta_3 = 9,1$ $\log \beta'_2 = 5,6$ et $\log \beta'_4 = 5,3$ $(\mu = 1,8)$.

Étude polarographique. — La réduction à l'électrode à goutte de mercure de solutions contenant Pb^{2+}, CO_3^{2-} et HCO_3^- s'effectue en une seule étape biélectronique et d'une manière réversible.

1° *En présence de carbonate.* — Afin d'éviter la formation de précipités dus à une valeur trop élevée du pH, nous avons opéré avec un mélange de CO_3^{2-} et HCO_3^- tel que $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4$, après avoir vérifié que l'introduction de HCO_3^- n'engendre pas de variation de $E_{1/2}$ en présence de CO_3^{2-}. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

$$[Pb(NO_3)_2] = 10^{-4}\ M, \qquad [K_2CO_3] \text{ varie de } 3.10^{-2} \text{ à } 6.10^{-1}\ M$$

(précipitation en dessous de 3.10^{-2} et réduction irréversible au-dessus de 6.10^{-1} M). La force ionique est maintenue à 1,8 par addition de solutions saturées de KNO_3. D'après les droites $E_{1/2} = f(\log[CO_3^{2-}])$, on obtient les résultats suivants en appliquant les relations de Souchay-Faucherre [1] :

— Pour $3.10^{-2} < [CO_3^{2-}] < 4.10^{-1}$ M, la pente de la droite de — 0,059 V implique l'existence de l'anion complexe $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$.

Sa constante de stabilité apparente est $\log \beta = 7,9$ pour $\mu = 1,8$.

— Pour $[CO_3^{2-}] > 4.10^{-1}$ M, la pente de la droite de — 0,090 V correspond à un autre anion complexe du type $[Pb(CO_3)_3]^{4-}$ dont la constante de stabilité apparente est $\log \beta_3 = 9,1$.

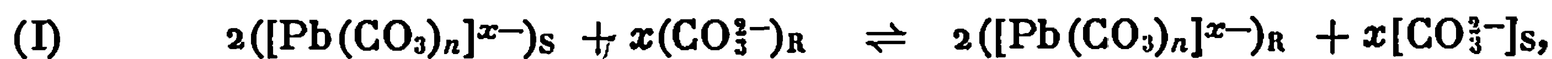
2° *En présence d'hydrogénocarbonate.* — $[Pb(NO_3)_2] = 10^{-4}$ M, $[KHCO_3]$ varie de 5.10^{-1} à 1,8 M. La force ionique est maintenue à 1,8 par addition de KNO_3.

Dans ces conditions, on obtient les résultats suivants :

— Pour $0,5 < [HCO_3^-] < 1,35$ M, la droite $E_{1/2} = f(\log[HCO_3^-])$ de pente — 0,060 V, implique l'existence du complexe $[Pb(HCO_3)_2]^0$ dont la constante de stabilité apparente est $\log \beta'_2 = 5,6$ pour $\mu = 1,8$.

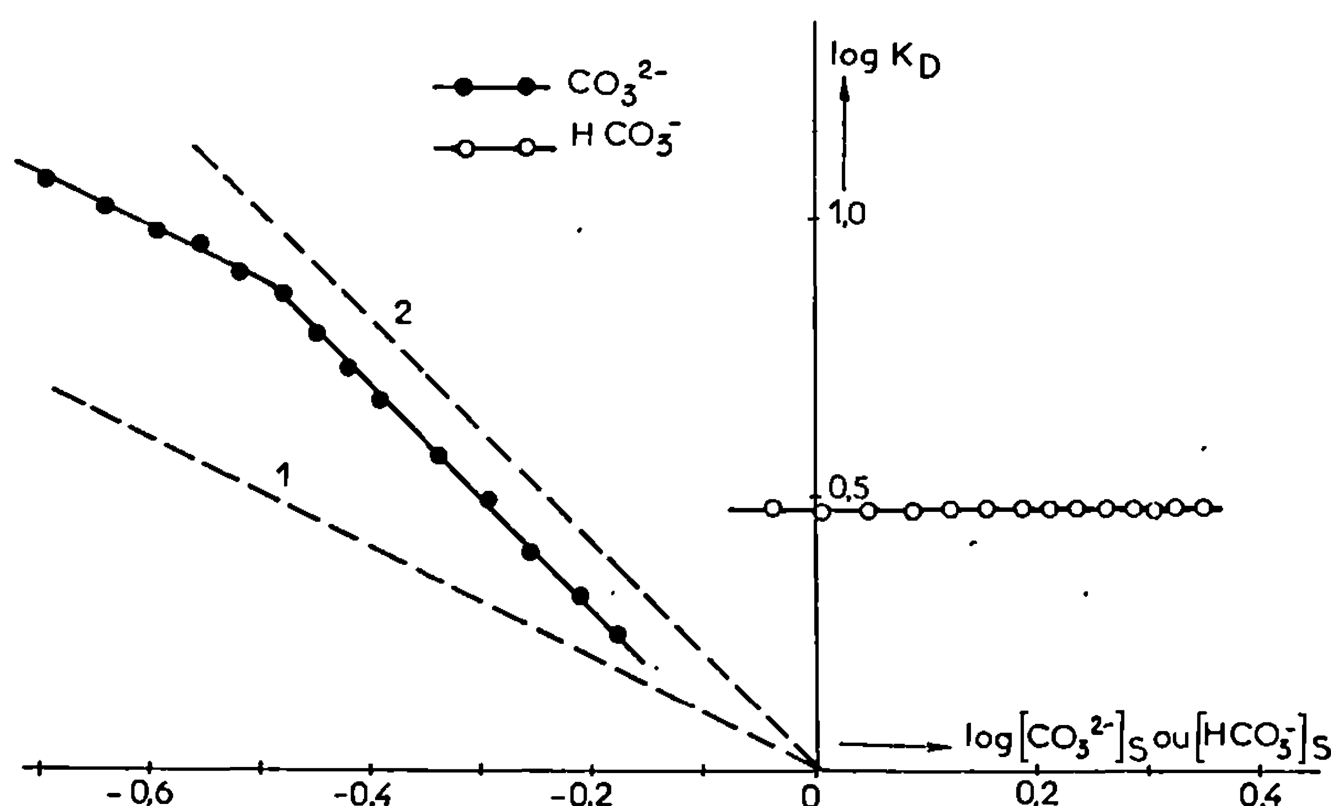
— Pour $[HCO_3^-] > 1,35$ M, la pente de la droite de — 0,120 V correspond à un autre anion complexe du type $[Pb(HCO_3)_4]^{2-}$ dont la constante de stabilité apparente est $\log \beta'_4 = 5,3$ pour $\mu = 1,8$. La stabilité plus faible des hydrogénoplombates (II) explique pourquoi l'introduction de petites quantités d'ions HCO_3^- ne perturbe pas les équilibres en présence d'ions CO_3^{2-}.

ÉTUDE PAR RÉSINE ÉCHANGEUSE D'IONS. — Par une méthode analogue à celle que nous avons utilisée lors de l'étude des carbonates complexes des lanthanides [(2), (3)] et de cuivre (4), nous pouvons envisager les réactions d'échange suivantes :


(I) $2([Pb(CO_3)_n]^{x-})_S + x(CO_3^{2-})_R \rightleftharpoons 2([Pb(CO_3)_n]^{x-})_R + x[CO_3^{2-}]_S$,


(II) $([Pb(HCO_3)_m]^{y-})_S + y(HCO_3^-)_R \rightleftharpoons ([Pb(HCO_3)_m]^{y-})_R + y[HCO_3^-]_S$,

où R et S symbolisent les phases résine et solution. Pour un complexe donné, la courbe $\log K_D = f(\log[CO_3^{2-}]_S$ ou $[HCO_3^-]_S)$ est une droite dont la pente est égale respectivement à $-x/2$ et $-y$. Les mesures des coefficients de distribution K_D permettent donc de déterminer les charges x et y des complexes formés en présence de CO_3^{2-} et HCO_3^-.



1° *En présence de carbonate.* — Les conditions opératoires sont les suivantes :

$$[Pb(NO_3)_2] = 5.10^{-4}\ M \qquad [K_2CO_3] \text{ varie de } 2.10^{-1} \text{ à } 6,5.10^{-1}\ M$$

(précipitation en dessous de 2.10^{-1} et équilibre (I) détruit au-dessus de $6,5.10^{-1}$). Comme précédemment, nous maintenons $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4$. Chaque solution contenant 4 g de résine sèche Dowex 1-X 8 (50-100 mesh) sous forme carbonate est agitée pendant 12 h. Il est nécessaire d'ajouter Pb^{2+} très lentement, goutte à goutte, dans la solution contenant déjà la résine en suspension et sur laquelle il se fixe aussitôt partiellement, sinon pour les plus faibles concentrations en CO_3^{2-} le complexe formé précipite. Le carbonate complexe élué par une solution d'acide nitrique diluée est dosé par complexométrie avec l'E. D. T. A. 10^{-3} M à pH 4 en présence d'hexaméthylène-tétramine et de xylénolorange.

Le plomb en solution est dosé par polarographie car l'excès d'ions K^+ provenant de K_2CO_3 perturbe le dosage volumétrique.

On voit, sur la figure, que les points expérimentaux se rangent sur une droite de pente 1 pour $[CO_3^{2-}]_S < 3{,}25.10^{-4}$ M et sur une droite de pente 2 pour $[CO_3^{2-}]_S > 3{,}25.10^{-4}$ M, correspondant respectivement aux ions complexes $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$ et $[Pb(CO_3)_3]^{4-}$. (Droites théoriques de pentes 1 et 2 en traits discontinus sur la figure.)

2° *En présence d'hydrogénocarbonate.* — Les conditions opératoires sont identiques, mais la résine employée est sous forme hydrogénocarbonate. Les solutions précipitent lorsque $[HCO_3^-]_S < 9.10^{-4}$ M. La droite obtenue a une pente nulle, correspondant au composé $[Pb(HCO_3)_2]^0$.

Pour $[HCO_3^-]_S > 2{,}2$ M, K_D diminue très fortement et le plomb n'est pratiquement plus fixé sur la résine, ce qui ne permet pas de mettre en évidence l'ion $[Pb(HCO_3)_4]^{2-}$ qui devrait cependant exister pour les plus fortes concentrations de $KHCO_3$.

Les résultats obtenus par les deux méthodes se recoupent. Ils sont conformes à ceux qui ont déjà été obtenus antérieurement pour le dicarbonatoplombate [5] mais diffèrent dans le cas des hydrogénocarbonates [[6], [7]]. Quant au tricarbonatoplombate, son existence n'avait jamais été mentionnée jusqu'à présent.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 123, 1947, p. 529.
(2) F. Fromage, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 30.
(3) F. Fromage, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2052.
(4) F. Fromage et S. Fiorina, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1511.
(5) J. Faucherre et Y. Bonnaire, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3075.
(6) H. Schirai, *J. Chem. Soc. Japan*, 82, 1961, p. 1179.
(7) N. N. Baranova, *Russ. J. inorg. Chem.*, 12, n° 6, 1967, p. 760.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, 51-Reims, Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* As_2O_3-P_2O_5-H_2O *à* 20°C. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dachet**, **Ferdinand d'Yvoire** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système As_2O_3-P_2O_5-H_2O à 20°C a permis de caractériser et d'isoler trois composés cristallisés : $2As_2O_3.P_2O_5.H_2O$, $As_2O_3.P_2O_5.2H_2O$ et $As_2O_3.P_2O_5$. Les deux premiers sont probablement des oxyhydrogénophosphates d'arsenic : $As^{III}_2O_2(HPO_4)$ et $As^{III}O(H_2PO_4)$. Le dernier, $AsPO_4$, est isotype de As_2O_4; il cristallise dans le système orthorhombique : $a = 8,422$, $b = 7,211$, $c = 5,022$ Å; Z = 4; groupe spatial probable : $Pna2_1$.

Le système As_2O_3-P_2O_5-H_2O n'a été étudié que de façon très fragmentaire : Ghiron et Mangili (1) ont déterminé la solubilité de As_2O_3 dans des solutions d'acide phosphorique de concentrations diverses à 25, 60 et 99°C et précipité un composé de rapport molaire $As_2O_3/P_2O_5 = 1$; Horsch et Betsis (2) avaient auparavant obtenu $As_2O_3.P_2O_5$ et $2As_2O_3.5P_2O_5.6H_2O$ par réaction entre As_2O_3 et l'acide phosphorique aux environs de 300°C.

Aucun des composés précédents n'a été caractérisé de façon précise et il était intéressant d'entreprendre une étude plus approfondie du système, d'autant plus qu'on pouvait espérer d'utiles comparaisons avec le système As_2O_3-As_2O_5-H_2O examiné récemment dans notre laboratoire (3).

Le diagramme de phases à 20°C a été établi par la méthode des restes (*voir* figure). Les équilibres sont atteints après des durées d'agitation des ensembles variant de quelques jours à plusieurs mois. La détermination de la composition chimique des phases solides a exigé des précautions particulières en raison de l'étroitesse des faisceaux de droites solution-reste et de l'hygroscopicité des produits : après filtration, les restes sont essorés pendant plusieurs jours entre plaques poreuses, la filtration et l'essorage étant effectués sous une pression de vapeur d'eau égale à celle de la solution. Nous avons aussi préparé les différentes phases solides à l'état pur par des lavages de restes à l'éther anhydre, suivis d'un séchage en courant d'azote sec.

Ainsi avons-nous caractérisé les phases solides suivantes : As_4O_6, $2As_2O_3.P_2O_5.H_2O$ (2.1.1), $As_2O_3.P_2O_5.2H_2O$ (1.1.2), H_3PO_4 et $As_2O_3.P_2O_5$ (1.1.0 ou $AsPO_4$). Le tableau I donne la composition des solutions saturées aux limites des domaines de cristallisation.

TABLEAU I.

Phase solide		As_4O_6.	(2.1.1).	(1.1.2).		H_3PO_4.
Composition des solutions.	As_2O_3 %	1,7	0,44	~0,21	0,20	0
	P_2O_5 %	0	54,3	~61,5	68,3	68,5

TABLEAU II.

$2As_2O_3.P_2O_5.H_2O$.		$As_2O_3.P_2O_5.2H_2O$.		$AsPO_4$.			
d (Å).	I.	d (Å).	I.	h k l	d_{obs}.	d_{calc}.	I.
6,15	f	6,73	tF	1 1 0	5,478	5,478	m
5,17	tF	6,03	tF	2 0 0	4,211	4,211	F
4,786	mF	5,81	ttf	0 1 1	4,122	4,121	mf
4,459	ttf	4,271	F	1 1 1	3,7006	3,7018	tF
4,358	mF	3,931	mF	2 1 0	3,6360	3,6364	F
4,108	ttF	3,7967	ttF	0 2 0	3,6060	3,6057	F
3,8025	F	3,6550	tF	1 2 0	3,3127	3,3147	mF
3,7671	ttf	3,6343	ttf	2 0 1	3,2268	3,2269	mf
3,6315	F	3,6061	tf	2 1 1	2,9444	2,9454	ttF
3,4549	F	3,3680	mf	1 2 1	2,7658	2,7665	mF
3,2375	ttf	3,3533	F	2 2 0	2,7383	2,7388	mf
3,1266	tf	3,2989	tF	0 0 2	2,5097	2,5112	m
3,0710	ttF	3,0195	m	2 2 1	2,4045	2,4045	tf
2,9869	ttf	2,9639	F	3 1 1	2,3183	2,3202	f
2,9256	F	2,9025	tF	1 1 2	2,2824	2,2827	f
2,8440	f	2,7792	mf	3 2 0	2,2149	2,2151	ttf
2,8307	f	2,6800	tf	0 3 1	2,1689	2,1683	mF
2,7862	f	2,5222	ttf	2 0 2	2,1568	2,1568	mF
2,7731	tf	2,4562	f	1 3 1	2,0997	2,0998	F
2,7053	mf	2,4468	tf	2 3 0	2,0869	2,0876	tf
2,5868	m	2,4126	f	0 2 2	2,0614	2,0606	tf
2,5323	mf	2,3036	tf	4 1 0	2,0218	2,0211	ttf
2,5102	mf	2,2970	tf	1 2 2	2,0018	2,0016	ttf
2,4050	f	2,2527	mf	2 3 1	1,9278	1,9276	f
2,3932	m	2,2454	tF	4 1 1	1,8743	1,8749	mF

La phase (1.1.2) peut exister en présence de solutions sursaturées en H_3PO_4, de teneur en P_2O_5 supérieure à 68,3 %. Quant à $AsPO_4$, nous n'avons pas délimité son domaine de stabilité : on le trouve en présence de solutions contenant de 71 à 76 % de P_2O_5 environ, généralement sursaturées en H_3PO_4 (*voir* figure).

Les trois phosphates caractérisés sur le diagramme ont une solubilité non congruente et sont très hygroscopiques.

Le composé $2As_2O_3.P_2O_5.H_2O$ cristallise en aiguilles ou plaquettes allongées, fortement biréfringentes, à signe d'allongement positif. La comparaison de son spectre X de poudre (tableau II) avec celui de l'arséniate $2As_2O_3.As_2O_5.H_2O$ [3] montre que les deux composés sont vraisemblablement isotypes.

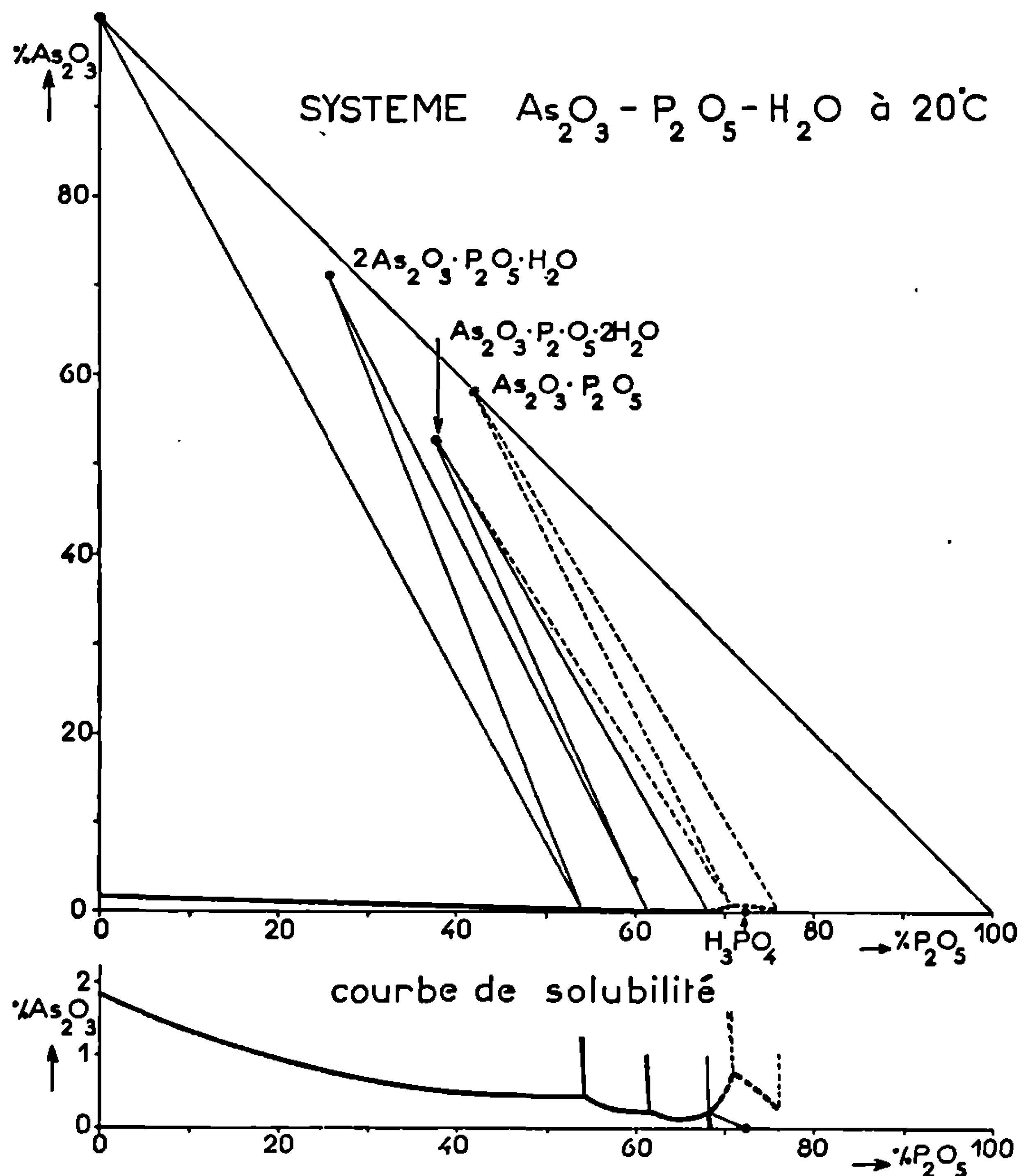
$As_2O_3.P_2O_5.2H_2O$ se présente en prismes de symétrie monoclinique.

$AsPO_4$ est obtenu à l'état microcristallin. La ressemblance de son spectre X (tableau II) avec celui de As_2O_4 [3] indique qu'il est isotype avec ce dernier. Elle a permis d'établir facilement qu'il cristallise aussi dans le système orthorhombique :

$$a = 8,422, \quad b = 7,211, \quad c = 5,022 \text{ Å} \quad (\text{précision} \pm 0,005 \text{ Å}).$$

On observe, comme avec As_2O_4, les extinctions caractéristiques des groupes d'espace P*nam* (D_{2h}^{16}) et P*na*2_1 (C_{2v}^{9}). Rappelons que le faciès des cristaux de As_2O_4 rendait plus probable le groupe P*na*2_1. Les mesures de densité conduisent à un nombre de groupements $AsPO_4$ par maille, Z = 4.

HYPOTHÈSES SUR LA STRUCTURE DES COMPOSÉS $2As_2O_3.P_2O_5.H_2O$ ET $As_2O_3.P_2O_5.2H_2O$. — L'étude de ces composés par résonance magné-



tique protonique montre qu'ils ne contiennent pas de molécules d'eau ([4]). En dehors de ce résultat, nous ne pouvons actuellement que formuler des hypothèses sur leur structure.

Si l'on considère les solutions à partir desquelles ils cristallisent et les équilibres qui interviennent au sein de ces solutions : dissociation de l'acide H_3PO_4 et dissociation de la base $As(OH)_3$ selon



$$As(OH)_3 \rightleftharpoons AsO^+ + OH^- + H_2O, \qquad k_b \simeq 10^{-14},$$

il apparaît, d'une part que les anions dont les concentrations sont prédominantes sont $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}, d'autre part qu'une fraction notable de l'arsenic doit être sous la forme de cation arsenyle AsO^+, vraisemblablement solvaté. Il semblerait alors logique de considérer les phases

qui précipitent comme des hydrogénophosphates d'arsenyle : $(AsO)_2(HPO_4)$ et $(AsO)(H_2PO_4)$. Cependant, la présence, dans l'état solide, de groupements arsenyle discrets est peu probable ([5]). Aussi, conformément aux règles de nomenclature ([6]) nous considérerons plutôt ces composés comme des oxyhydrogénophosphates d'arsenic : $As_2O_2(HPO_4)$ et $AsO(H_2PO_4)$.

(*) Séance du 5 mai 1969.

([1]) D. Ghiron et G. Mangili, *Gazzet. chim. ital.*, 65, 1935, p. 1244-1249.
([2]) S. M. Horsch et G. Betsis, *Praktika Akad. Athenon*, 3, 1928, p. 216-219.
([3]) F. d'Yvoire, F. Prades et H. Guérin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1514.
([4]) Étude faite par Mme Dorémieux-Morin (E. N. S. des Mines de Paris).
([5]) R. J. Gillespie et E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 450-459.
([6]) *Nomenclature en Chimie minérale* (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 581).

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences,* Bâtiment 414, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés thermodynamiques du trisulfure de titane.*

Note (*) de Mme **Élisabeth Tronc** et M. **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les pressions de vapeur de TiS_3 ont été évaluées à l'aide d'une thermobalance dans l'intervalle 465-600°C. La variation d'enthalpie libre obtenue pour la dissociation $2\,TiS_3 \rightarrow 2\,TiS_2 + S_2$ est $\Delta G_{cal} = 31\,400\ (\pm 1\,600) - 34{,}5\ (\pm 2{,}0)\,T$.

L'étude des diagrammes de phases des chalcogénures des métaux de transition, en particulier titane et zirconium comporte des ambiguïtés et des contradictions dont les origines sont sans doute l'absence d'équilibre thermodynamique et la méconnaissance du couple des variables pression-température, quand les solides peuvent être largement non stœchiométriques.

La réaction $2\,TiS_3 \rightleftharpoons 2\,TiS_2 + S_2$ et son homologue avec le zirconium ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches par diffraction X [(1), (2), (3)], mesures calorimétriques (4), ou étude des pressions au-dessus du mélange [(5) à (8)]. Des résultats quantitatifs ont été fournis par Biltz et coll. (5) qui, admettant que seules les molécules de soufre sont à l'état vapeur, mesuraient la pression totale à l'équilibre et calculaient la pression partielle de S_2. A partir des travaux de Braune et coll. (6), Haraldsen et coll. (7) ont réévalué les résultats de Biltz; les valeurs de p_{S_2} à 773, 798, 811 et 824°K sont respectivement égales à 30, 62, 90 et 127 mm de mercure. La variation d'enthalpie est $\Delta H = 36{,}6$ kcal (aucune marge d'incertitude n'est indiquée).

Nous avons repris ces expériences afin d'explorer une gamme de pressions et températures plus étendue.

Notre balance est une variante de celle qu'utilisent Elliott et Lemons (10), elle est asymétrique et l'ampoule réactionnelle constituant un demi-fléau est seule soumise aux traitements thermiques (suite de températures homogènes); les variations de poids lues sont, à des corrections systématiques près, directement liées à la masse M de vapeur contenue dans l'ampoule; il est donc possible de suivre en continu l'évolution de composition du solide, et aussi de saisir l'équilibre thermodynamique.

Dans la région biphasée, le système est monovariant. Imposer la température détermine la pression d'équilibre ainsi que le taux d'avancement α de la réaction compte tenu du volume de l'ampoule, des masse et composition globale initiales du solide. Seules des modifications de ces dernières peuvent entraîner la variation de α, donc déplacer le domaine d'existence de la zone biphasée puisque les ampoules utilisées ont même volume.

Nous avons rassemblé sur la figure 1 les résultats relatifs à trois séries de mesures différant par leurs conditions initiales : masses variables de TiS_3 accompagnées éventuellement d'excès connus de soufre libre. L'examen des trois courbes nous amène aux conclusions suivantes :

— il existe une relation commune $M = f(T)$ pour des compositions globales suffisamment éloignées de celles des phases extrêmes. La masse

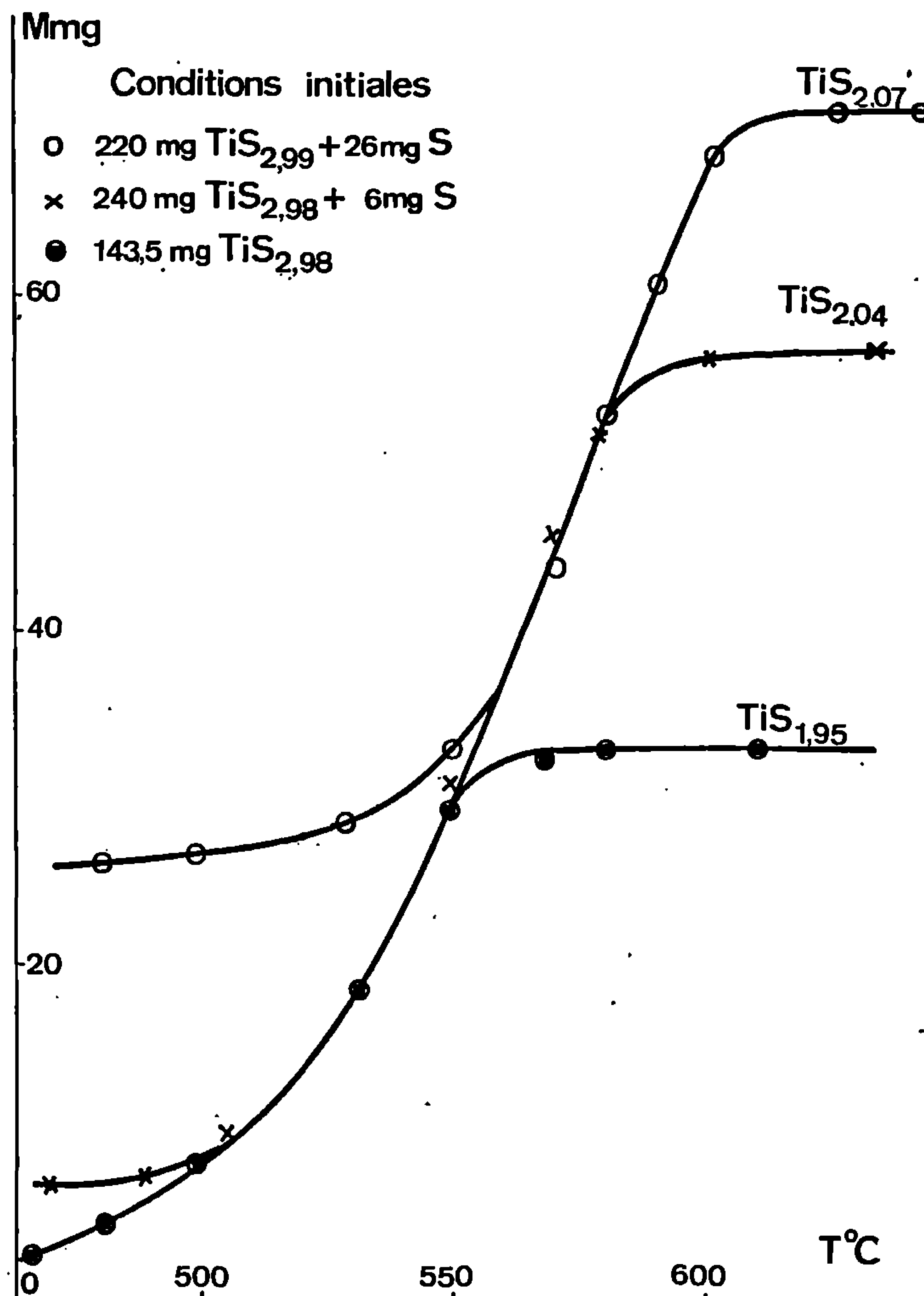


Fig. 1. — Variations de la masse de soufre vapeur avec la température.

de soufre vapeur et la pression partielle de S_2 étant liées de manière biunivoque comme nous le verrons plus loin, ceci entraîne l'existence d'une relation $p_{S_2} = f(T)$. Ce résultat est en accord avec la monovariance du système dans la région biphasée;

— la disparition de la phase TiS_3 se traduit, sur chaque courbe, par l'apparition d'un palier $M = f(T) = \text{Cte}$. Un calcul élémentaire montre que dans les trois cas, le solide appartient à la phase TiS_2, sa composi-

tion ne variant guère avec la température. Le système est devenu bivariant, les ordonnées différentes des paliers traduisent l'existence possible de la phase TiS_2 sous des pressions variables à température constante;

— les valeurs des compositions de la phase TiS_2 indiquées conduisent à penser que le rapport S/Ti de la limite riche en soufre croît avec la pression, à température constante.

Fig. 2. — Courbe de Van't Hoff relative à la pression partielle de S_2.

Dans le domaine de températures étudié seules les espèces S_i ($i = 2, 4, 6, 8$) sont à considérer. Soient p_i et n_i les pressions partielles et nombre de moles de S_i, m_s la masse atomique du soufre, M la masse de soufre vapeur, V le volume de l'ampoule. A la température T, nous avons $p_i V = n_i RT$ et $\sum_i i n_i = M/m_s$. Compte tenu des équations $p_i = K_i p_2^{i/2}$, les valeurs des K_i utilisées étant celles données par Braune et coll. [9], p_2 est solution de l'équation $\sum_i i K_i p_2^{i/2} = MTR/m_s V$. Les valeurs de p_2 à 465, 505, 550

et 600°C sont alors respectivement égales à 13,5 ± 0,5, 41,5 ± 2, 130 ± 4 et 366 ± 10 mm de mercure ($\Delta T = 2°C$, $\Delta M = 0,2$ mg).

Dans l'intervalle de températures exploré, la courbe $\log p_2 = f(1/T)$ (*fig.* 2), est assimilable à une droite d'équation

$$\log p_{2\,(\mathrm{mm\,Hg})} = 10,42\ (\pm 0,42) - \frac{6\,850}{T}\ (\pm 340).$$

La variation d'enthalpie libre pour la dissociation $2\,TiS_3 \rightarrow 2\,TiS_2 + S_2$ est alors

$$\Delta G_{\mathrm{cal}} = 31\,400\ (\pm 1\,600) - 34,5\ (\pm 2,0)\,T,$$

avec

$$\Delta H_{\mathrm{kcal}} = 31,4 \pm 1,6 \quad \text{et} \quad \Delta S_{\mathrm{cal/degré}} = 34,5 \pm 2,0.$$

L'étude de la dissociation de TiS_3, réalisée en vue de tester les performances de l'appareil montre que la méthode peut être utilisée pour la mesure de pressions d'équilibres solides-gaz, approximativement comprises entre 0,05 et 3 atm, la tension de vapeur des solides étant négligeable. Elle peut l'être, de manière plus générale, pour l'étude d'équilibres entre phases solides réagissant par voie gazeuse en appliquant une différence de température aux extrémités de l'ampoule, comme dans les expériences d'Elliott et Lemons.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) H. Hahn et B. Harder, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1956, p. 241.
(2) Y. Jeannin et J. Bénard, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 614.
(3) F. K. Mc Taggart et A. D. Wadsley, *Australian J. Chem.*, 11, 1958, p. 445.
(4) J. Bear et F. K. Mc Taggart, *Australian J. Chem.*, 11, 1958, p. 458.
(5) W. Biltz, P. Ehrlich et K. Meisel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 234, 1937, p. 97.
(6) E. F. Strotzer, W. Biltz et K. Meisel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 249.
(7) H. Haraldsen, A. Kjekshus, E. Rost et A. Steffensen, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1283.
(8) N. A. Vermaut, *Engineering*, 25, 1965, p. 5850.
(9) H. Braune, S. Peter et V. Neveling, *Z. Naturforsch*, 6 *a*, 1951, p. 32.
(10) G. R. B. Elliott et J. F. Lemons, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 137.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
Paris, 5e.)

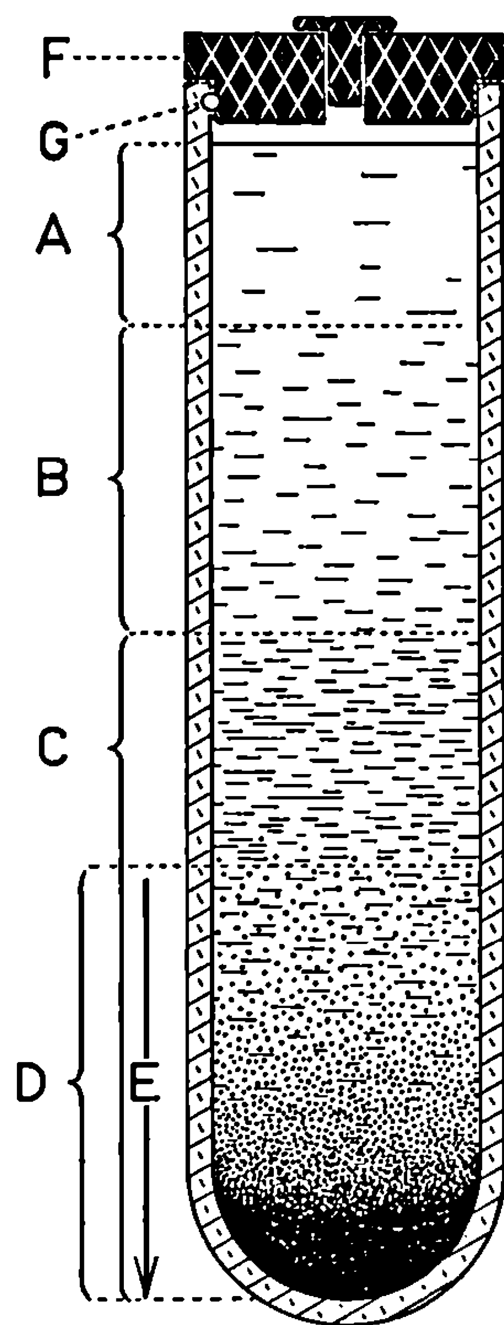
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réalisation de milieux parfaitement anhydres, hydrofuges et inattaquables aux dérivés fluorés pour la préparation et la purification du perfluorure de nickel en présence d'acide fluorhydrique anhydre.* Note (*) de M. **Michel Page**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit deux dispositifs en poly-trifluoromonochloroéthylène (1) translucides et inattaquables au perfluorure de nickel [(2), (3)] autant qu'à l'acide fluorhydrique anhydre; ils ont permis, l'un de constater l'insolubilité d'un tel corps dans cet acide, l'autre de le purifier par épuisement en opérant à l'abri de l'humidité, avec l'appareil nécessaire à son isolement qui sera présenté ultérieurement (5).

Dans nos publications précédentes sur le perfluorure de nickel [(2), (3)], nous avions fait état d'un petit appareil nécessaire à sa purification que nous allons maintenant présenter; dans une prochaine Note (5) nous décrirons l'appareillage entier déjà cité (2) servant tant à le mettre en œuvre qu'à isoler le perfluorure malgré la présence d'acide fluorhydrique anhydre. Auparavant nous croyons devoir souligner l'importance de précautions très rigoureuses, à chaque stade de son obtention, pour rendre impossible toute pénétration d'humidité de quelque origine que ce soit à l'intérieur des espaces clos où apparaît le perfluorure à l'état « brut » ou purifié, comme à l'intérieur de ceux, appareillage, canalisations et récipient servant à la préparation et la conservation de la matière première FK.3 FH.

Il en est ainsi non seulement pour sa purification par l'acide fluorhydrique anhydre et son isolement, mais aussi pour son élaboration à l'état « brut » dans la cellule électrolytique spécialement modifiée à partir de l'électrolyte FK.3 FH. Celui-ci doit évidemment demeurer jusqu'au moment même de son utilisation absolument exempt de toute trace d'eau après avoir été obtenu dans un tel état. En rappelant des méthodes de travail déjà connues (4) nous préciserons dans notre Note complémentaire relative à l'isolement qui suivra la présente, les précautions à prendre, encore plus strictes si l'on veut aboutir à la formation du perfluorure, pour obtenir et conserver l'électrolyte FK.3 FH dans un état parfaitement anhydre.

Description des dispositifs de traitement du perfluorure de nickel « brut » par l'acide fluorhydrique anhydre a mettre en œuvre a l'abri de l'humidité, relativement pour le premier et strictement pour le second, en vue de sa caractérisation et de sa purification. — Nous présenterons tout d'abord avec quelques commentaires le dispositif d'essai auquel nous devions rapidement renoncer, mais qui nous a permis de constater la couleur rouge intense et l'insolubilité totale dans l'acide fluorhydrique anhydre du perfluorure de nickel.



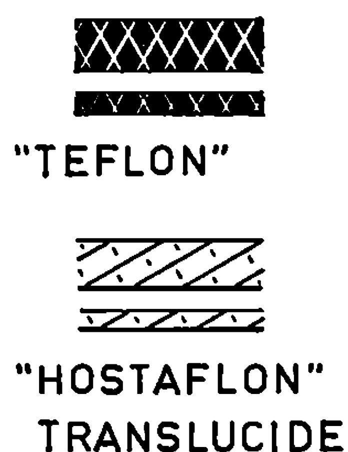


Fig. 1.

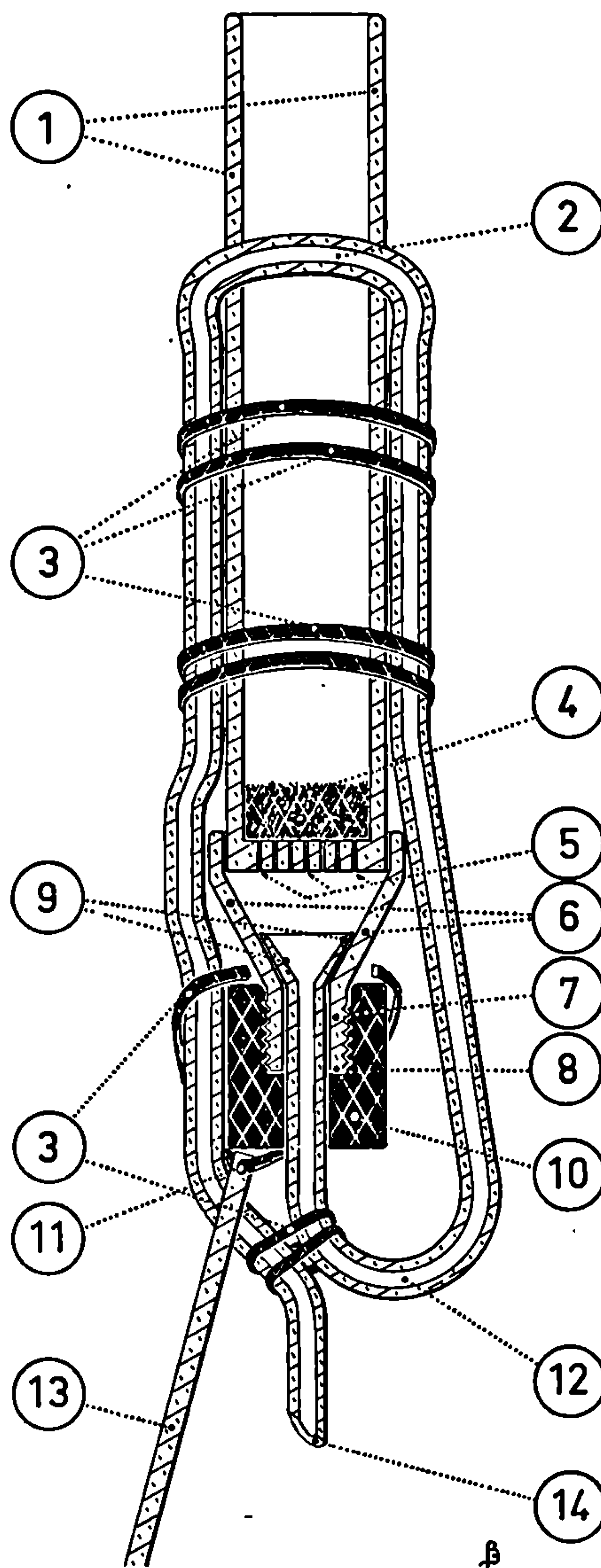


Fig. 2.

On réalise ainsi une expérience préliminaire de purification par centrifugation sans pouvoir toutefois dans ces conditions conserver le produit seulement partiellement purifié au-delà de quelques heures et donc à plus forte raison l'isoler, si l'on tente de décanter l'acide et de le renouveler ce qui entraîne des rentrées d'humidité. A la suite d'essais infructueux avec entre autres solvants organiques anhydres, le phosphate tributylique, le seul agent possible de purification paraissait devoir être l'acide fluorhydrique anhydre. En effet, il dissout les deux impuretés à essayer de séparer du perfluorure, à savoir le fluorure de potassium et le fluorure de nickel vert F_2Ni apparaissant inévitablement plus ou moins, quelque

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Fig. 1.

(A) F_nH_n anhydre à l'état liquide ($É_{760}$ 19,4°C).
(B) Zone de diffusion de la solution homogène de F_2Ni dans F_nH_n pur.
(C) Solution homogène de F_2Ni dans F_nH_n anhydre.
(D) Zone de sédimentation progressive des particules insolubles dans F_nH_n anhydre et de couleur rouge intense de perfluorure de nickel au sein de la solution homogène de F_2Ni dans F_nH_n anhydre.
(E) Nombre de particules de perfluorure en suspension croissant de plus en plus à l'unité de volume se traduisant par une teinte rouge de plus en plus foncée.
(F) Bouchon de téflon percé, lui-même bouché d'un bouchon téflon.
(G) Couche de « graisse chloro-fluorée ».

Fig. 2.

(1) Chambre de purification par F_nH_n du perfluorure.
(2) Siphon (2e coude).
(3) Ligatures utilisant des lanières découpées dans une plaque de téflon.
(4) « Tissu » grossier de fibres de téflon comprimées et entrecroisées ou tissu filtrant commercial de téflon utilisé ensuite.
(5) Canalicules capillaires percés dans le fond de la « chambre ».
(6) Entonnoir adaptable « à frottement » à la chambre.
(7) Douille d'entonnoir filetée.
(8) Cavité cylindrique taraudée.
(9) Extrémité du tube de siphon évasée et coincée « à force ».
(10) Cylindre de téflon creusé en forme au tour selon (8), puis percé et taraudé pour y visser la douille filetée (7), nécessaire à un raccordement étanche du siphon.
(11) Trou de la béquille de soutien nécessaire à son attachage.
(12) Siphon (1er coude).
(13) Béquille de soutien
(14) Orifice en biseau de siphonage de F_nH_n.

N. B. — Toutes les jonctions doivent être enduites de « graisse chloro-fluorée » « KEL-F » pour assurer une étanchéité parfaite.

précaution qu'on prenne, par altération du perfluorure « brut » à l'humidité atmosphérique lors du démontage de la cellule, de sa récupération et de sa conservation en attendant le traitement de purification et d'isolement dans l'appareillage spécial.

On pourra examiner sur la figure 1 ci-contre une représentation graphique des aspects colorés offerts par le comportement d'un bloc de perfluorure « brut » au contact de l'acide fluorhydrique anhydre après centrifugation de quelques minutes à vitesse modérée. La sédimentation des fines particules du perfluorure rouge intense insoluble devient alors observable à travers la paroi *suffisamment* mince pour être *suffisamment* trans-

lucide de l'éprouvette d'essai façonnée au tour dans un bloc cylindrique d' « hostaflon » et fermée hermétiquement par un double bouchon de « téflon », matière moins coûteuse, le premier étant percé pour le passage du tube abducteur de F_nH_n anhydre. Une étanchéité aussi parfaite que possible vis-à-vis de l'air humide était assurée par un graissage des surfaces en contact au moyen de « graisse » chloro-fluorée « Kel-F ». Une légende explicative complète la figure 1 en lui apportant quelques précisions. L'examen attentif de la figure 2 ci-après complété par la consultation concomitante de la seconde légende avec références chiffrées permettra de se faire une idée très précise du montage entièrement réalisé en matières plastiques fluorées que nous avons utilisé pour purifier par épuisement le perfluorure en opérant à l'abri de toute humidité quelle qu'en soit la provenance dans l'appareillage servant également à l'isolement qui sera présenté ultérieurement. Nous avons en cela essayé de réaliser un « extracteur » s'inspirant de ceux utilisés dans un appareil « Soxhlet » ou « Kumagawa » compte tenu de nos ressources limitées en matières plastiques fluorées et des moyens de les façonner dont nous disposions de manière à obtenir un ensemble parfaitement étanche. Il nous paraît intéressant, en conclusion, d'attirer l'attention sur le fait que les divers aspects colorés du comportement du perfluorure brut en présence d'acide fluorhydrique anhydre avec sédimentation du produit pur insoluble rouge ne sont facilement observables que dans l'éprouvette d'essai tels qu'ils sont représentés sur la figure 1. La même observation dans l'extracteur de la figure 2 serait rendue beaucoup plus difficile par la nécessité de l'effectuer à travers deux parois superposées d' « hostaflon » translucide, la seconde faisant partie du dispositif d'ensemble d'étanchéité et d'isolement non encore décrit; c'est pourquoi, au niveau et presqu'au contact de ce manchon entourant l'extracteur, un éclairage intense dirigé par un réflecteur à travers les deux parois d' « hostaflon » entre lesquelles circule la vapeur de l'acide fluorhydrique anhydre assure une visibilité « floue » mais suffisante permettant d'apercevoir, pour suivre le bon fonctionnement du siphonage et donc l'avancement de la purification, sinon aussi bien les aspects colorés de la figure 1, au moins parfaitement le niveau de l'acide.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) Dénominations commerciales : Hostaflon, Kel-F, (U. S. A.), Voltalef (France).

(2) M. Page, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1138.
(3) M. Page, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2094.
(4) L. Domange et J. Neudörfer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 728-730.
(5) M. Page, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie analytique II,*
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Utilisation des chlorures métalliques* in statu nascendi *comme catalyseurs de sulfuration. Sulfures d'halogéno-aryles.* Note (*) de

Mme A. Ŝakic, MM. Aleksandre F. Damanski (†) et Zlatko J. Binenfeld, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de deux composés de formule brute $C_{12}H_4S_3Cl_6$. Ce sont deux hexachloro-2.2'-4.4'-5.5'-diphényltrisulfures fondant à 156-159°C et à 166-168°C. Leur structure a été établie par l'analyse élémentaire, la masse moléculaire et le spectre infrarouge.

Comme suite à nos études sur les réactions entre les hydrocarbures aromatiques, substitués et non substitués d'une part et le chlorure S_2Cl_2 d'autre part, en présence des chlorures métalliques *in statu nascendi* comme catalyseurs, nous avons utilisé comme réactif le 1.2.4-trichlorophényle.

Peu de sulfures d'halogéno-aryles ont été synthétisés et isolés jusqu'à présent; en outre, l'action de chlorure S_2Cl_2 sur les halogéno-aryles est mal connue. Trois brevets [(1), (2), (3)] et un travail (4) décrivent seulement cette réaction.

Le dernier brevet (3) décrit la synthèse de nouveaux types de sulfures d'aryles halogénés. Ce sont des résines solubles dans divers hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, même très lourds. Il s'agit de différents polysulfures polyaryliques, dont les noyaux aromatiques sont halogénés, obtenus par réaction entre un mélange des différents tri- et tétrachlorophényles et le chlorure S_2Cl_2 en présence de catalyseurs du type Friedel et Crafts. Ces produits peuvent être utilisés notamment comme compositions lubrifiantes et huiles de coupe.

Les substances décrites dans les autres brevets [(1), (2)] sont des cristaux insolubles ou peu solubles dans la plupart d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, notamment dans les huiles de lubrification.

Tsherntsov et Mur (4) ont synthétisé l'hexachloro 2.2'-4.4'-5.5'-diphényltrisulfure, corps cristallisé de couleur blanche, fondant à 163-164°, à partir de 1.2.4-trichlorophényle et de sulfure S_2Cl_2 en présence de $FeCl_3$ comme catalyseur. Les auteurs ont attribué cette constitution en se basant sur les règles générales d'orientation et l'analyse élémentaire du soufre et du chlore. La synthèse a été réalisée en introduisant le chlore dans une suspension de 1.2.4-trichlorophényle sec et de soufre jusqu'à ce que les deux tiers du soufre soient transformés en S_2Cl_2; on ajoutait ensuite du fer en poudre. Les auteurs pensent que la réaction est la suivante :



$$2\,C_6H_3Cl_3 + S_2Cl_2 + S \xrightarrow[FeCl_3]{} (C_6H_2Cl_3)_2S_3 + 2\,HCl$$

et dépend de la formation du chlorure S_2Cl_2 dans le trichlorophényle et de la présence d'une grande quantité de soufre. Outre le produit principal,

on a constaté la formation d'hexachloro 2.2'-4.4'-5.5'-diphényl-disulfure et d'hexachloro 2.2'-4.4'-5.5'-diphényl-sulfure.

Nos recherches, ayant pour but la synthèse de polysulfures d'halogéno-aryles, et comme dans nos travaux précédents [(6), (6)] nous avions constaté que la synthèse des polymères de ce type dépend de la présence de chlorure S_2Cl_2 en excès, nous avons réexaminé cette réaction en utilisant, contrairement aux auteurs précités, du chlorure S_2Cl_2 en excès et différents métaux comme catalyseurs. Le meilleur rendement a été obtenu avec Al comme catalyseur tandis qu'en présence de Sn la réaction ne se produit pas.

Nous avons aussi examiné l'influence du $CHCl_3$ comme solvant sur la réaction puisque, dans des réactions semblables, nous avions constaté qu'il peut influencer le cours de la synthèse et, surtout, le rendement.

Mode d'obtention du composé $C_{12}H_4S_3Cl_6$. — Dans un appareil dont le réfrigérant à reflux est muni d'un agitateur, on chauffe lentement, au bain-marie à 60°, 12,8 ml de 1.2.4-trichlorobenzène et 1,0 g d'Al. Pendant l'agitation on ajoute, goutte à goutte en 30 mn, 8 ml de S_2Cl_2. Le mélange réactionnel est maintenu à la même température pendant 2 h. La solution prend une coloration vert foncé. On élimine sous vide léger HCl formé pendant la réaction.

Après évaporation à l'air du reste de 1.2.4-trichlorobenzène, on obtient une masse cristalline jaune.

Le produit est recristallisé plusieurs fois dans le $CHCl_3$ bouillant et, finalement, on obtient des cristaux mal formés de couleur jaune pâle, F 156-159°. Rdt 99 %.

Si la réaction est effectuée en présence de 70 ml de $CHCl_3$, elle démarre plus brusquement, mais sa durée est néanmoins beaucoup plus longue (32 h). Après évaporation de $CHCl_3$ et du 1.2.4-trichlorobenzène, il reste des cristaux violets. La recristallisation donne des cristaux rouge violacé, F 166-168°. Rdt 99 %.

La masse moléculaire de ces deux substances 480-500 (th. 457) a été déterminée par la méthode de Rast dans du camphre bisublimé, F 176°. La constante cryométrique a été déterminée à l'aide de naphtalène bisublimé (K 39°,8).

Analyse : *a*. formule brute $C_{12}H_4Cl_6S_6$ (F 166-168°), calculé %, C 31,5; H 0,88; S 21,0; Cl 46,6; trouvé %, C 31,8; H 1,05; S 20,6; Cl 45,8;

b. formule brute $C_{12}H_4Cl_6S_6$ (F 156-159°), trouvé %, C 31,7; H 1,1; S 21,3; Cl 46,2.

L'étude du spectre infrarouge a mis en évidence la substitution du noyau benzénique en position 1.2.4 et 5 par la présence des bandes à 885 et 1735 cm^{-1} (7). Il s'agit donc bien des dimères puisque, dans le cas de polymères, on devait trouver au moins un autre type de substitution.

La solubilité de ces deux composés est la même que celle indiquée par les auteurs russes (4) pour le 2.2'-4.4'-5.5'-diphényl-trisulfure.

Ces faits paraissent confirmer qu'il s'agit d'isomères différant par les positions stériques de l'atome de Cl envers la liaison trisulfure quoiqu'on ne puisse pas exclure la possibilité de la conformation isomérique envisagée par Pryor ([8]).

En tenant compte de nos résultats précédents [([5]), ([6])], nous pouvons expliquer l'évolution de la synthèse en envisageant que $AlCl_3$ se forme *in statu nascendi* par action de S_2Cl_2 sur Al. En outre, S_2Cl_2 peut se transformer en SCl_2 et S_3Cl_2. La formation des ions chlorothio, chlorodithio et chlorotrithio est donc possible, ce qui permet, d'après le mécanisme déjà décrit par nous [([5]), ([6])], la formation de 2.2'-4.4'-5.5'-diphényltrisulfure, mais explique en même temps la formation des composés mono- et disulfures décrits par les auteurs russes ([4]).

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) Fr. 875 655; selon *Zbl.*, 1943 I, p. 450.
(2) Ger. 745 270; selon *Chem. Abstr.*, 40, 1946, p. 3134.
(3) Fr. 1.335.514.
(4) O. M. Tsherntsov et V. J. Mur, *J. Gen. Chem.*, 29, 1959, p. 2271.
(5) Z. Binenfeld et A. Damanski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 679.
(6) Z. Binenfeld, M. Pergal et A. Damanski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 603.
(7) C. W. Young, R. B. du Wall et V. Wright, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 709.
(8) A. W. Pryor, *Mechanisms of sulfur reactions*, Mc Graw-Hill, Londres, 1962, p. 19.

*(Institut de Chimie,
Technologie et Métallurgie,
Njegoševa 12,
Belgrade, Yougoslavie.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude radiocristallographique des aluns fluorobéryllates de chrome.* Note (*) de MM. **Abbasse Lari-Lavassani, Christian Avinens** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les aluns $MCr(BeF_4)_2$, 12 H_2O avec M = NH_4, Rb, Tl, Cs, ont été préparés. Ils sont isomorphes des aluns sulfates correspondants. Le groupe spatial et la valeur précise du paramètre de la maille de ces sels sont donnés. L'indexation du diagramme Debye-Scherrer est faite.

Les travaux que nous avons consacrés aux tétrafluorobéryllates révèlent une analogie profonde entre ces sels et les sulfates correspondants; ainsi les schoenites $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2$, $6H_2O$ et $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, $6H_2O$ qui cristallisent dans le même groupe d'espace $P2_{1/c}$ du système monoclinique avec deux motifs par maille, donnent une solution solide de substitution dans tout le domaine de composition, entre les deux sels doubles ([1]). Une telle similitude laisse supposer l'existence d'aluns fluorobéryllates, existence d'ailleurs confirmée par trois publications récentes de Ray ([2]) qui indiquent les préparations et les caractérisations par analyse chimique des aluns suivants : $MAl(BeF_4)_2$, $12H_2O$ avec M = NH_4, K; $MCr(BeF_4)_2$, $12H_2O$, avec M = NH_4, K, Rb, Cs; $MFe(BeF_4)_2$, $12H_2O$ avec M = Rb, Cs. Ray les prépare par évaporation sous pression réduite, à 0°, de solutions contenant les proportions convenables de fluorobéryllates alcalins et de métaux trivalents.

Nous avons synthétisé les aluns $MCr(BeF_4)_2$, $12H_2O$ où M = NH_4, Rb, Tl, Cs par la méthode suivante : les hydroxydes de béryllium et de chrome (III) fraîchement précipités sont dissous dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (40 %) à laquelle on ajoute le fluorobéryllate alcalin; les proportions des différents constituants mis en jeu correspondent à la stœchiométrie de l'alun préparé. La solution ainsi obtenue est concentrée vers 22°C puis refroidie à 5°C, une addition d'alcool éthylique froid provoque alors l'apparition d'un abondant précipité microcristallin d'alun. Des cristaux octaédriques, violet foncé, très bien formés poussent facilement si on laisse la solution des fluorobéryllates se concentrer lentement à froid. A la température du laboratoire tous ces aluns sont très efflorescents.

Les diagrammes Debye-Scherrer mettent en évidence l'isomorphisme étroit de ces sels entre eux et avec les aluns sulfates. Comme ces derniers, ils cristallisent dans le groupe d'espace $Pa3$ (ou T_h^6) avec quatre motifs par maille. Le tableau I donne les indices des raies de diffraction, leur position angulaire exprimée en degrés de Bragg pour la longueur d'onde K_{α_1} du cuivre et leur intensité relative. Le tableau II indique le paramètre de chacun de ces aluns ainsi que celui des aluns sulfates correspondants.

L'ensemble de ces résultats confirme l'existence d'une famille d'aluns fluorobéryllates à laquelle jusqu'ici aucune étude cristallographique n'avait été consacrée. Il montre leur étroite similitude structurale avec les sulfates.

TABLEAU I.

$\theta_{mes} \pm 0{,}004$.

h k l.	NH_4	Rb.	Tl.	Cs.	Intensité.
1 1 1	6,243	–	6,265	6,230	m
2 0 0	7,218	7,226	7,255	7,173	m
2 1 0	8,087	8,080	8,100	8,00	tf
2 1 1	8,855	8,860	8,893	–	tf
2 2 0	10,260	10,265	10,293	10,180	TF
2 2 1	10,886	10,900	10,925	10,88	f
3 1 1	12,050	12,07	12,090	–	f
2 2 2	12,600	12,608	12,646	12,519	F
3 2 1	13,620	13,631	13,656	13,63	F
4 0 0	14,595	14,595	14,638	14,46	TF
4 1 1	15,500	15,506	15,510	–	m
3 3 1	15,937	15,939	15,987	15,811	m
4 2 0	16,358	16,372	16,404	16,233	m
3 3 2	17,184	17,200	17,231	–	f
4 2 2	17,984	17,990	18,030	17,833	m
5 1 1 / 3 3 3	19,125	19,128	19,168	18,968	F
4 3 2	19,840	19,856	19,88	19,65	tf
4 4 0	20,900	20,908	20,932	20,700	m
4 4 1 / 5 2 2	21,234	21,255	21,27	–	tf
4 3 3	21,566	21,575	21,597	–	tf
5 3 1	21,900	–	21,937	–	tf
6 0 0 / 4 4 2	22,231	22,223	22,260	22,035	f
5 3 2 / 6 1 1	22,866	–	–	–	tf
6 2 0	23,506	23,515	23,543	23,283	F
5 3 3	–	–	24,468	24,18	tf
6 2 2	–	24,73	24,761	–	tf
5 5 1 / 7 1 1	26,757	–	26,800	26,76	f
6 4 0	27,053	27,062	27,087	–	f
6 4 2	28,161	28,163	28,210	27,885	m
7 3 1 / 5 5 3	28,975	–	29,026	28,683	tf
8 2 0 / 6 4 4	31,33	31,338	31,387	31,020	f
8 2 2 / 6 6 0	32,365	32,347	32,41	32,02	f
5 5 5 / 7 5 1	33,106	33,10	–	33,00	f

TABLEAU II.

Paramètres des aluns de chrome.

	NH_4.	Rb.	Tl.	Cs.	Réf.
Sulfates	12,251	12,256	12,238	12,378	[3]
	12,274	12,277	12,270	12,405	[4]
Fluorobéryllates	12,218	12,214	12,195	12,323	–

Il permet enfin de retrouver pour ces sels doubles une des propriétés que nous avons déjà signalée à propos des schoenites : la substitution d'anions $SO_4^{=}$ par des anions $BeF_4^{=}$, plus volumineux, provoque une contraction de la maille élémentaire du sel double.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) TEDENAC, AVINENS, COT et MAURIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 240.

(2) BARAL, SAHA et RAY, *J. Indian Chem. Soc.*, 45 (1), 1968, p. 90; 45 (9), 1968, p. 855 et 858.

(3) CUDEY, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 297.

(4) HAUSSUHL, *Z. Krist.*, 116, 1961, p. 371.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* Si_3N_4-Sr_3N_2. Note (*) de MM. **Jean Gaudé** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système Si_3N_4-Sr_3N_2 a été étudié par chauffage à 960°C, en tubes scellés, de mélanges des nitrures binaires. L'analyse radiocristallographique a mis en évidence deux phases nouvelles pour lesquelles nous avons précisé les limites du domaine d'existence monophasé. Ces deux composés sont hydrolysables et s'oxydent facilement.

Parmi les nitrures doubles contenant du silicium et un métal du groupe II *a*, seuls sont connus des composés correspondant aux éléments les plus légers : béryllium [1], magnésium [2], calcium [[3] à [5]]. Deux nitrures doubles renfermant du strontium ont été décrits jusqu'à ce jour [6]; il s'agit de $Sr_9Re_3N_{10}$ préparé par thermolyse sous vide du composé $Sr_{27}Re_5N_{28}$ obtenu lui-même par chauffage de mélanges en proportions convenables des nitrures simples ou bien du rhénium avec le nitrure de strontium.

Notre étude présente une analogie avec celles qui ont été effectuées au laboratoire sur des systèmes voisins. Elle a été réalisée avec du nitrure de silicium commercial et un nitrure de strontium obtenu par réaction de l'azote à 500°C puis à 750°C sur du métal redistillé. Pour éviter la volatilisation du nitrure alcalino-terreux au cours de nos expériences, nous opérons en tubes de silice qui ne sont pas attaqués dans nos conditions de travail. Les mixtes, pulvérulents ou pastillés, y sont scellés sous une faible pression d'azote (500 torr environ). Leur composition est exprimée par x : nombre de moles Si_3N_4 pour 100 moles de mélange. L'hydrolyse du nitrure de strontium est évitée en travaillant de la manière habituelle sous atmosphère desséchée.

La réaction entre les deux nitrures est décelable dès 750°C après 48 h de chauffage. On obtient une phase I dont le domaine d'existence se situe autour de la composition correspondant à $x = 50$, d'où par analogie avec les produits contenant des éléments II *a* plus légers que le strontium [[1] à [5]], la formulation $SrSiN_2$:



$$(1) \qquad Sr_3N_2 + Si_3N_4 \rightarrow 3\,SrSiN_2.$$

Nous avons constaté que cette phase se forme la première même pour des valeurs très inférieures à $x = 50$ pour lesquelles on obtient finalement à l'équilibre un produit différent. En présence d'un excès de Sr_3N_2 et à des températures un peu plus élevées, il se forme en effet un autre nitrure ternaire pour lequel x oscille autour de 20 et que nous formulons Sr_4SiN_4 par analogie avec les dérivés calciques et bérylliques [[1], [3]],



$$SrSiN_2 + Sr_3N_2 \rightarrow Sr_4SiN_4.$$

Les diagrammes Debye-Scherrer des composés correspondant à $x = 50$ et 20 sont assez voisins et le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus avec la radiation K_α-Cu, l'intensité des raies étant estimée visuellement.

TABLEAU.

$SrSiN_2$.		Sr_4SiN_4.	
d(Å).	I.	I.	d(Å).
5,41	tf	3,72	mF
4,41	tf	3,22	m
3,63	f	2,98	f
3,02	tf	2,90	tf
2,95	F	2,86	TF
2,86	F	2,72	TF
2,73	TF	2,61	m
2,55	m	2,48	mF
2,37	tf	2,24	tf
2,26	tf	2,13	tf
2,22	F	1,98	f
2,18	m	1,92	tf
2,06	tf	1,89	tf
1,99	m	1,83	tf
1,92	m	1,76	tf
1,81	F	1,73	tf
1,74	f	1,69	tf
1,70	mF	1,66	tf
1,66	tf	1,61	tf
1,62	F	1,60	tf
1,59	tf	1,57	tf
1,55	mf	1,52	tf
1,51	f	1,50	tf
1,48	f		

L'étude du système Sr_3N_2-Si_3N_4 a été effectuée avec du nitrure de strontium titrant 9,55 % d'azote (titre théorique : 9,63 %). Les mélanges avec Si_3N_4 sont chauffés 48 heures à 960°C, conditions qui permettent d'atteindre l'équilibre. Les limites de chaque domaine sont indiquées avec l'erreur due à l'imprécision de l'analyse radiocristallographique.

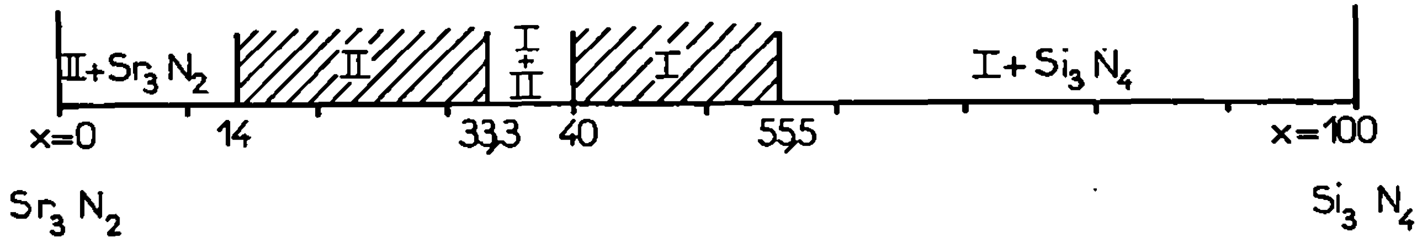
Pour $x > 55{,}5$ le diagramme de Si_3N_4 se superpose à celui de la phase I. Celle-ci intervient seule pour $40 < x < 55{,}5$ et sa couleur varie entre ces deux limites du jaune ocre au gris.

Pour $33{,}3 < x < 40$ on observe un domaine biphasé assez étroit où coexistent les deux nitrures ternaires. Le domaine monophasé correspondant à Sr_4SiN_4 s'étend ensuite de $x = 33{,}3$ à 14. La coloration de cette phase, brun rouge, varie en fonction de la composition beaucoup plus faiblement que celle de la phase I. En deçà de $x = 14$, les raies du nitrure de strontium apparaissent à côté de celles qui correspondent à la phase II.

Dans chacun des domaines monophasés, on n'observe pas de variation appréciable des distances interréticulaires en fonction de la composition.

Les clichés Debye-Scherrer que nous obtenons montrent que la cristallisation de nos produits est mauvaise. La totalité du diagramme en retour est inaccessible. Pour cette raison il est aussi impossible de savoir si le nitrure de silicium forme avec le nitrure de strontium une solution solide analogue à celle qui existe dans le système Ca_3N_2-Si_3N_4 [(4), (5)].

L'ensemble de nos résultats se trouve résumé dans la figure suivante :



Les deux nitrures ternaires sont hydrolysables, d'autant plus facilement que la teneur en nitrure alcalino-terreux est plus forte. La réaction libère l'azote comme ammoniac et forme de la silice colloïdale et de l'hydroxyde de strontium.

Avec l'oxygène, Sr_4SiN_4 et $SrSiN_2$ donnent des réactions assez différentes dans leur déroulement. Sr_4SiN_4 réagit dès 380°C et le mécanisme de son oxydation est très complexe. La réaction s'achève vers 920°C et le résidu solide ne manifeste plus de variation de masse jusqu'à 1200°C. Il est constitué d'orthosilicate, d'oxyde de strontium et d'une phase encore non identifiée.

L'oxydation de $SrSiN_2$ débute vers 500°C. A 1200°C elle est complète en quelques heures et fournit le métasilicate $SrSiO_3$.

Le diagramme Debye-Scherrer de ce sel a été obtenu avec la raie $K\alpha$ du cuivre, sur un diffractomètre « Philips » muni d'un compteur proportionnel. Les intensités sont données par l'enregistrement et la position des raies évaluée par rapport au nitrate de plomb employé comme étalon interne. Le tableau ci-dessous rassemble les données de ce diagramme, beaucoup plus riche en raies que celui qui est indiqué dans les tables spécialisées (7) :

TABLEAU.

d (Å).	$\frac{I}{I_1}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_1}$.
5,06	13	1,303	19
3,57	50	1,264	5
3,36	25	1,242	7
2,91	88	1,225	4
2,53	22	1,189	14
2,06	100	1,158	5
1,906	29	1,097	5
1,784	13	1,078	4
1,758	<4	1,050	10
1,683	19	1,030	4
1,603	13	1,009	4
1,524	20	0,979	4
1,458	14	0,971	5
1,348	7	0,920	6

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) A. Rabenau et P. Eckerlin, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 106; *Spec. Ceram. Proc. Symposium Brit. Ceram. Research Assoc. Stocke on Trent.*, 1959, p. 136; P. Eckerlin, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 225.
(2) J. David et J. Lang, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1005.
(3) Y. Laurent et J. Lang, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 103.
(4) Y. Laurent et J. Lang, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 340.
(5) Y. Laurent, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1019.
(6) F. K. Patterson et R. Ward, *Inorg. Chem.*, 5, (8), 1966, p. 1313.
(7) Carlson et Wells, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 51, 1953, p. 73; A S. T. M., X Ray Powder Data File fiche n° 6.0415.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les fluorures doubles de cuivre bivalent et de baryum ou de plomb.* Note (*) de MM. **Maurice Samouël** et **Ariel de Kozak**, présentée par M. Georges Champetier.

Trois fluorures doubles ont été préparés par réaction dans l'état solide entre les fluorures simples : Ba_2CuF_6, Pb_2CuF_6, monocliniques, $BaCuF_4$, orthorhombique. Les deux derniers sont nouveaux.

Dans le cadre d'une étude des systèmes MF_2-$M'F_2$ où $M = Ba$ ou Pb et $M' = Mn$, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn nous avons entrepris d'examiner le comportement de CuF_2 avec les fluorures de baryum et de plomb. Le fluorure de cuivre utilisé est obtenu par réaction à 550°C du gaz fluorhydrique sur le chlorure anhydre.

L'étude de ces systèmes par analyse thermique différentielle n'a pu être effectuée du fait de la décomposition dès 700°C de CuF_2 en ses éléments. Cependant il a été possible de préparer les trois composés : Ba_2CuF_6, $BaCuF_4$ et Pb_2CuF_6 par réaction dans l'état solide sous argon. Les phases ainsi obtenues ne sont jamais rigoureusement pures : la première contient toujours BaF_2 en phase faible et la seconde Ba_2CuF_6. De même on retrouve dans le spectre Debye-Scherrer de Pb_2CuF_6 les raies principales de βPbF_2.

Ba_2CuF_6 est monoclinique [1]. Le spectre de poudre de $BaCuF_4$ permet d'indexer ce composé dans le système orthorhombique par isotypie avec $BaFeF_4$ [2], avec les paramètres :

$$a = 14,00 \text{ Å}, \quad b = 4,48 \text{ Å}, \quad c = 5,60 \text{ Å}.$$

Les règles d'existence relevées sur le diagramme de poudre :

$$hkl: \ h + k = 2n, \qquad 00l: \ l = 2n,$$

correspondent au groupe d'espace : D_2^5. La densité expérimentale, 5,25, implique quatre groupements $[BaCuF_4]$ par maille élémentaire.

Le spectre X de Pb_2CuF_6 a été indexé par isotypie avec Ba_2CuF_6 [1] dans le système monoclinique, avec les paramètres :

$$a = 4,04 \text{ Å}, \quad b = 15,80 \text{ Å}, \quad c = 4,04 \text{ Å}, \quad \beta = 91°3.$$

Le groupe spacial correspondant est C_{2h}^3. La densité expérimentale, 7,55, implique deux groupes $[Pb_2CuF_6]$ par maille.

Nous avons signalé précédemment cinq composés de même type Pb_2MF_6 où $M = Mn$, Fe, Co, Ni ou Zn [3]; ils sont quadratiques, ce qui les différencie de Pb_2CuF_6. H. G. von Schnering a fait une constatation analogue

TABLEAU.

$BaCuF_4$.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	I.
4,371	4,373	2 0 1	F
3,504	3,500	4 0 0	F
3,390	3,394	1 1 1	TF
3,233	3,232	3 1 0	M
2,966	2,968	4 0 1	F
2,794	2,800	0 0 2	F
2,592	2,600	2 0 2	tf
2,332	2,333	6 0 0	M
2,239	2,240	0 2 0	F
2,182	2,186	5 1 1	F
2,154	2,154	6 0 1	f
2,110	2,116	3 1 2	M
1,886	1,887	4 2 0	M
1,827	1,826	7 1 0	M
1,787	1,788	4 2 1	M
1,735	1,736	7 1 1	f
1,700	1,697	2 2 2	M
1,670	1,670	8 0 1	M

Pb_2CuF_6.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	I.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	I.
7,914	7,900	0 2 0	M	1,799	1,798	2 4 0	f
3,957	3,950	0 4 0	M	1,779	1,779	2 1 1	f
3,914	3,913	1 1 0	F	1,724	1,723	2 3 $\bar{1}$	F
3,206	3,205	1 3 0	TF	1,696	1,695	2 3 1	F
2,894	2,889	1 0 $\bar{1}$	F	1,610	1,610	1 9 0	M
2,827	2,824	1 0 1	F	1,604	1,603	2 6 0	M
2,716	2,713	1 2 $\bar{1}$	f	1,580	1,580	0 10 0	f
2,657	2,659	1 2 1	f	1,447	1,445	2 0 $\bar{2}$	M
2,631	2,633	0 6 0	F	1,419	1,418	2 7 $\bar{1}$	M
2,333	2,332	1 4 $\bar{1}$	F	1,412	1,412	2 0 2	M
2,298	2,297	1 4 1	F	1,403	1,403	2 7 1	M
2,021	2,020	2 0 0	TF	1,386	1,386	1 10 $\bar{1}$	f
1,969	1,970	1 7 0	M	1,379	1,379	1 10 1	f
1,947	1,946	1 6 $\bar{1}$	F	1,353	1,353	1 11 0	tf
1,926	1,926	1 6 1	F	1,342	1,342	3 1 0	tf
1,812	1,811	2 1 $\bar{1}$	f				

entre Ba_2MF_6 où M = Fe, Co, Ni ou Zn d'une part et Ba_2CuF_6 d'autre part.

Le tableau donne les clichés de diffraction X de $BaCuF_4$ et Pb_2CuF_6.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) H. G. von Schnering, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 1.

(2) R. de Pape et J. Ravez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3283.

(3) M. Samouël, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 409.

*(Laboratoire de Chimie minérale,
Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structures des solutions métal-ammoniac aux concentrations intermédiaires et fortes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Lelieur, Pierre Chieux** et **Gérard Lepoutre** présentée par M. Georges Champetier.

Introduction. — Les solutions concentrées de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide présentent des caractères métalliques qui s'accentuent quand la concentration augmente, avec plusieurs modifications assez nettes vers les fractions molaires $x_2 = 1, 2, 4$, et 8 % et sans doute une transition de Mott vers 4 % [1]; les données expérimentales sont décrites ailleurs en détail [[2], [3], [4]].

En vue d'interpréter ces caractères métalliques nous présentons d'abord une approche quantitative du modèle où les électrons de valence forment un gaz d'électrons libres dégénéré dans une bande métallique. En discutant les limites de ce modèle nous devons introduire des hypothèses complémentaires, aux diverses concentrations croissantes : exsitence d'électrons solvatés excitables; formations d'aggrégats; déformation de la bande par des états localisés. Des corrections doivent être apportées au modèle d'électrons libres, même dans la région la plus concentrée.

1. Approche quantitative d'un modèle ou tous les électrons de valence forment un gaz d'électrons libres dégénéré. — Pour essayer d'étoffer un tel modèle, Arnold et Patterson [5] ont d'abord essayé de rendre compte de la valeur de la conductivité électrique et de ses variations avec la concentration, en considérant les solutions concentrées comme un gaz dégénéré d'électrons diffusés par les ions métal écrantés. En choisissant une masse effective $m^* = 0{,}35\, m_0$ (m_0, masse de l'électron libre), ils calculent pour la conductivité des solutions de sodium une valeur proche de la valeur expérimentale à la saturation. Mais quand on s'écarte de la saturation, la conductivité expérimentale diminue beaucoup plus vite que la conductivité calculée.

Nous avons repris ces calculs, sur les mêmes bases. Pour toutes les hypothèses de travail et les expressions qui en résultent, nous nous permettons de renvoyer au travail d'Arnold et Patterson. Notons seulement que leur expression finale de la conductivité est fonction de la concentration en porteurs, n, et du carré du rapport de la masse de l'électron à la constante diélectrique optique du milieu $(m^*/D)^2$.

Dans le présent modèle, nous supposons d'abord que la concentration en porteurs, est égale à la concentration en électrons de valence ($n = n_0$); et nous cherchons s'il est possible de rendre compte de la conductivité électrique à chaque concentration n_0 en prenant $(m^*/D)^2$ comme paramètre. Appelons alors $(m/D)_0$ le rapport de la masse de l'électron libre à la constante diélectrique optique de l'ammoniac, et $(m/D)^*$ le rapport

calculé à chaque concentration en partant de la conductivité expérimentale. Nous trouvons, pour le sodium à 240°K, les résultats suivants :

c	5	3	2,6	1,9
x_2 (%)	15	8	7,3	5,2
$\frac{(m/D)^*}{(m/D)_0}$	0,24	0,9	1,0	17

Le rapport $(m/D)^*$ reste du même ordre de grandeur que le rapport $(m/D)_0$ depuis la saturation jusque vers 6 %. Il augmente ensuite très rapidement, quand la concentration devient inférieure à 5 %, et le modèle devient inadéquat. Les résultats seraient du même ordre de grandeur pour d'autres métaux que le sodium, et pour d'autres températures.

Les mesures d'effet Hall de J. C. Thompson et coll. (3) semblent indiquer que tous les électrons de valence ne sont dans une bande métallique qu'à des concentrations supérieures à 8 %. Ce premier modèle très simple rend donc compatibles les mesures de conductivité et les mesures d'effet Hall aux concentrations supérieures à 8 % : même à ces concentrations, il est certainement trop simple, puisqu'il ignore tout facteur de structure, ainsi que la diffusion des électrons par les molécules d'ammoniac non engagées dans la solvatation (6).

2. Modifications au modèle du gaz d'électrons libres hautement dégénérés. — 1° *Effets de dilution.* — *a. Modification du nombre d'électrons libres* : Pour toutes concentrations inférieures à 8 %. l'effet Hall suggère que tous les électrons de valence ne sont pas libres; il est vraisemblable qu'ils sont en partie localisés dans un état solvaté. Au paramètre $(m/D)^*$ vient s'ajouter le paramètre nombre d'électrons libres.

Nous pourrions alors traiter statistiquement le peuplement de l'état libre par un équilibre thermique entre état lié et état libre. Mais le peuplement de l'état lié dépend sans doute beaucoup plus du nombre de sites disponibles pour solvater des électrons que du nombre total d'électrons de valence; ce nombre de sites doit décroître rapidement quand x_2 passe de 4 à 8 %. Et nous sommes portés à croire (4) que pour cette dernière valeur les molécules d'ammoniac solvatent les cations et qu'il n'y en a plus dans la masse. Le nombre d'électrons libres est donc bien à considérer comme un paramètre.

b. Modifications de la statistique. — L'approximation de haute dégénérescence est légitime lorsque l'énergie de Fermi est supérieure à 20 kT. Pour un gaz d'électrons libres, à 240°K, cette condition n'est remplie que pour des concentrations supérieures à 5,5 %. [C'est précisément la concentration en deçà de laquelle notre paramètre $(m/D)^*$ se mettait à croître rapidement.]

Par ailleurs, entre 8 et 2 % environ, une démixtion liquide peut être obtenue par refroidissement entre une phase quasi métallique et une phase diluée. Il est naturel de penser qu'aux températures supérieures à

la température critique de demixtion, la solution subit de fortes fluctuations de concentration et contient des aggrégats : aggrégats d'électrons solvatés dispersés dans un milieu quasi métallique de 8 à 4 % et aggrégats quasi métalliques dispersés dans une solution diluée d'électrons solvatés de 4 à 2 %. Nous avons montré ([4]) que cette hypothèse permet de rendre compte qualitativement des modifications de certaines propriétés. Mais en tout état de cause, ces deux raisons (non dégénérescence et aggrégats) montrent qu'il ne peut exister de 2 à 8 % d'interprétations quantitatives aussi simples que pour les concentrations supérieures à 8 %.

Effets de température. — Le coefficient de température de la conductivité ([7]) décroît au delà de $x_2 = 2$ % mais reste positif jusqu'à la saturation, contrairement à ce qui passe dans les métaux simples.

Aux concentrations inférieures à 8 %, la conductivité augmente avec la température de manière exponentielle ([3]) et il s'agit sans doute surtout d'une activation thermique. Au-delà de 8 %, tous les électrons sont dans une bande métallique. La conductivité varie avec la température de manière linéaire, et nous suggérons qu'il s'agit d'une déformation de la bande et d'une modification de cette déformation avec la température. Nous commentons brièvement ces deux hypothèses.

L'*activation thermique* peut s'interpréter de trois manières, qui ne s'excluent pas l'une de l'autre. L'énergie thermique peut permettre aux électrons solvatés de franchir les barrières de potentiel qui séparent les sites de solvatation (« hopping »). Elle pourrait aussi exciter les électrons solvatés jusqu'à la bande de conduction. Elle doit également contribuer à modifier la structure des aggrégats.

La *déformation de la bande* peut recevoir plusieurs explications complémentaires.

Les cations solvatés, s'ils sont adjacents, peuvent créer entre eux un puits de potentiel; les molécules solvatées sur des cations adjacents ont en effet leur pôles positifs orientés les uns vers les autres; elles créent ainsi un site privilégié pour l'électron; les électrons de la bande pourront séjourner un certain temps à l'intérieur de tels sites.

De manière équivalente on pourrait dire que des niveaux de solvatation sont passés dans la bande; ou que les molécules d'ammoniac susceptibles de solvater des électrons sont déjà toutes polarisées par les cations qui créent la bande; ou encore que des états localisés résultent du désordre, et donnent naissance à une queue de bande de conduction. Le nombre de ces « puits de potentiel » ou leur profondeur diminue quand la température augmente, ce qui accroît le caractère métallique. Cette déformation de la bande pourrait exister aussi aux concentrations inférieures à 8 %, mais serait masquée par l'activation thermique.

Conclusion. — Des corrections doivent être apportées au modèle d'électrons libres, même dans la région la plus concentrée. Les résultats

quantitatifs donnés au début de cet article ne peuvent être considérés que comme une première approximation.

Nous pensons rendre compte qualitativement de l'ensemble des propriétés des solutions métal-ammoniac aux concentrations intermédiaires et fortes, à l'aide des hypothèses successives suivantes : excitation thermique d'électrons solvatés; formation d'aggrégats métalliques, puis d'aggrégats d'électrons solvatés; déformation de la bande par des états liés. Nous avons montré à plusieurs reprises le rôle important de la solvatation.

D'autres interprétations [(1), (8)] font intervenir également l'hypothèse d'aggrégats métalliques de 1 à 3 %. Nous précisons ailleurs (4) nos divergences avec ces interprétations et nous donnons d'autres confirmations expérimentales de notre modèle qualitatif. Nous espérons qu'il pourra provoquer des traitements quantitatifs plus précis, ainsi que d'autres expériences critiques.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) M. H. COHEN et J. C. THOMPSON, *Advances in Physics*, 17, n° 70, 1968, p. 857.

(2) *Metal Ammonia Solutions*, édité sous la direction de G. LEPOUTRE et M. J. SIENKO, W. A. Benjamin, Inc, New York, 1964.

(3) R. D. NASBY, *Doctoral Dissertation*, University of Texas, Austin, Texas, 1968.

(4) G. LEPOUTRE et J. P. LELIEUR, *Les solutions concentrées métal ammoniac* (*Colloque Weyl II*, Cornell University, Ithaca, New York, U. S. A., 1969).

(5) E. ARNOLD et A. PATTERZON Jr., *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3098.

(6) J. C. THOMPSON, Communication privée.

(7) C. A. KRAUS et W. W. LUCASSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 749 et 2529.

(8) J. C. THOMPSON, *Rev. Mod. Phys.*, 40, 1968, p. 704.

(J.-P. L. et G. L. :
Laboratoire des Métaux alcalins dans NH_3 *liquide,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté Libre des Sciences et Hautes Études industrielles,
13, *rue de Toul,* 59-*Lille, Nord;*
P. C. : *Department of Chemistry, Cornell University,*
Ithaca, New-York, U. S. A.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention d'oxydes mixtes divisés par décomposition de précurseurs amorphes (citrates amorphes).* Note (*) de MM. CHRISTIAN MARCILLY et BERNARD DELMON, présentée par M. Louis Néel.

Il est possible de préparer des sels citriques solides amorphes, associant deux ou plusieurs métaux. Par décomposition thermique de ceux-ci, on peut fabriquer pratiquement n'importe quel oxyde mixte ou en solution solide, éventuellement additionné d'éléments étrangers, sous une forme très divisée (particules de 30 Å à 1 μ suivant les cas, surface spécifique pouvant dépasser 100 $m^2.g^{-1}$).

Diverses méthodes ont été proposées récemment pour préparer des oxydes mixtes ou en solutions solides sous forme très divisée [(1) à (5)]. Ces méthodes, faisant appel à la décomposition de sels complexes cristallisés, ont l'inconvénient de n'associer entre eux qu'un petit nombre de métaux bien déterminés. Exception faite des métaux présentant des analogies chimiques étroites et, notamment, de même valence, cette méthode se limite en outre à associer les divers éléments dans des proportions rigides, régies par la stœchiométrie du sel complexe de départ. Le dépôt de cristaux de composition parfaitement homogène et bien déterminée pose en outre des problèmes ardus; il nécessite une cristallisation très lente, utilisant éventuellement un appareillage spécial (6).

Il nous est apparu qu'il y aurait intérêt à partir, non pas de précurseurs cristallins à stœchiométrie nécessairement assez rigide, mais de précurseurs amorphes permettant, comme les verres, une grande souplesse de composition.

Nous avons trouvé, dès 1967 (7), un moyen pratique pour tirer parti de cette idée.

Nous avons en effet montré que l'on peut former des précurseurs amorphes à partir d'une solution aqueuse des sels métalliques additionnée d'acide citrique.

La solution s'obtient à partir de nitrates ou, s'il s'agit de métaux formant facilement des anions, des sels d'ammonium de ces anions (molybdates, tungstates, vanadates). La quantité d'acide citrique correspond environ à une mole pour trois valences-gramme de l'ensemble des métaux à associer. La solution, outre les ions nitrates et ammonium des sels de départ, peut contenir de l'ammoniaque facilitant le maintien en solution de tous les éléments.

Pour obtenir le précurseur, on dessèche très rapidement la solution, de préférence sous vide (évaporateur rotatif et étuve à vide) vers 80°C. Au cours de cette déshydratation, on observe souvent un important déga-

gement de vapeurs nitreuses. L'ion nitrate ne joue donc vraisemblablement aucun rôle dans la formation du précurseur. On pourrait donc fabriquer ce dernier à partir des citrates purs, méthode qui, du point de vue pratique, ne serait intéressante que dans les rares cas où les sels citriques sont disponibles.

On obtient un précurseur vitreux, cassant, transparent, absolument amorphe aux rayons X. Il nous a été impossible, jusqu'à présent, de préciser complètement sa structure; mais il est probable, compte tenu de l'existence des trois fonctions acide et de la fonction alcool de l'acide citrique, que, comme dans un verre ordinaire, les diverses liaisons acide-métal et d'éventuelles liaisons hydrogène s'établissent de manière désordonnée, créant un état métastable.

Par décomposition à température modérée (en général voisine de 600°C) de tels précurseurs, il nous a été possible de préparer une centaine d'oxydes mixtes ou en solution solide, dopés ou non, associant jusqu'à quatre métaux différents. Ces oxydes sont très divisés, la taille des particules variant de 30 Å à 1 μ suivant les cas.

TABLEAU.

Oxyde mixte. Formule ou proportions élém. métal.	Décomposition (T°C).	Structure.	Diamètre des grains (Å).	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$).
$ZnFe_2O_4$	500	Spinelle	250	43
Fe = 0,69 at.; Mn = 0,17 »; Zn = 0,14 »	500	»	100	75
Fe = 0,66 at.; Ni = 0,26 »; Zn = 0,08 — x; Co = x	600	»	100–1000	–
$ZnCr_2O_4$	600	»	30–150	103
$LaAlO_3$	1050	Pérovskite	1000–2000	–
$LaCrO_3$	600	»	250	–
$Y_3Fe_5O_{12}$	1200	Grenat	1000–2000	–
$Y_3Fe_xAl_{5-x}O_{12}$ ($x = 4,9$)	1200	»	1000	–

Un certain nombre d'oxydes mixtes préparés par cette méthode ont été cités dans le tableau. On a également indiqué leurs principales caractéristiques.

La nature des précurseurs et les modalités de leur décomposition doivent encore faire l'objet d'études approfondies. Mais il apparaît dès maintenant qu'ils peuvent servir de point de départ pour la fabrication d'une très grande variété d'oxydes associant deux ou plusieurs métaux. Cette méthode

de préparation apparaît comme considérablement plus puissante que toutes celles proposées jusqu'alors, y compris les méthodes traditionnelles de coprécipitation, très limitées, ou de réactions entre oxydes à l'état solide suivies de broyage, ces dernières donnant très difficilement des oxydes sous forme divisée.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) J. Pâris et R. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1138-1141.
(2) Y. Saikali et J. M. Pâris, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1041.
(3) G. Pâris, G. Szabo et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 554.
(4) G. Szabo et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1816.
(5) G. Szabo et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 513.
(6) A. Rousset et J. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 446-447.
(7) Demandes de Brevet français déposées le 14 juin 1967 (P. V. nº 110.438) et le 2 juillet 1968 (P. V. nº 157.487).

(*Institut Français du Pétrole,*
Centre d'Études nucléaires,
CEDEX nº 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

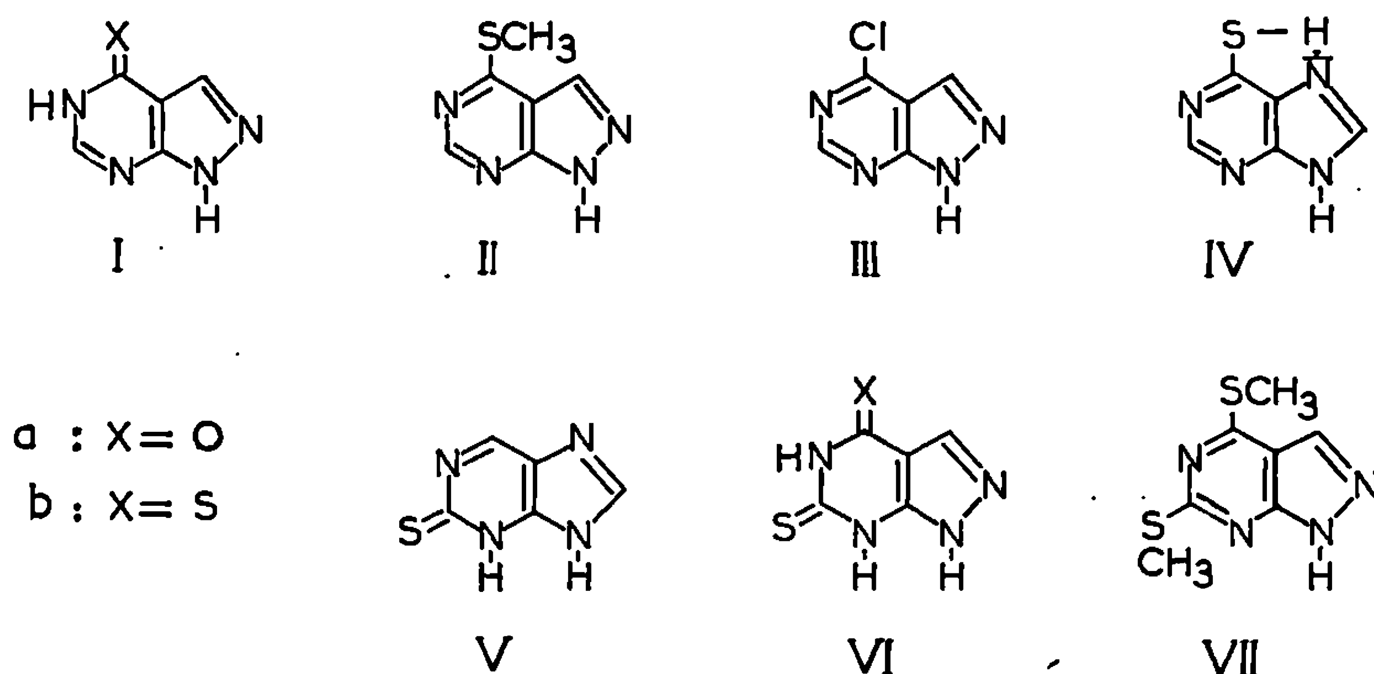
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure du thiopurinol (pyrazolo-[3,4-d] pyrimidine thiol-4 ou 5H-pyrazolo-[3,4-d] pyrimidine thione-4) et des thiodérivés apparentés*. Note (*) de MM. **Kha Vang Thang** et **Jean-Louis Olivier**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La spectrographie infrarouge permet d'attribuer, comme pour l'allopurinol I*a* ([3]) mais à l'inverse de son analogue le purine-thiol-6, IV, la forme lactame I *b* au thiopurinol, tout au moins à l'état solide (tableau I).

Une étude comparable a été faite avec le couple oxothione-dithione (VI *a*-VI *b*).

Plusieurs dérivés de la pyrazolo-[3.4-*d*] pyrimidine ([1]) (tableau I), antagonistes des purines, inhibent *in vivo* et *in vitro* la formation de l'acide urique et certains sont utilisés pour traiter la goutte.

Tableau I.



L'allopurinol (pyrazolo-[3,4-*d*] pyrimidinol-4) agit en inhibant la xanthine-oxydase, alors que son analogue sulfuré, le thiopurinol (pyrazolo-[3,4-*d*] pyrimidine thiol-4) manifeste un effet moins net sur cette enzyme et intervient surtout par rétroaction ([2]).

Il était intéressant de préciser sa structure par spectrographie infrarouge comme cela a été fait pour l'allopurinol ([3]).

Le thiopurinol a été obtenu par action du pentasulfure de phosphore sur l'allopurinol (forme lactame I*a*) et purifié par dissolution dans l'hydroxyde de sodium, suivie d'une précipitation par l'acide acétique. Le point de fusion de ce produit, thermiquement stable, est particulièrement élevé [F_{inst} 354-355°, décomposition; F > 360° ([1])].

Préparé directement, sans passer par l'allopurinol, il se comporte de la même façon : F > 300°, décomposition ([4]); F 354-356°, décomposition ([5]).

Les spectres d'absorption infrarouge du thiopurinol, à l'état solide avant et après traitement à la soude, ne comportent aucune bande caractéristique du groupe SH vers 2 600 cm^{-1} (6). La comparaison avec le spectre de l'allopurinol (tableau II) confirme d'une part, l'existence des groupes NH et, d'autre part, la substitution du groupe lactame CONH (1 695-1 700 cm^{-1}) par un groupe thiolactame CSNH, qui absorbe à 1 195 cm^{-1} [pour $\nu_{(C=S)} = 1\,150 \pm 70$ cm^{-1} (7), (8)]. Cette bande intense manque dans le spectre du dérivé thiométhylé II (1).

Nous avons cherché à obtenir la forme lactime du thiopurinol en traitant soit le dérivé chloré III par la thiourée (1) soit l'amino-3 cyano-4 pyrazole par l'orthoformiate d'éthyle et le sulfure acide de sodium (5), mais les produits obtenus nous ont donné les caractéristiques du thiolactame.

Le thiopurinol existe donc, à l'état solide, sous l'unique forme tautomère thiolactame I*b*, qui semble la plus stable, comme d'ailleurs la plupart des thiodérivés des hétérocycles azotés aromatiques [*voir* références dans (7)]. Nous lui assignons donc, tout au moins dans sa forme solide, la structure de la 5H-pyrazolo [3,4-*d*] pyrimidine thione-4, I*b*.

Les purinethiols -2 et -6, dont le thiopurinol est l'antimétabolite, existeraient selon certains auteurs (9), à l'état solide, sous forme thiolactime, mais l'existence du groupe SH reste difficile à affirmer du fait de l'absorption infrarouge dans la même région par d'autres groupes. Nous avons étudié le purinethiol-6, IV, F_{inst} 303-305° (10). Son spectre ne comporte pas de bande CSNH près de 1 195 cm^{-1}, ce qui tend à prouver l'existence de la forme thiolactime. L'absorption vers 2 680 cm^{-1} pourrait correspondre au groupe SH, mais elle reste incertaine, du fait, probablement, de la chélation de ce groupe avec l'azote en 7 (formule IV).

Une chélation similaire est improbable dans le cas du purinethiol-2 qui, selon certaines données [par exemple $\nu = 1\,201$ cm^{-1} (11)], doit posséder la forme thiolactame V.

Le spectre de l'oxothione VI*a* [(1), (12)] montre, comme dans le cas de l'allopurinol, l'absence des bandes caractéristiques du groupe OH (3) et d'autre part, l'existence à 1 680 cm^{-1} d'une bande intense qui peut être attribuée à un groupe CONH. Par contre, l'absorption du groupe thiouréylène, HNCSNH, à 1 210 cm^{-1} reste assez incertaine, parce que très faible. [$\nu_{(C=S)} = 1\,290$ cm^{-1} pour HNCSNH de la tétraméthylène thiourée (13)].

La substitution du soufre à l'oxygène pour obtenir la dithione VI*b* [(1), (12), (14), (15)] provoque la disparition de la bande à 1 680 cm^{-1} et l'apparition d'une double bande à 1 200 et 1 210 cm^{-1}, qui correspond vraisemblablement aux groupes thiolactame CSNH et thiouréylène NHCSNH. La différenciation de ces groupes, l'un dans I*b* et l'autre dans VI (*a* et *b*), est permise par l'apparition, dans les spectres de ces derniers produits, d'une nouvelle bande intense vers 3 300 cm^{-1} correspondant à un groupe NH

[$\nu_{(NH)}$ = 3 268 cm^{-1} pour NHCSNH de l'éthylène thiourée ([13])]. On ne retrouve plus la double bande de CSNH et de HNCSNH dans le spectre du dérivé bis-thiométhylé VII [([12]), ([14])].

Les spectres infrarouges (tableau II) montrent ainsi que les produits étudiés possèdent respectivement les structures de la 5H, 7H-pyrazolo-

TABLEAU II.

Spectres des produits solides, mis en suspension dans l'huile de vaseline (Spectrophotomètre Perkin-Elmer type 257).

Les positions des bandes sont données en cm^{-1}.

Produits de référence.							Produits étudiés.		
OH ([a]).	SH ([6]).	NH ([b]).	NH ([c]).	CONH	CS [([7]), ([8])].	HNCSNH ([d]).	Thiopurinol I *b*.	Oxothione VI *a*.	Dithione VI *b*.
3 520	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3 450	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	3 268	–	–	–	–	–	3 310	3 290
–	–	–	3 200	–	–	–	3 140	–	–
–	–	–	3 160	–	–	–	3 100	3 100	3 110
–	–	–	3 075	–	–	–	3 060	3 040	et bandes
–	–	–	3 040	–	–	–	3 020	–	faibles
–	2 600	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	1700	–	–	–	1 690	–
–	–	–	–	1695	–	–	–	1 680	–
–	–	–	–	–	1150 ± 70	–	1 195	–	1 200
–	–	–	–	–	–	1209	–	1 210	1 210

([a]) Oxypurinol ([3]). ([b]) Éthylène thiourée ([13]). ([c]) Allopurinol ([3]). ([d]) Tétraméthylène thiourée ([13]).

[3,4-*d*] pyrimidone-4 thione-6, VI*a*, décomposition instantanée : 431-432° ([16]) et de la 5H, 7H-pyrazolo (3,4-*d*] pyrimidine dithione-4.6, VI*b* décomposition instantanée : 375-376° ([16]).

Les thiodérivés de la pyrazolo-[3,4-*d*] pyrimidine existent donc, tout au moins à l'état solide, exclusivement sous forme thiolactame, comme le montrent, en comparaison avec les oxodérivés correspondants, l'absorption généralement intense des groupes CS et l'absence des bandes SH toutefois plus difficile à affirmer du fait qu'elles sont naturellement faibles. Par contre, le cas du purinethiol-6, IV, reste incertain, à cause de l'absence des bandes CS et SH.

(*) Séance du 28 avril 1969.

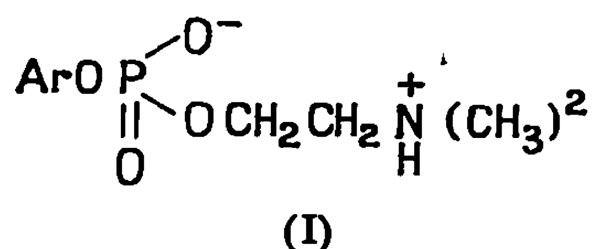
(1) R. K. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 764.
(2) F. Delbarre, C. Auscher, Kha Vang Thang, H. Brouihlet et A. de Gery, *Comptes rendus*, 267, série D, 1968, p. 2231.
(3) Kha Vang Thang et F. Delbarre, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 525.
(4) E. C. Taylor et J. A. Zoltewick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 248.
(5) E. C. Taylor, S. Vromen, A. M. Killop et R. V. Ravindranathan, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 332.
(6) L. J. Bellamy, *The infra red spectra of complex molecules*, London Methuen C° Ltd, 2e éd., 1958, p. 351.
(7) E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, 1, 1960, p. 1237.
(8) E. Spinner, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 2037.
(9) D. J. Brown et S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 682.
(10) L'échantillon (22087-100 Mesh) nous a été fourni par Burrough Wellcome and C°, London.
(11) C. H. Willits, J. C. Decius, K. L. Dille et B. E. Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2569.
(12) R. K. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6407.
(13) R. Mecke et R. Mecke, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 343.
(14) E. A. Falco et G. H. Hitchings, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3143.
(15) E. C. Taylor, R. N. Varrener et A. M. Killop, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 333.
(16) Ces températures de décomposition n'ont pas été précisées par les auteurs parce que trop élevées (F > 360°). Nous les avons déterminées sur un bloc Maquenne à feuille d'or au Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielle de Paris.

(Centre de Recherches sur les Maladies ostéo-articulaires, Unité n° 5 I.N.S.E.R.M., Hôpital Cochin, 27, rue du Faubourg-Saint-Jacques, 75-Paris, 14e.)

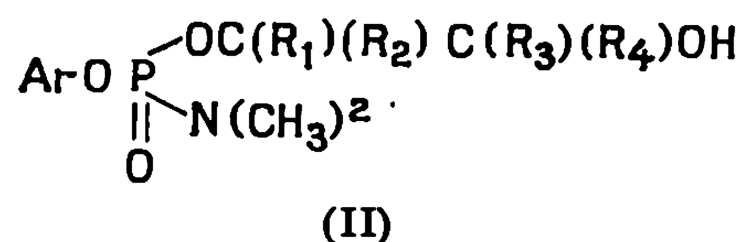
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques agents nucléophiles sur les dioxaphospholanes et les dioxaphosphorinanes.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier**, **Nguyen Thanh Thuong** et Mlle **Dominique Lemaitre**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient l'action de quelques agents nucléophiles (alcalis, amines tertiaires, phosphine, cyanure de sodium, thiolates) sur les dioxaphospholanes et dioxaphosphorinanes et montrent la facilité avec laquelle l'hétérocycle fixe les agents nucléophiles les plus divers en s'ouvrant.

Dans une Note récente ([1]) Mme M. Revelet et J. Navech ont étudié l'action de la diméthylamine sur quelques oxo-2 dioxaphospholanes-1.3.2 et montré que l'on obtient tantôt un sel interne (I) tantôt un phosphoramide (II) selon que le cycle est ou non porteur de substituants.

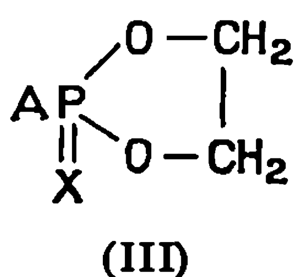


(I)

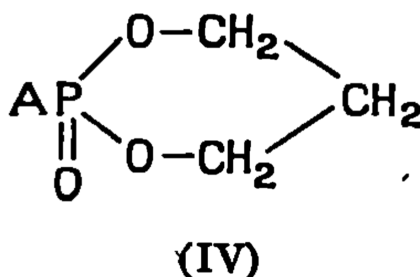


(II)

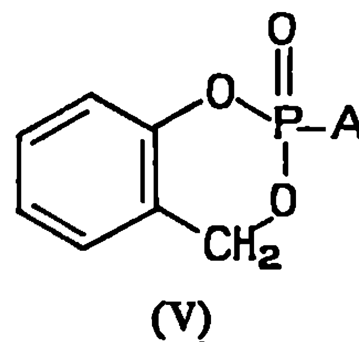
Dans cette Note, nous étudierons l'action de quelques autres agents nucléophiles sur divers dioxaphospholanes (III) et sur deux types de dioxaphosphorinanes, l'un symétrique (IV), l'autre dissymétrique (V).



(III)

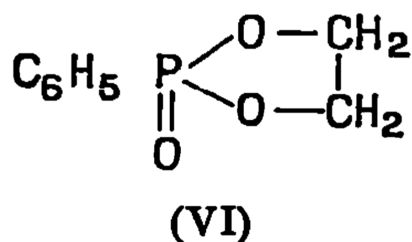


(IV)

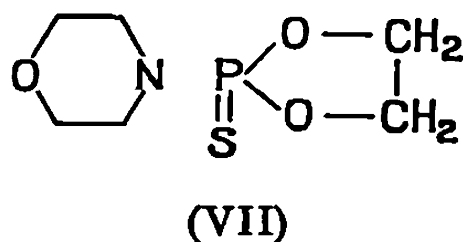


(V)

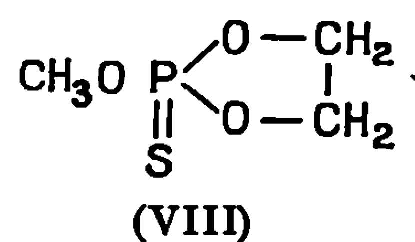
Action de la triméthylamine sur les dioxaphospholanes (III). — Les dioxaphospholanes étudiés (VI), (VII) et (VIII) ont été obtenus par action du dichlorophénylphosphonate sur le glycol (VI) et par action du soufre sur le phosphite cyclique correspondant (VII) et (VIII).



(VI)



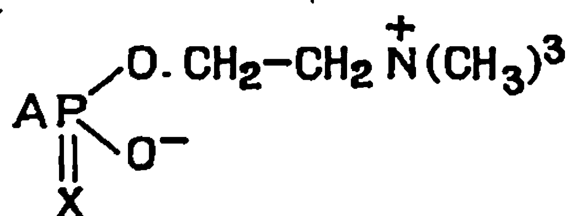
(VII)



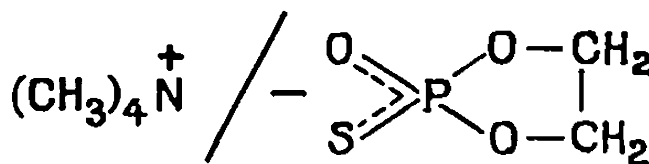
(VIII)

Si l'on fait agir deux fois la quantité théorique de triméthylamine sur un dioxaphospholane [(VI) ou (VII) ou (VIII)] en milieu acétonique, on obtient après quelques heures de chauffage au voisinage de 70°, un abon-

dant précipité constitué par le sel interne (IX) pour les composés (VI) et (VII) et par le sel de tétraméthylammonium (X) pour le composé (VIII).



(IX)



(X)

Les rendements de la réaction varient de 70 à 90 % selon la nature du composé considéré.

Action des amines tertiaires sur les dioxaphosphorinanes (IV). — Ces composés (IV) ont été préparés soit par action du dichlorophénylphosphonate (XIV) ou dichloro-aryl ou alcoylphosphate [(XI) et (XIII)] sur le propylène glycol en présence d'une amine tertiaire, soit par action du chlorodioxaphosphorinane sur un alcool ou un phénol en présence d'une amine tertiaire [(XII) et (XV)]. Le tableau I présente les composés étudiés.

Tableau I.

N°	A.	Rt de la préparation (%).	É ou F (°C).	N°	A.	Rt de la préparation (%).	É (°C).
(XI).....	C_2H_5O	70	$É_{0,05}$ 114	(XIV)...	C_6H_5	65	$É_{0,05}$ 175
(XII)...	n-C_3H_7O	80	$É_{0,05}$ 119-120	(XV)...	[cycle oxygéné] CH_2O	52	Non distillé
(XIII)...	C_6H_5O	84	F 74				

L'action de la triméthylamine sur ces composés (XI) à (XV) conduite dans les mêmes conditions que dans le cas des dioxaphospholanes conduit également avec d'excellents rendements aux sels internes [(XVI) à (XX)] présentés dans le tableau II.

Tableau II.

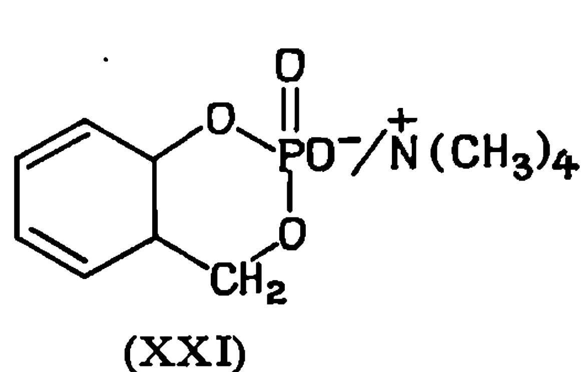
N°	A.	Rt de la préparation (%).	F (°C).	N°	A.	Rt de la préparation (%).	F (°C).
(XVI).....	C_2H_5O	60	254	(XIX)...	C_6H_5	54	235
(XVII)....	n-C_3H_7O	80	290	(XX)....	[cycle oxygéné] CH_2O	80	283
(XVIII)...	C_6H_5O	75	224				

Action de différents nucléophiles sur les dioxaphosphorinenes (V) 2-(phényl ou alcoxy) 2-oxo-benzo-1.3.2 dioxaphosphorinene. — Le composé (V) a été préparé ([2]) en faisant réagir en milieu chloroformique et en présence de triéthylamine le dichlorure $A-P(=O)Cl_2$ sur la saligénine.

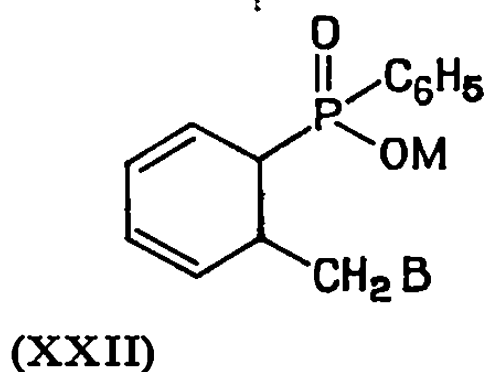
Trois composés ont été préparés : A = CH_3O (V *a*), A = $(CH_3)_2CHO$ (V*b*) et A = C_6H_5 (V *c*).

Nous avons fait réagir la triméthylamine sur les trois composés (V *a*), (V *b*) et (V *c*). Le (V *a*) a conduit au sel (XXI((F 218), (V *b*) et (V *c*) aux sels internes [type (XXIII)] fondant respectivement à environ 122 et 195°.

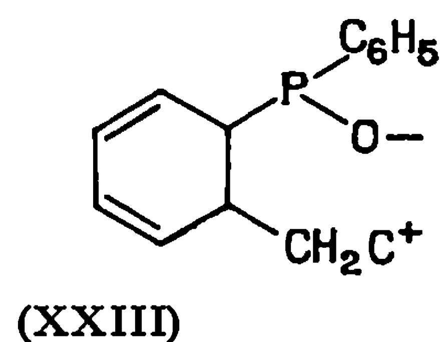
Le composé (V *c*) a fait l'objet d'une étude plus approfondie Nous avons étudié sur ce dernier, l'action des alcalis, des amines tertiaires, de la triphényl phosphine, du cyanure de sodium et du thiophénate de sodium. D'une façon générale, le dioxaphosphorinéne (V *c*) et l'agent nucléophile sont traités en quantités équimoléculaires dans le THF au reflux durant un temps variable selon la nature de la réaction dont le terme est indiqué par la neutralité du milieu, initialement alcalinisé par l'agent nucléophile. Selon la nature de ce dernier on obtient un sel de forme (XXII) ou un sel de la forme (XXIII). Le tableau III présente les composés préparés.



(XXI)



(XXII)



(XXIII)

TABLEAU III.

Forme (XXII).			Forme (XXIII).		
B.	M.	Rt %.	C.	Rt %.	F (°C).
OH	K	90	$N(CH_3)_3$	85	195
CN	Na	85	$CH^3N\langle\;\rangle O$	80	165
SC_6H_5	Na	85	$P(C_6H_5)_3$	85	300

Les structures des composés décrits ont été fixées par l'analyse élémentaire et les spectres R. M. N. et infrarouge.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) Mme M. Revelet et J. Navech, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 121.

(2) Brevet japonais n° 14.119.166 du 6 août 1966.

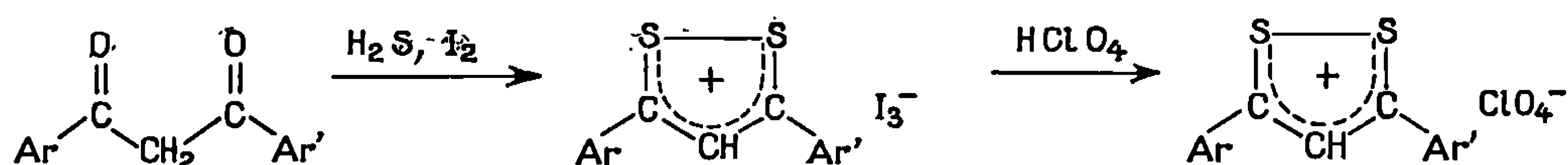
(*C. N. R. S.,*
Centre Marcel Delépine,
Chimie organique du phosphore,
45-Orléans-La-Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de composés β-dithiocarbonylés : triiodures de diaryl-3.5 dithiole-1.2 ylium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Guémas** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

L'action conjuguée de l'hydrogène sulfuré et de l'iode sur des diaryl-1.3 propanediones-1.3 conduit aux triiodures de diaryl-3.5 dithiole-1.2 ylium avec de bons rendements.

En 1967, Knauer, Hemmerich et Van Voorst ([1]) ont isolé le tétrachloroferrate (II) de diméthyl-3.5 dithiole-1.2 ylium, par réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'acétylacétone en présence de chlorure ferrique. Depuis, des dérivés dithioliques métalliques de formule $(C_5H_7S_2)_2MX_4$, (M^{II} = Co, Mn, Fe, Ni; X = Br ou Cl) ont été décrits [([1]), ([2])]. Ces travaux nous ont suggéré d'essayer d'obtenir les sels de dithiolylium eux-mêmes, en sulfurant les composés β-dicarbonylés par l'hydrogène sulfuré en présence d'oxydant.

Effectivement, l'action conjuguée de l'hydrogène sulfuré et de l'iode moléculaire sur des diaryl-1.3 propanediones-1.3 nous a permis de préparer une nouvelle série de sels de diaryl-3.5 dithiole-1.2 ylium sous forme de triiodures :

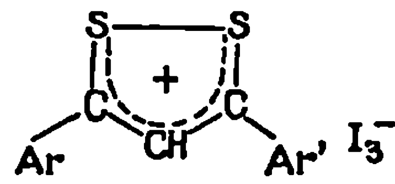


Les sels précipitent simplement par addition d'iode à la solution éthanolique de β-dicétone saturée d'hydrogène sulfuré et de gaz chlorhydrique. Ils se présentent sous forme de cristaux violets solubles uniquement dans les solvants polaires : diméthyl-sulfoxyde, diméthylformamide, acétonitrile. Une ou deux cristallisations dans l'acétonitrile, par exemple, suffisent pour obtenir un composé pur : les rendements de conversion des β-dicétones en sels de dithiolylium varient entre 50 et 90 %.

La structure de cation dithiolique résulte des spectres de R. M. N. : le proton dithiolique se manifeste sous forme de singulet vers 9.10^{-6}, en utilisant l'acide trifluoacétique deutérié comme solvant. L'anion triiodure, déjà signalé dans des sels comportant des hétérocycles pentagonaux oxygénés et sulfurés ([3]), est facilement déplacé, en solution acétique, par l'acide perchlorique. Les rendements de la transformation des triiodures en perchlorates, effectuée sur trois exemples, sont indiqués ci-après :

Ar.	Ar'.	Rdt (%).
C_6H_5	C_6H_5	82 ([5])
C_6H_5	p-ClC_6H_4	84
C_6H_5	p-$CH_3OC_6H_4$	74

Triiodures de diaryl-3.5 dithiole-1.2 ylium.



Ar.	Ar'.	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).	Analyse. C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.	S %. Calc.	S %. Tr.	I %. Calc.	I %. Tr.
C_6H_5	C_6H_5	$C_{15}H_{11}I_3S_2$	168–170	58	28,32	28,48	1,74	1,68	10,08	9,98	59,86	59,80
C_6H_5	p-ClC_6H_4	$C_{15}H_{10}ClI_3S_2$	159–163	58	26,86	26,73	1,50	1,48	9,56	9,64	–	–
C_6H_5	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{16}H_{13}I_3OS_2$	182–184	79	28,85	29,31	1,97	1,97	9,62	9,26	57,16	57,41
C_6H_5	S	$C_{13}H_9I_3S_3$	173–176	52	24,31	24,74	1,41	1,43	14,98	14,68	–	–
p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{17}H_{15}I_3O_2S_2$	196–198	86	29,33	29,32	2,17	2,14	9,21	9,03	–	–
p-ClC_6H_4	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{16}H_{12}ClI_3OS_2$	192–195	89	27,43	28,14	1,73	1,64	9,15	9,19	–	–
p-ClC_6H_4	S	$C_{13}H_8ClI_3S_3$	172–174	80	23,08	23,29	1,19	1,11	–	–	–	–
S	S	$C_{11}H_7I_3S_4$	169–171	68	20,38	20,50	1,09	1,20	19,79	19,67	–	–

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) A. Furvashi, K. Watanuki et A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1968, p. 110.

(2) G. A. Heath et R. L. Martin, *Annual Research Report*, Melbourne University, 1967.

(3) H. Hogeveen, G. Maccagnani et F. Montanari, *J. Chem. Soc.*, C, 1966, p. 1585.

(4) K. Knauer, P. Hemmerich et J. D. W. Van Voorst, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 6 (3), 1967, p. 262.

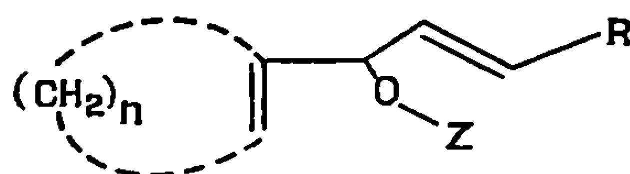
(5) D. Leaver, W. A. H. Robertson et D. M. Mc Kinnon, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5104.

(Laboratoire de Chimie organique II,
Université de Nantes,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sigmatropie* (3-3) *d'éthers vinyliques d'énynols dont la double liaison fait partie d'un cycle. Cas du cyclopropane.* Note (*) de MM. **Serge Bancel** et **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

La vinylation d'énynols dont la double liaison appartient à un cycle (en C_5 ou en C_6) conduit à des éthers vinyliques qui s'isomérisent en énynals par une transposition du type Cope-Claisen. L'influence d'un cyclopropane apparaît intermédiaire entre celle d'un alcoyle et celle d'une double liaison.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions étudié le comportement des éthers vinyliques formés à partir des cycloalcényl-propénols (1 *a*) et montré



(I)
(*a*) Z = (H),
(*b*) Z = ($CH=CH_2$).

que la sigmatropie (3-3) de l'éther résultant (I *b*) affectait l'une ou l'autre des doubles liaisons.

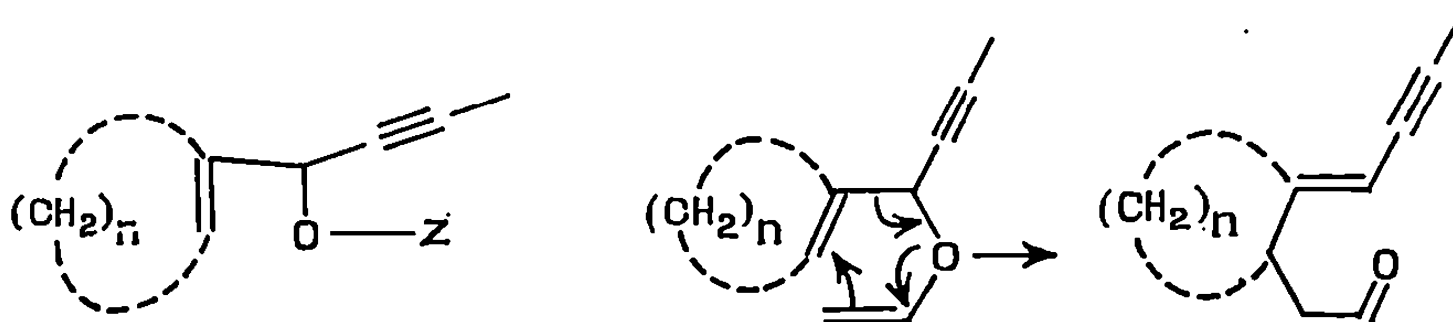
Rappelons que la vinylation par l'éthoxy-éthylène d'alcools α, α'-biéthyléniques conduit directement aux aldéhydes de réarrangement sans qu'on isole, dans les conditions adoptées, l'éther vinylique formé ([2]).

Dans le cas d'énynols, la transposition intéresse uniquement le système éthylénique et conduit à des énynals ([3]).

L'énergie mise en jeu dans la sigmatropie d'un éther vinylique β-éthynylique est en effet beaucoup plus élevée.

Dans le cas des éthers (I *b*), la transposition du côté du cycle atteint 30 à 40 % si $R=CH_3$ (*trans*) pour 70 à 60 % de l'autre côté.

Il était tentant d'examiner le cas des cycloalcényl-propynols (II *a*) afin de comparer la facilité de l'isomérisation des éthers (II *b*) à celle des oxydes (I *b*) d'abord, et de voir, d'une façon intrinsèque, si cette sigmatropie se ferait aussi bien puisqu'elle admettrait seulement, dans ce cas, le passage d'une liaison *endo* à une liaison *exo*, en supposant toujours la non-participation de la triple liaison.



(II)
(*a*) Z = (H),
(*b*) Z = ($CH=CH_2$).

(III)

Les alcools (II *a*) ($n = 3,4$) ont été synthétisés à partir des cyclo-alcényl-méthanals correspondants et du magnésien du propyne (Rdt 80 %). Ils ne semblent pas avoir été décrits à notre connaissance.

La vinylation a été effectuée de la façon habituelle ([2]), au reflux de l'éthoxy-éthylène et a conduit uniquement aux énynals (III).

Le rendement en produit transformé est de l'ordre de 50 %, mais on récupère l'alcool qui n'a pas réagi.

Les résultats des microanalyses sont excellents et recoupent ceux de la chromatographie et de la R. M. N. Les constantes physiques des produits étudiés sont résumées ci-dessous.

Les méthyles de (III) sont couplés au proton vinylique en γ et se détachent nettement du massif des CH_2. Les protons aldéhydiques donnent les triplets habituels [([1]), ([2])].

Alcools (II *a*).

		É.	n_D.
$n = 3$:	$C_9H_{12}O$	$59/_{0,01}$	$^{21}1,5026$
$n = 4$:	$C_{10}H_{14}O$	$59/_{0,005}$	$^{21}1,5130$

Énynals (III).

		É.	n_D.	$\delta.10^{-6}$CHO.	$\delta.10^{-6}CH_3$	λ(EtOH).	ε.
$n = 3$:	$C_{11}H_{14}O$	$75/_{0,01}$	$^{21}1,5170$	9,45	1,90	240	11 700
$n = 4$:	$C_{12}H_{16}O$	$63/_{0,003}$	$^{21}1,5285$	9,61	1,90	234	12 900

Le cas du cyclopropyl-1 propène-2 ol (IV), est également intéressant à considérer.

La vinylation conduit, avec un rendement très moyen (environ 30 %) à un mélange de l'éther vinylique (V) et un peu de l'aldéhyde de réarrangement (VI).

La conjugaison apportée par le cycle ne suffit donc pas à provoquer, comme dans les autres séries, la sigmatropie de l'éther.

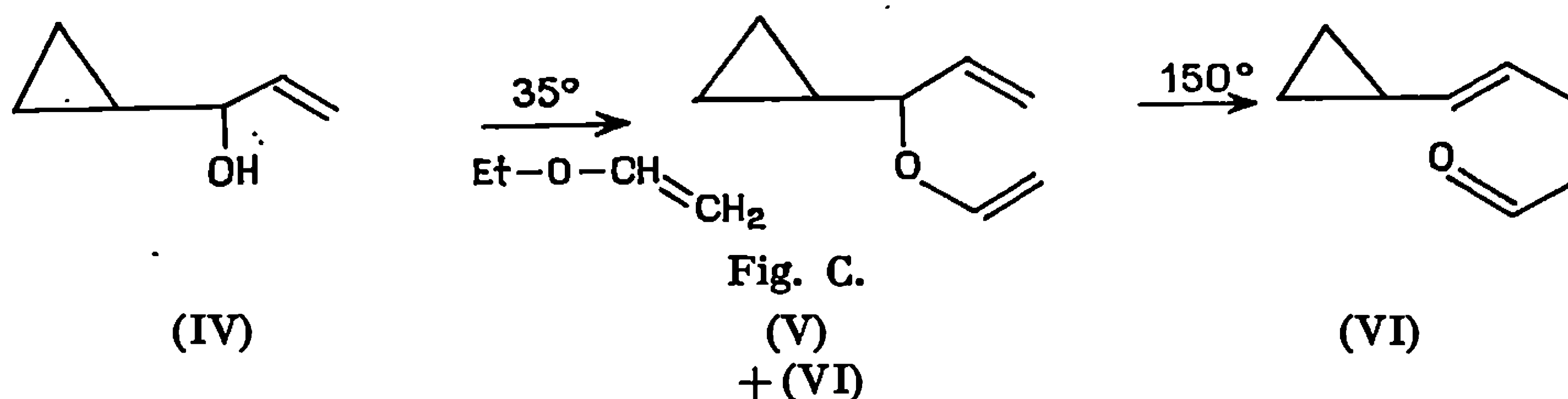


Fig. C.

Celle-ci est réalisée par pyrolyse en tube scellé à 150° pendant 30 mn. Il est probable que des conditions moins énergiques soient suffisantes. Il faut donc noter que le cycle à 3 diminue le rendement de la vinylation, d'une façon inhabituelle, en même temps qu'il n'aide que très partiellement la transposition de l'éther V. L'alcool (IV) se comporterait comme un alcool allylique secondaire normal, assez encombré.

L'aldéhyde cyclopropanique (VI) ($É_{12}$ 68°; n_D^{19} 1,4656) présente les caractéristiques :

Spectre infrarouge : 3 010 et 3 080 cm^{-1} : ν(CH) oléfiniques et cyclopropaniques; 1020 et 1045 cm^{-1} : δ(CH) cyclopropaniques; 965 cm^{-1} : δ(CH) oléfinique *trans*.

Spectre ultraviolet : λ(EtOH) : 208 mμ; ε : 6 700.

En R. M. N., le CHO apparaît comme un singulet élargi [(1), (2)] centré à 9,66 . 10^{-6} et le massif des CH_2 à champ fort (cyclopropane), 0,66 à 0,16.10^{-6} est caractéristique.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) S. Bancel et P. Cresson, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1535.

(2) P. Cresson et S. Bancel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 409.

(3) P. Cresson et M. Atlani, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1433.

(*Laboratoire de Synthèse organique*
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

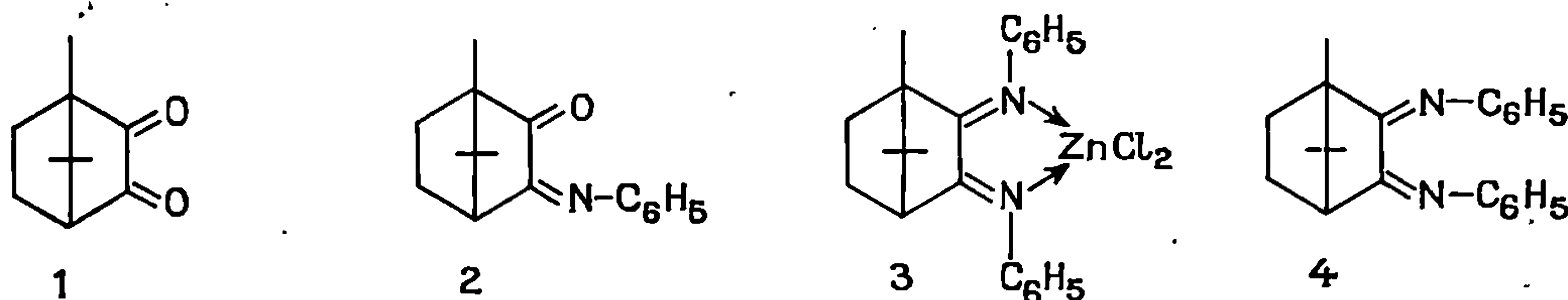
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de mono- et de di-cétimines, catalysée par les complexes métalliques.* Note (*) de Mlle **Maya Dvolaitzky**, présentée par M. Henri Normant.

Les dianiles de la camphoquinone et de l'acénaphtènequinone peuvent être aisément préparés par hydrolyse alcaline de leurs complexes avec $ZnCl_2$; ceux-ci sont obtenus à partir de la dicétone et du complexe $ZnCl_2$, aniline.

Les travaux de Matei et Lixandru [1] récemment parvenus à notre connaissance concernant la condensation de l'acénaphtènequinone avec les amines primaires aromatiques, en présence de sels métalliques, nous incitent à publier quelques-uns de nos résultats sur des sujets voisins.

Reddelien [2], dès 1912, avait mis en évidence l'action catalytique du chlorure de zinc dans la condensation de diverses cétones avec les amines aromatiques. C'est en vue de généraliser cette méthode à l'obtention de cétimines difficilement accessibles par des voies plus classiques que nous avons entrepris ce travail. En particulier, nous avons montré que l'utilisation de la complexation avec le chlorure de zinc donne accès à des α-dicétimines dont on connaît assez peu d'exemples de formation [3].

Traitée par un équivalent d'aniline à 180° pendant 15 mn, la (—)-camphoquinone 1 fournit le (+)-phénylimino-camphre [4], avec un rendement, calculé d'après le pouvoir rotatoire du mélange réactionnel brut, de 20 %. Si la réaction est conduite en présence qu'une quantité catalytique du complexe [$ZnCl_2$, $2C_6H_5NH_2$] (0,015 équivalent), le rendement en monoanile 2, F 107-109°, $[\alpha]_{578}^{22}$ + 725°, s'élève à 75 % pendant le même temps [5].



Contrairement à ce qui a lieu dans le cas de l'anilation d'une monocétone telle que l'acétophénone, où le catalyseur [$ZnCl_2$, $2C_6H_5NH_2$] est retrouvé inchangé en fin de réaction, dans le cas de la dicétone 1, on observe la formation du complexe du dianile 3 (qui peut, d'ailleurs, être lui-même utilisé comme catalyseur pour la formation du monoanile 2). Ce complexe 3, jaune, est préparé avec un rendement de 87 % par chauffage à 180° pendant 2 h de la camphoquinone 1 avec 1 équiv de [$ZnCl_2$, $2C_6H_5NH_2$]

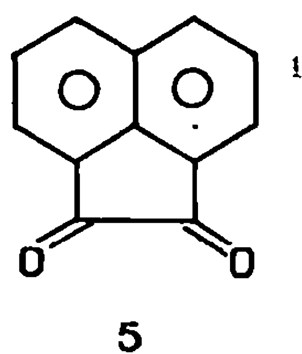
et 2 équiv d'aniline. Insoluble dans l'éther, il est facilement isolé et peut être recristallisé dans le méthoxy-éthanol; son diagramme de fusion (Microcalorimètre « Perkin-Elmer » DSC-1) indique deux transitions à 310 et 315°. Sa structure se déduit des spectres infrarouge et R. M. N. et de la microanalyse ($C_{22}H_{24}Cl_2N_2Zn$, calculé %, C 58,4; H 5,3; Cl 15,7; N 6,2; trouvé %, C 58,8; H 5,3; Cl 15,5; N 6,1).

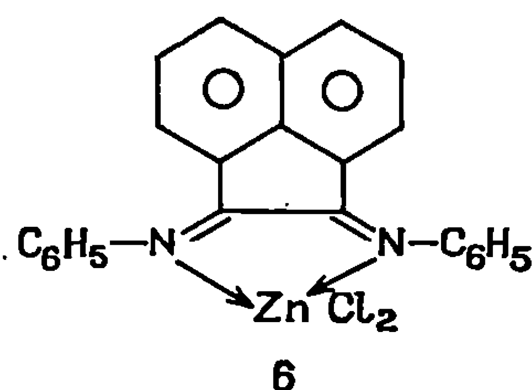
Les signes du pouvoir rotatoire sont différents dans le chloroforme et la pyridine : $[\alpha]_{578}^{22}$ — 161° ($CHCl_3$; $c = 0,14$); + 180° (Py; $c = 0,25$). Les courbes de dichroïsme circulaire sont également inverses dans ces deux solvants :

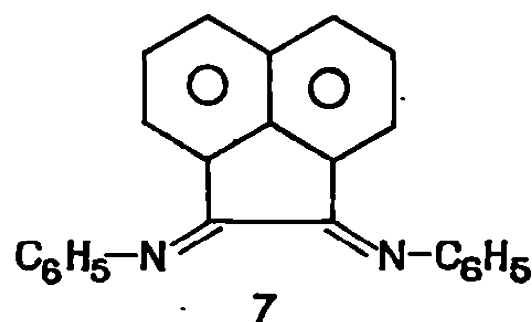
$$\lambda_{max} = 421,5\ m\mu,\quad \Delta\varepsilon = -986\ (CHCl_3);\qquad \lambda_{max} = 440\ m\mu,\quad \Delta\varepsilon = +601\ (Py).$$

Par traitement au carbonate de potassium à 50 % dans l'eau à reflux, le complexe 3 conduit quantitativement au dianile 4 recristallisable dans l'hexane ($C_{22}H_{24}N_2$, calculé %, C 83,5; H 7,6; trouvé %, C 83,5; H 7,6), F 107°,5 (DSC-1). Le pouvoir rotatoire varie en fonction du solvant, en particulier il s'inverse lorsqu'on passe du chloroforme au tétrachlorure de carbone : $[\alpha]_{578}^{22}$ — 158°,5 ($c = 1,1$ ou 0,27; $CHCl_3$); + 336° ($c = 0,6$ ou 0,03; CCl_4).

Le complexe 6 correspondant du dianile de l'acénaphtènequinone 5 que nous avons également obtenu indépendamment des auteurs roumains [1] par chauffage à 180° de la dicétone 5 et de [$ZnCl_2$, $2C_6H_5NH_2$], fournit le dianile libre 7 par un traitement alcalin analogue. Le dianile recristallise de l'éthanol. F 190-192° ($C_{24}H_{16}N_2$, calculé %, C 86,7; H 4,85; trouvé %, C 86,6; H 4,7).







Nous poursuivons l'étude de la formation d'imines de diverses cétones et α-dicétones.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) I. MATEI et T. LIXANDRU, *Bul. Inst. Politeh. Iasi*, 13, 1967, p. 245; *Chem. Abst.*, 70, 1969, 3623 m.

(2) R. REDDELIEN, *Ann.*, 338, 1912, p. 165.

(3) J. S. WALIA, J. SINGH, M. S. CHATTHA et M. SATYANARAYANA, *Tetrah. Lett.*, 1969, p. 195.

(4) M. O. FORSTER et T. THORNLEY, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 943.

(5) FORSTER et THORNLEY (4) préparent le monoanile 2 en chauffant quelques heures des quantités équimoléculaires de camphoquinone et d'aniline à 90-100° en présence

de sulfate de sodium. Nous avons montré que, comme on pouvait s'y attendre, à cette température, le sulfate de sodium est sans effet. Par chauffage à 180° pendant 1 h de camphoquinone et d'o-chloraniline en présence de [$ZnCl_2$, $2C_6H_5NH_2$] nous avons pu également préparer l'*o*-chlorophényliminocamphre ([6]) avec un rendement de 50 %. Pour obtenir ce même résultat sans catalyseur les précédents auteurs ([6]) indiquent qu'il faut chauffer le mélange réactionnel 48 à 55 h au bain-marie en présence de sulfate de sodium, mais que le temps de chauffage exigé est moindre si l'on opère avec le chlorhydrate de l'amine.

([6]) B. K. Singh et S. K. Seth, *J. Indian Chem. Soc.*, 33, 1956, p. 491.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France, associé au C. N. R. S., 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation des réactions d'addition des organohydrogermanes aux énynes-1.3 : Cas de l'isopropénylacétylène.* Note (*) de MM. **Michel Massol**, **Jacques Satgé** et Mlle **Yvette Cabadi**, présentée par M. Henri Normant.

Les hydrures organogermaniques $(C_2H_5)_3GeH$, $(C_2H_5)_2(Cl)GeH$, $(C_2H_5)(Cl)_2GeH$ et Cl_3GeH ont été confrontés avec l'isopropénylacétylène. En présence de platine (formé par réduction de H_2PtCl_6), l'addition des deux premiers hydrures s'oriente exclusivement vers la formation de diènes-1.3 germaniés. Sous catalyse radicalaire (AIBN) seuls les éthylchlorogermanes réagissent, conduisant à des diènes, des alcynes, et à des aliènes germaniés. La structure des isomères obtenus, l'évolution de leurs pourcentages relatifs en fonction de la nature des substituants liés au germanium ainsi que les mécanismes réactionnels sont discutés.

Très peu de réactions d'addition des hydrures organogermaniques aux énynes-1.3 sont jusqu'ici décrites. Gverdtsiteli et coll. ([1]) signalent l'addition de $(C_2H_5)_3GeH$ sur des carbinols vinylacétyléniques et V. F. Mironov celle de Cl_3GeH sur le vinylacétylène ([2]).

Poursuivant notre étude sur l'addition des organogermanes à liaison Ge—H sur les systèmes insaturés ([3]), nous rapportons ici la condensation des alcoyl- et alcoylchlorogermanes R_3GeH, R_2ClGeH, RCl_2GeH et Cl_3GeH sur l'isopropénylacétylène.

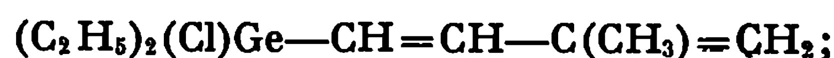
1. Résultats. — Les opérations ont été réalisées en l'absence de solvant, à reflux ou en tube scellé, en présence d'acide chloroplatinique ou d'azobisisobutyronitrile (AIBN). Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

— *Dans le cas du triéthylgermane* $(C_2H_5)_3Ge—H$, la réaction d'addition n'a lieu qu'en présence de catalyseur platiné (H_2PtCl_6, $6H_2O$); elle conduit exclusivement aux diènes-1.3 ramifié (I) et linéaire (II) *trans* au niveau de la double liaison éthylénique en α du germanium ($J_{H-C=C-H} = 18{,}5$ c/s).

Les mêmes isomères (I) et (II) ont pu être obtenus par déshydratation sur $POCl_3$ des alcools éthyléniques isomères $(C_2H_5)_3Ge—CH=CHC(CH_3)_2OH$ et $(C_2H_5)_3Ge—C(=CH_2)—C(CH_3)_2OH$ formés par addition du triéthylgermane sur le diméthyléthynylcarbinol, et caractérisés par synthèse diénique avec l'anhydride maléique.

— *Dans le cas des alcoylchlorogermanes :* Il est à noter tout d'abord la grande différence de comportement du monochlorure $(C_2H_5)_2(Cl)GeH$ vis-à-vis de l'isopropénylacétylène suivant les conditions catalytiques :

— *en présence d'acide chloroplatinique,* l'addition non inhibée par le « galvinoxyl » est stéréosélective avec formation de l'isomère *trans* diéthylchlorogermyl-1 méthyl-3 butadiène-1.3 :



$$(C_2H_5)_2(Cl)Ge—CH=CH—C(CH_3)=CH_2;$$

É$_{16}$ 105; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,1540;

TABLEAU.

$\Sigma_3GeH + HC{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH_2$.

Organogermane Σ_3GeH	Et_3GeH.	Et_2ClGeH.		$EtCl_2GeH$.	Cl_3GeH.
Catalyseur	H_2PtCl_6.	H_2PtCl_6.	AIBN.	–	–
Rdt (%) (monoadditon)	50.	60.	35.	35.	13.
% relatifs des isomères :					
(I) $\Sigma_3Ge{-}C({=}CH_2){-}C(CH_3){=}CH_2$	14	0	~0	0	0
(II) $\Sigma_3Ge{-}CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$ *trans*	86	100	0	0	~0
(II) *cis*	0	0	30	25	28
(III) $\Sigma_3Ge{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}C{\equiv}CH$	0	0	24	15	0
(IV) $\Sigma_3Ge{-}CH_2{-}C(CH_3){=}C{=}CH_2$	0	0	46	60	40
(V) $\Sigma_3Ge{-}CH{=}C{=}C(CH_3)_2$	0	0	0	~0	32

— *la catalyse par les radicaux libres* (AIBN à 80°C) conduit, par contre, à côté du diène-1.3 *cis* (30 %) aux isomères acétylénique (III) et allénique (IV). L'addition de « galvinoxyl » en cours de réaction bloque totalement le processus réactionnel qui paraît, de ce fait, de type radicalaire;

— *en l'absence de catalyseur :* l'éthyldichlorogermane et le trichlorogermane réagissent instantanément et de façon exothermique à la température ordinaire. L'addition conduit alors à un pourcentage prépondérant d'isomères alléniques.

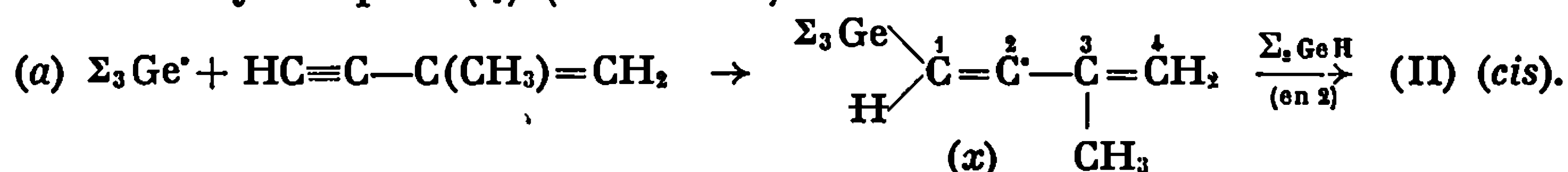
Les faibles rendements des additions à mécanisme radicalaire résultent de réactions secondaires de formation de dérivés de di-addition et de la polymérisation importante de l'isopropénylacétylène.

2. DISCUSSION. — *Opérations en présence d'acide chloroplatinique.* — Dans le cas du diéthylchlorogermane à faible caractère réducteur [(3), (4)], la formation de platine réduit, par réduction de H_2PtCl_6, explique l'obtention exclusive du diène linéaire *trans* par *cis addition* de la liaison Ge—H sur la triple liaison acétylénique avec fixation du germanium sur le carbone terminal. A cet effet de surface du catalyseur s'ajoute, dans le cas du triéthylgermane, l'influence de la polarité marquée $\overset{\delta+}{Ge}{-}\overset{\delta-}{H}$ qui entraîne la formation notable de diène ramifié par fixation du groupement germanié sur le carbone acétylénique non terminal.

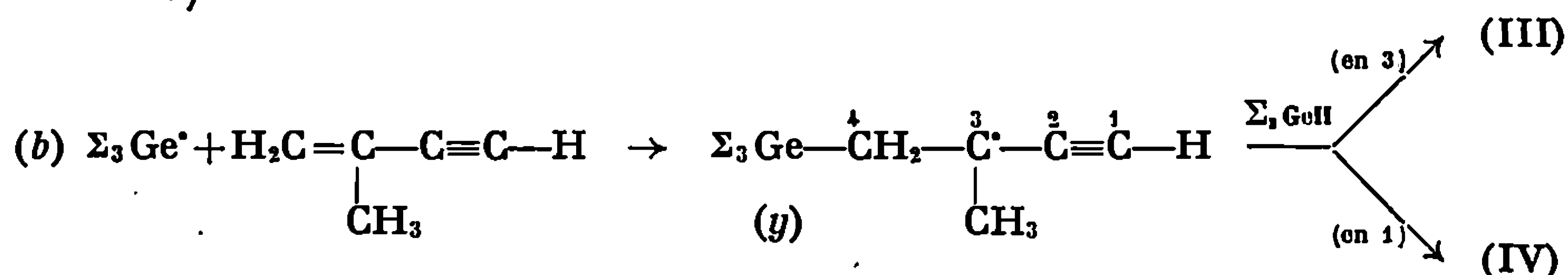
Dans le cas de l'éthyldichlorogermane $(C_2H_5)(Cl)_2GeH$, les pourcentages d'isomères formés dans l'opération réalisée en l'absence de cata-

lyseur ne sont pas modifiés par l'addition de H_2PtCl_6 qui n'est pas réduit par ce germane. Par contre, la stéréochimie de l'addition est très différente si l'on opère en présence de H_2PtCl_6 et de traces de triéthylgermane. L'obtention d'un pourcentage prépondérant de diène *trans* (55 %) confirme, dans ces conditions, l'effet catalytique du platine formé dans la réduction de H_2PtCl_6 par $(C_2H_5)_3GeH$.

— *Opérations sous catalyse radicalaire.* — Dans le cas des éthylchlorogermanes dans lesquels la scission homolytique de la liaison Ge—H est facile, la formation du diène linéaire (II) de structure *cis* correspond à la *trans-addition* radicalaire classique de la liaison Ge—H sur les liaisons carbone-carbone acétyléniques (4) (schéma *a*) :

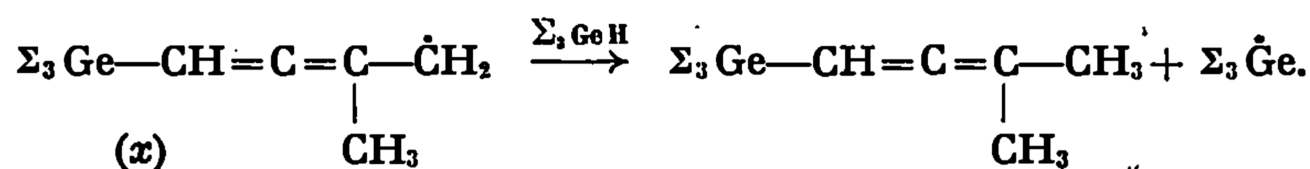


Par contre, l'obtention simultanée des isomères acétyléniques (III) et alléniques (IV) s'explique par une attaque radicalaire de la double liaison éthylénique avec formation d'un radical mésomère propargylique (*y*) (schéma *b*) :



La diminution du pourcentage d'isomère acétylénique (III) lorsqu'on passe de $(C_2H_5)_2(Cl)GeH$ à Cl_3GeH doit vraisemblablement correspondre à un accroissement de l'effet d'écran électrostatique dû aux atomes de chlore liés au germanium, qui défavorise, au cours du processus en chaîne (schéma *b*), l'attaque de la position 3 par une nouvelle molécule germaniée.

La formation de l'isomère allénique (V) dans le cas du trichlorogermane pourrait s'expliquer par fixation du radical $Cl_3Ge^{\bullet}$ sur le carbone terminal de la triple liaison, suivie d'une attaque en 4 du radical mésomère (*x*).



(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) I. M. Gverdtsiteli, T. P. Guntsadze et A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 153, 1963, p. 107.

(2) V. F. Mironov et T. K. Gar, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1965, p. 291.

(3) M. Massol, *Thèse*, Toulouse, 1967.

(4) M. Massol, J. Satgé et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 17, 1969, p. 25.

(*Laboratoire des Organométalliques,*
E. R. A. des Organogermanes,
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structures d'anneaux dans les diagrammes de diffraction des électrons de faible énergie et contamination superficielle par une poudre de graphite.* Note (*) de M. **Gordon E. Rhead**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse des structures d'anneaux observées dans les diagrammes de diffraction de la surface Cu (100) confirme que pour cette surface, comme pour les surfaces de platine, d'or et de fer, les diagrammes s'interprètent par une contamination due à une couche de graphite dont le plan (0001), parallèle au substrat, peut prendre toutes les orientations possibles obtenues par rotation autour d'un axe normal à la surface.

Plusieurs auteurs ont signalé l'apparition de structures d'anneaux dans les diagrammes de diffraction d'électrons lents (D. E. L.) de diverses surfaces métalliques : Pt (100) ([1]), Pt (110) et Pt (111) ([2]), Au (100), Au (110) et Au (111) [([3]), ([4])]. Certains d'entre eux les ont attribués à la structure même des surfaces propres [([1]), ([2])]; d'autres ont suggéré qu'ils étaient dus à une couche d'impureté dont la structure et la composition chimique restait à déterminer [([3]), ([4])]. Nous proposons de décrire ici un système très complet d'anneaux obtenu sur des diagrammes relatifs à la surface Cu (100). Ces anneaux, identiques à ceux observés pour la platine et l'or, peuvent être facilement attribués à l'existence d'une couche de carbone adsorbé, vraisemblablement monoatomique, qui aurait la structure hexagonale du graphite et qui serait composée de domaines orientés au hasard par rapport à une rotation autour de la normale à la surface, en d'autres termes à une poudre bidimensionnelle de graphite. Cette interprétation confirme les récentes conclusions [([5]), ([6])] sur l'origine de ces anneaux.

Des diagrammes avec anneaux sont apparus au cours de traitements préliminaires des échantillons dans un appareil D. E. L. de marque « Varian ». Ces traitements consistaient en bombardement de l'échantillon par des ions d'argon à une pression de $1,0.10^{-4}$ torr, suivi d'un chauffage à 800°C dans un vide résiduel de $1,0.10^{-9}$ torr. La figure 1 montre le type de diagramme que l'on obtient; ici le cristal a été tourné afin de montrer trois anneaux primaires centrés sur la réflexion spéculaire 00. Il apparaît aussi des anneaux secondaires centrés sur d'autres taches de diffraction du réseau du cuivre.

Il est possible de caractériser chacun des anneaux primaires par une valeur de $\sin \theta/\lambda$, θ étant l'angle formé par le faisceau normal incident et le cône rétrodiffracté donnant lieu à l'anneau. Pour les huit premiers

anneaux, nous avons obtenu les rayons, et donc sin θ/λ, par mesures sur photographies, de leurs positions par rapport aux taches de diffraction du cuivre. Les valeurs de sin θ/λ relatives aux anneaux primaires et numérotées en ordre de rayon croissant, figurent dans le tableau. La figure 2 montre que l'on peut considérer que les anneaux secondaires sont formés par diffraction multiple du premier anneau primaire.

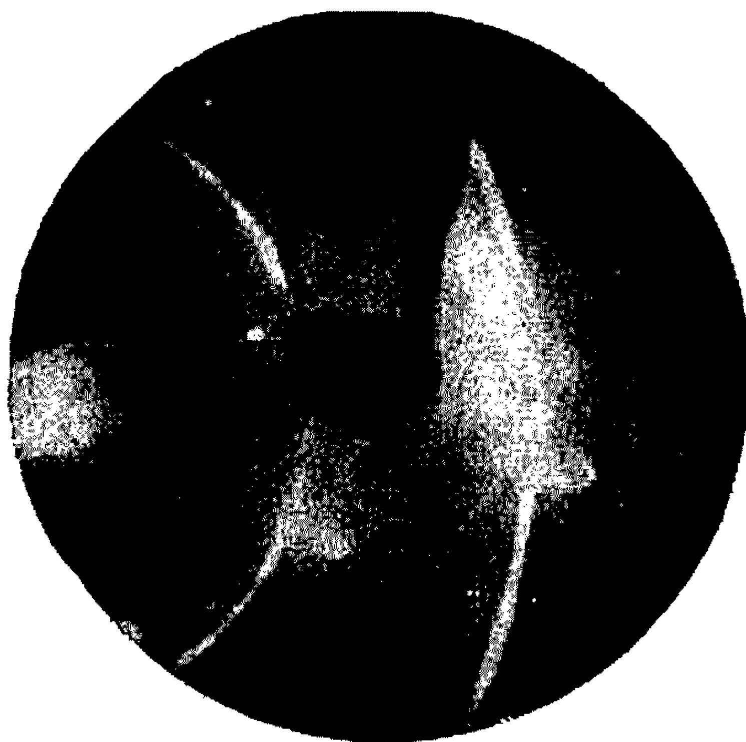


Fig. 1. — Diagramme de diffraction à 97,5 eV. La photographie est surexposée afin de révéler les anneaux secondaires. La réflexion 00 est à l'extrême gauche et la réflexion 10 du réseau du cuivre est à gauche du porte-échantillon.

Les anneaux présentent souvent de fortes modulations d'intensité en fonction de la position angulaire autour de l'anneau. Ces modulations dépendent du traitement de l'échantillon mais, en général, les maximums d'intensité, au nombre de douze, divisent l'anneau en arcs égaux de 30°.

TABLEAU.

Anneau observé n°	Sin θ/λ mesuré.	Graphite, plan (0001). Indices des taches.	sin θ/λ.
1	0,475 ± 0,004	{10}	0,469
2	0,821 ± 0,008	{11}	0,814
3	0,922 ± 0,008	{20}	0,937
4	1,24 ± 0,01	{21}	1,24
5	1,39 ± 0,01	{30}	1,41
6	1,63 ± 0,02	{22}	1,63
7	1,68 ± 0,02	{31}	1,69
8	1,80 ± 0,06	{40}	1,87

Il n'y a pas de relation évidente entre la position des anneaux et celles des taches de diffraction du cuivre. En outre, si l'on réexamine les observations déjà publiées [(1) à (4)], on trouve que les valeurs de sin θ/λ relatives aux anneaux observés pour le platine et pour l'or sont *identiques*, à la précision expérimentale près, à celles signalées ici. On peut en juger par les

données suivantes : Pt (100) [(4), (2)] : 0,48 ± 0,02, 0,84 ± 0,06, 0,88 ± 0,06; Pt (111) (2) : 0,47 ± 0,02, 0,82 ± 0,05; Pt (110) (2) : 0,46 ± 0,02; Au (110)(8) 0,47 ± 0,02. On voit que les paramètres des anneaux observés pour cinq surfaces métalliques nettement différentes s'accordent bien entre eux. Leur nature universelle suggère que les anneaux sont dus au même contaminant, vraisemblablement élémentaire, commun à chacun des systèmes expérimentaux.

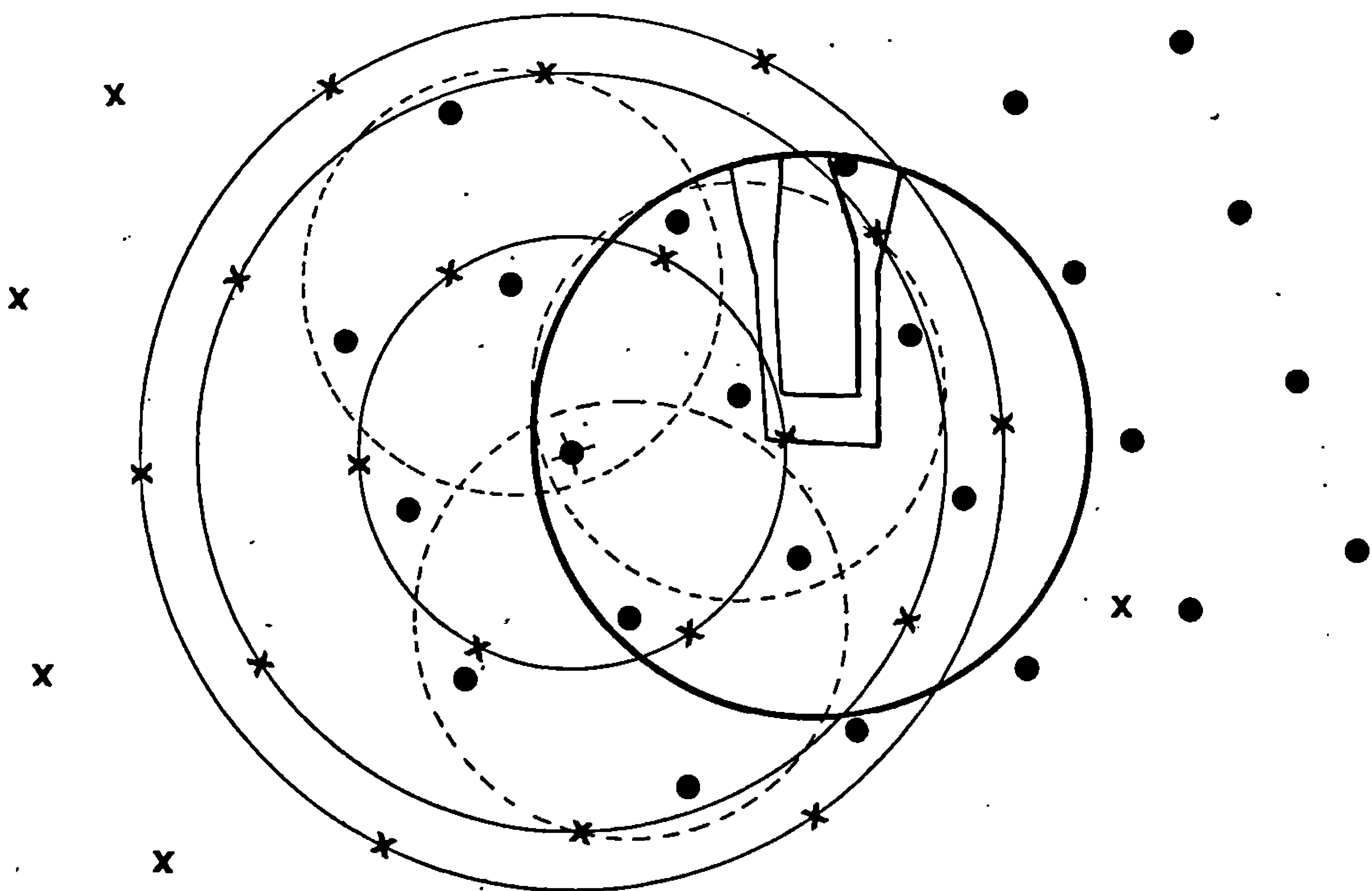


Fig. 2. — Représentation schématique de la figure 1. Le réseau réciproque carré du cuivre (100) est superposé au réseau hexagonal qui, par rotation autour de l'origine, donne lieu aux anneaux primaires. Les anneaux secondaires (en tireté) sont centrés sur les réflexions { 10 } ; ils ont le même rayon que le premier anneau primaire.

On peut facilement interpréter la formation de ces anneaux si l'on admet que ce contaminant est le carbone, et qu'il se présente sous la forme d'une couche qui a la structure hexagonale d'un plan (0001) de graphite (paramètre cristallin, 2,461 Å, distance entre atomes 1,42 Å). Le réseau réciproque de cette structure est indiqué par des croix dans la figure 2. Un des axes du réseau est dessiné à $\Phi \simeq 15^{\circ}$ de la direction $[u\ 0]^*$ du réseau réciproque du cuivre, de façon que les nœuds du réseau hexagonal correspondent à une série des modulations des anneaux. On obtient des anneaux par rotation du réseau hexagonal autour de l'origine ce qui revient à admettre que la couche d'impureté est formée de petits cristaux bidimensionnels, contigus ou non, qui ont toutes les orientations possibles obtenues par rotation du plan (0001) autour d'un axe normal à la surface. Des arran-

gements similaires, dits *turbostratiques*, existent dans diverses formes de graphite massif : pour le graphite pyrolytique l'on observe un diagramme D. E. L. composé de larges anneaux, identiques à ceux qui ont été décrits ici [7]. Les valeurs de sin θ/λ pour les diverses taches de diffraction d'un réseau idéal de graphite figurent dans le tableau. Elles sont en bon accord avec les valeurs mesurées.

Les modulations des anneaux sont associées à une texture de la couche de graphite dans laquelle il existe deux alignements préférentiels à $\Phi \simeq 15°$ d'une rangée [10] de cuivre. Chacun des alignements donne lieu à six des douze maximums d'intensité.

On sait que le carbone est un contaminant possible dans les systèmes à ultra-vide : l'analyse de l'atmosphère résiduelle par la spectrographie de masse met en évidence des pics dont les plus importants correspondent à CO_2 et à CO, tandis que d'autres, moins marqués, traduisent la présence de CH_4 et de C. Le carbone provient des filaments en tungstène des canons électroniques ou ioniques et des jauges à vide; il s'y combine à l'oxygène adsorbé lors de leur dégazage. Une contamination par le carbone est donc toujours possible dans les appareils D. E. L.

L'existence de liaisons fortes dans le plan (0001) du graphite massif, et de liaisons faibles entre ces plans, permet de supposer que la couche de graphite adsorbé est très faiblement liée au substrat métallique; ce qui expliquerait la liberté de la couche vis-à-vis des rotations par rapport au substrat. Une conclusion analogue a été faite en ce qui concerne les structures d'adsorption du soufre sur le cuivre [8]. Il y a probablement un grand nombre de cas semblables dans lesquels la fixation totale de la couche d'adsorption s'effectue par des interactions latérales et non par des liaisons directes avec le substrat comme l'indiquent les modèles traditionnels de l'adsorption.

(*) Séance du 5 mai 1969.

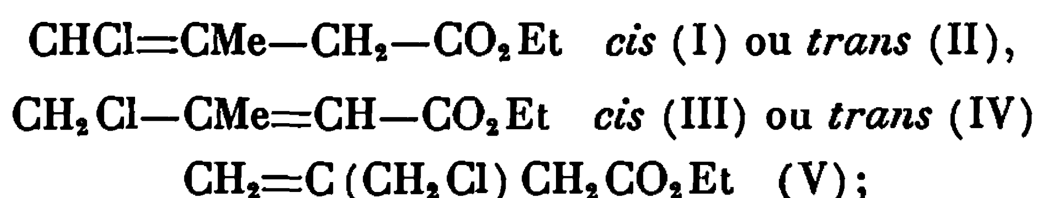
(1) S. Hagstrom, H. B. Lyon et G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, 15, 1965, p. 491.
(2) H. B. Lyon et G. A. Somarjai, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 2539.
(3) D. G. Fedak et N. A. Gjostein, *Phys. Rev. Lett.*, 16, 1966, p. 171.
(4) D. G. Fedak et N. A. Gjostein, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 827.
(5) A. E. Morgan et G. A. Somorjai, *Surface Science*, 12, 1968, p. 405.
(6) P. Palmberg, dans *Symposium Proceedings : The structure and chemisiry of solid surfaces*, Wiley, 1968.
(7) J. Escard, S. Goldsztaub et G. David, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 966.
(8) J. L. Domange et J. Oudar, *Surface Sci.*, 11, 1968, p. 124.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
École Nationale Supérieure de Chimie
de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments dipolaires d'une série d'esters chlorés.* Note (*) de M. **Daniel Besserre**, présentée par M. Georges Champetier.

Le moment électrique du dichloro-3.4 méthyl-3 butyrate d'éthyle et des esters éthyléniques monochlorés qui en dériveraient par une déshydrochloruration concernant le chlore tertiaire, sont mesurés. Les conformations de certaines de ces molécules sont étudiées.

Nous avons déjà décrit [1] l'action de réactifs tels que $SOCl_2$ ou PCl_5 sur le chloro-4 hydroxy-3 méthyl-3 butanoate d'éthyle $CH_2Cl{-}CMeOH{-}CH_2{-}CO_2Et$. Deux types de réactions concurrentes conduisent à un mélange de six produits : d'une part, cinq produits de déshydratation isomères,



$CHCl{=}CMe{-}CH_2{-}CO_2Et$ *cis* (I) ou *trans* (II),
$CH_2Cl{-}CMe{=}CH{-}CO_2Et$ *cis* (III) ou *trans* (IV)
$CH_2{=}C(CH_2Cl)CH_2CO_2Et$ (V);

d'autre part, le produit de substitution $CH_2Cl{-}CClMe{-}CH_2{-}CO_2Et$ (VI). La dénomination *cis* et *trans* s'applique aux positions relatives du méthyle et de l'hydrogène portés par deux carbones doublement liés.

Ces six produits de la réaction ont été séparés par chromatographie en phase vapeur en deux étapes mettant successivement en jeu deux colonnes chargées, l'une de DEGS, l'autre de SE 30 [2].

La spectroscopie de R. M. N. a permis d'attribuer à chaque composé sa structure [1] à la permutation près des structures (I) et (II). Cette incertitude a été levée par analogie entre les spectres des esters et ceux des nitriles correspondants [2]. Les spectres d'absorption ultraviolette et infrarouge confirment ces résultats, notamment en ce qui concerne la conjugaison dans les molécules (III) et (IV) de type « crotonique », qui nous intéresse pour la planéité qu'elle implique.

TABLEAU I.

Composés		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Absorption ultraviolette	λ_{max} (mμ)	224	224	222	226	222,5
	ε_{max}	320	475	8 300	4 700	196
Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ (cm⁻¹)		1733	1733	1 708	1 708	1733

Après l'avoir fait pour les nitriles correspondants [3], il nous a semblé intéressant de mesurer les moments dipolaires des esters de cette série. Ces mesures ont été réalisées sur des solutions benzéniques, par la méthode de Debye, et les calculs faits d'après Halverstadt et Kumler [4]. Le tableau II rassemble les résultats, ainsi que deux mesures-témoins.

Pour discuter les résultats, nous admettrons [([8]) à ([10])] que le moment dipolaire d'un ester $R-C(=O)-O-R'$ est un vecteur contenu dans le plan $-C(=O)-O-$, plus précisément dans le demi-plan qui contient le carbonyle, et fait avec l'axe R—C un angle de 71 à 74°, les deux groupes R et R' étant en position anti par rapport à la liaison C—O. La valeur de ce moment partiel sera prise de 1,755 d, égale à celle que nous avons mesurée pour le butyrate d'éthyle; cependant, dans le cas des esters conjugués, nous utiliserons la valeur 1,95 d du crotonate d'éthyle, qui rendra donc compte de l'incrément $\mu_{(ester)}$ pour les structures (III) et (IV) de type crotonique.

De même, la contribution des liaisons C—Cl sera $\mu_{(C-Cl)} = 1,5$ d pour les esters (III), (IV) et (V), tandis que dans le cas de groupements chlorovinyliques, nous choisirons $\mu_{(C-Cl)} = 1,31$ d [*cf.* ([3])].

TABLEAU II.

Composés.	n^{24}.	d^{24}.	α.	ρ_α.	β.	ρ_β.	μ (debye).
$CHCl=CMe-CH_2-CO_2Et$:							
cis (I)	1,4552	1,070	4,048	0,993	—0,2157	0,998	2,50
trans (II)	1,4450	1,096	3,707	0,997	—0,1919	0,992	2,41
$CH_2Cl-CMe=CH-CO_2Et$:							
cis (III)	1,4688	1,095	3,874	0,986	—0,2773	0,934	2,41
trans (IV)	1,4736	1,102	3,088	0,999	—0,1975	0,995	$2,31_5$
$CH_2=C(CH_2Cl)-$							
$-CH_2CO_2Et$ (V)	1,4450	1,095	4,186	0,983	—0,2154	0,987	2,54
$CH_2Cl-CMeCl-$							
$-CH_2CO_2Et$ (VI)	1,4602 (*)	1,1731 (*)	3,398	0,999	—0,2809	0,999	2,65
Butyrate d'éthyle	1,3928	0,8788	2,503	0,999	+0,0089	0,969	$1,75_5$
Crotonate d'éthyle	1,4245	0,9208	3,362	0,999	—0,0466	0,982	1,95

(*) Mesures faites à 20°C.

α : $\lim_{w \to 0} (\partial\varepsilon/\partial w)$; $\beta = \partial v/\partial w$; w, concentration des solutions; v, volume spécifique des solutions; ε, constante diélectrique des solutions; ρ_α et ρ_β, coefficients de corrélation de la méthode des moindres carrés, liés à la linéarité de la correspondance expérimentale entre w et ε (resp. v).

L'ester (IV) (« crotonique *trans* ») possède, on le sait, une structure plane où seule la rotation autour de liaison C_3C_4 permet un degré de liberté conformationnelle influant sur le moment électrique. Prenons pour référence un axe D parallèle à C_3C_4 (ainsi qu'à C_1C_2) et un plan P perpendiculaire à D. Nous constatons d'abord que les projections des deux incréments $\mu_{(C-Cl)} = 1,5$ d et $\mu_{(ester)} = 1,95$ d sur D donnent une contribution totale de 0,13 d environ, dont le carré sera négligé. Le moment dipolaire est donc pour l'essentiel parallèle au plan P, et fonction de l'angle u des projections sur P des incréments considérés : $\mu^2 = 5,38 + 5,20 \cos u$. On

voit donc que $\mu_{\text{calculé}}$ peut varier entre 0,4 et 3,3 d. La valeur expérimentale 2,32 d impose pour u la valeur 90°. Il s'agit évidemment d'une valeur moyenne, correspondant à la représentation de Newmann de la figure 1.

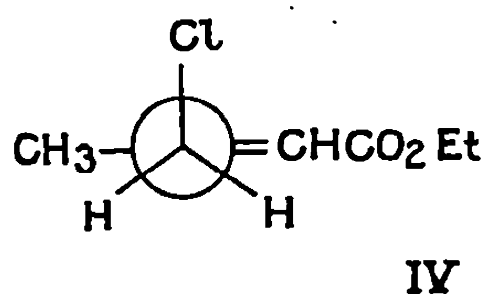


Fig. 1.

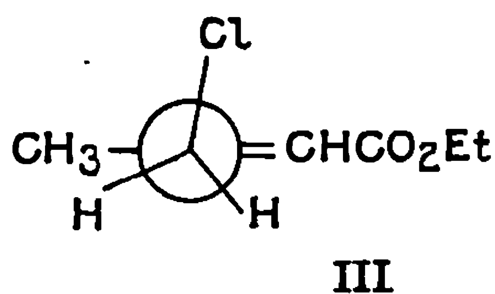
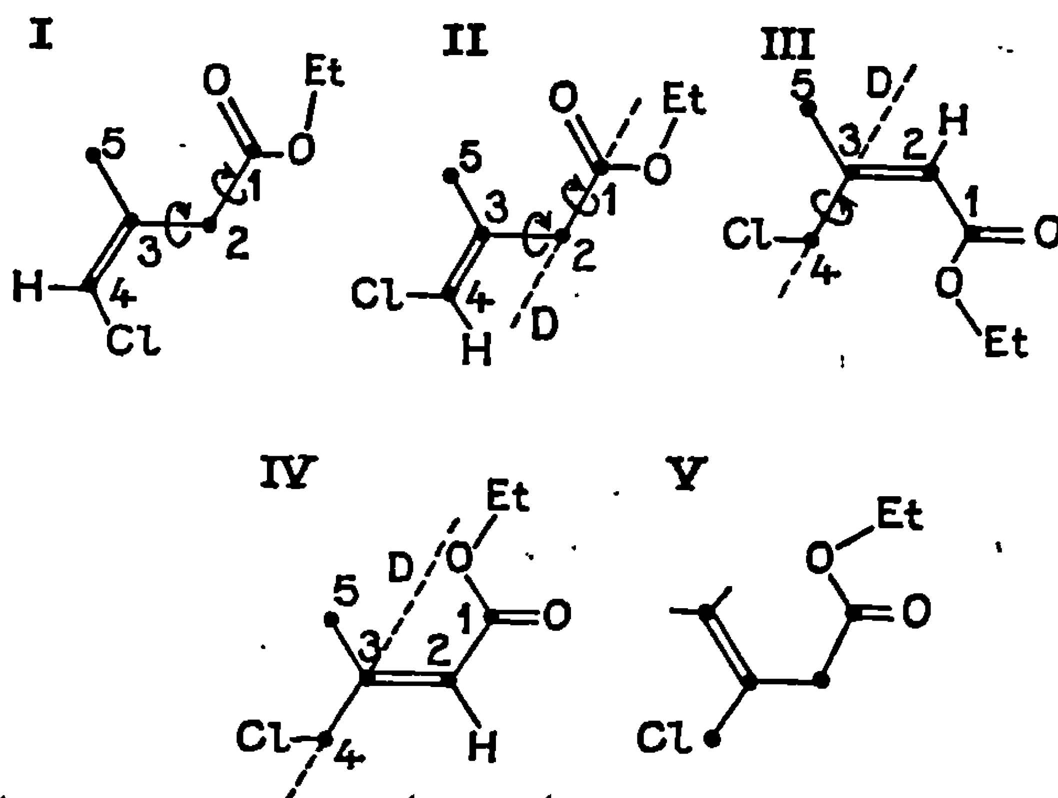


Fig. 2.

L'ester (III), également plan, voit de même son moment dipolaire dépendre d'un seul paramètre de conformation introduit par la rotation autour de la liaison C_3C_4. Nous avons représenté, dans le tableau III,

TABLEAU III.

Schémas des structures.



la double liaison en position *s-trans*. (En effet, choisissant encore pour système de référence l'axe D de libre rotation C_3C_4 et un plan P perpendiculaire à D, on montre facilement que la conformation *s-cis* impliquerait la valeur calculée 2,45 d pour la seule projection sur D du moment total, dont la composante sur P ne saurait être faible. Cette conformation est donc exclue.) Un calcul analogue à celui que nous avons esquissé au paragraphe précédent montre que :

1° La composante sur D du moment dipolaire est faible (0,8); nous ne la négligerons pourtant pas.

2° Le moment total calculé, fonction de l'angle u des projections sur P des deux incréments $\mu_{(C-Cl)}$ et $\mu_{(\text{ester})}$, est compris entre les valeurs 1,25 et 2,85.

3° La valeur expérimentale 2,41 d permet de calculer pour u une valeur moyenne voisine de 86°, comme en rend compte la figure 2.

Dans la molécule (II), deux rotations sont à envisager, l'une autour de l'axe C_1C_2 que nous prendrons pour axe de référence D, et l'autre autour de C_2C_3. Il se trouve cependant que cette dernière n'a que peu d'influence sur le moment calculé, car la liaison C—Cl est parallèle à l'axe C_2C_3. Prenant désormais pour valeur des incréments $\mu_{(C-Cl)} = 1{,}31$ d et $\mu_{(ester)} = 1{,}75$ d nous trouvons, en projetant sur D, une faible composante de 0,25 d dont le carré sera tenu pour négligeable. La projection sur un plan P perpendiculaire à D fait intervenir l'angle dièdre du plan $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O-\end{smallmatrix}$ et du plan $-C_1-C_2-C_3$: $\mu^2 = 4{,}24 + 4{,}07 \cos \varphi$. Le moment calculé est donc compris entre 0,4 et 2,88 d; en introduisant la valeur expérimentale 2,41 d, on trouve $\varphi \# 70°$ (valeur moyenne).

L'ester (I), isomère de configuration du précédent, fait également intervenir dans son moment calculé deux paramètres de rotation, de même que son isomère de position (V), et le composé dichloré (VI). Aucune simplification géométrique du problème ne nous étant apparue, il serait hasardeux d'avancer une conclusion; tout au plus pourrait-on exclure systématiquement les conformations impossibles.

Pour ces composés, nous nous bornerons donc à ajouter nos déterminations à la liste des moments mesurés des esters organiques.

Les calculs ont été réalisés par M. Magnier, au Laboratoire de Calcul dirigé par M. le Professeur Hennequin.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) D. Besserre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 963.
(2) D. Besserre, *Thèse*, 1967.
(3) D. Besserre, *Moments dipolaires d'une série de nitriles éthyléniques chlorés* (à paraître *Bull. Soc. chim. Fr.*).
(4) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1988.
(5) R. J. B. Marsden et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1383.
(6) C. T. Zahn, *Phys. Z.*, 33, 1932, p. 730.
(7) M. E. Hobbs et A. J. Weith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 967.
(8) H. Lumbroso, *Les propriétés électriques des molécules*, C. D. U., Paris, 1960.
(9) J. W. Smith, *Electric dipoles moments*, Butterworth Se. Pub., Londres, 1955.
(10) C. P. Smyth, *Dielectric behaviour and structure*, Mc Graw Hill, 1955.

(*Laboratoire de Chimie organique I,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectroscopique des solutions d'iode et d'halogénure d'iode dans le trioxyde de soufre.* Note (*) de MM. **Chérif Tiar**, **René Mercier** et **Michel Camelot**, présentée par M. Georges Champetier.

Après un préchauffage en tube scellé à 80°C, il a été possible de préparer des solutions d'iode, de chlorure d'iode et de bromure d'iode dans le trioxyde de soufre. Les auteurs décrivent les spectres observés dans le visible et le proche ultraviolet et les comparent à ceux obtenus en utilisant comme solvants les oléums ou le pentafluorure d'iode. L'existence de « paires » d'ions $I^{+}\ldots XSO_3^{-}$ semble pouvoir permettre d'interpréter de façon raisonnable les résultats observés.

Le trioxyde de soufre anhydre a été préparé selon la technique mise au point par Bernard ([1]) et utilisée pratiquement sans modification par André ([2]), Vandorpe et Heubel ([3]). Elle consiste à distiller de l'oléum à 65 % sur de l'oxyde de phosphore V; le trioxyde obtenu est purifié par des condensations et des distillations successives. L'iode utilisé était un produit « Prolabo », R. P. pour analyses. Le chlorure d'iode a été préparé selon la méthode de Cornog et Karges ([4]); sa pureté était supérieure à 99 %. Le bromure d'iode était un produit « Prolabo » purifié par distillation; sa pureté était supérieure à 98 %.

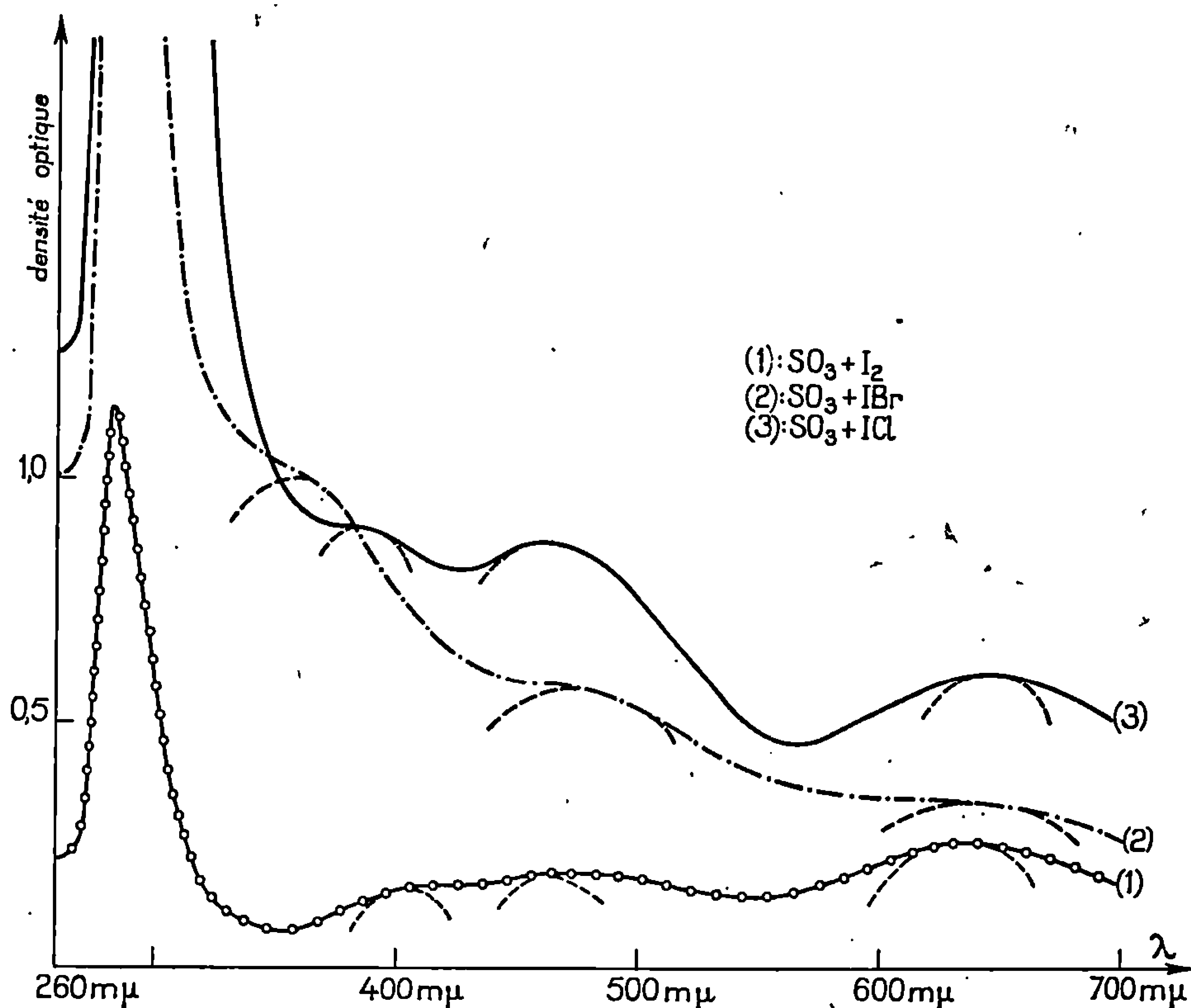
Le mélange solvant-soluté est effectué dans des cuves spectrophotométriques en quartz à faces soudées de 10 mm d'épaisseur. Ces cuves sont munies de tubulures latérales permettant à la fois de les insérer sur le trajet de l'appareil générateur de SO_3 et d'y recueillir les solutés. Malgré toutes les précautions prises pour opérer en milieu rigoureusement anhydre, il est malaisé d'éviter la présence de traces d'eau, sans doute adsorbées sur les parois des tubulures de jonction, et suffisant à provoquer une polymérisation rapide du milieu réactionnel. La technique suivante nous a cependant permis d'obtenir des solutions susceptibles de rester stables durant plusieurs mois : elle consiste, après scellement, à transférer les germes de polymérisation dans une tubulure latérale située au-dessus de la cuve et perpendiculaire à l'axe de celle-ci, après avoir maintenu la cuve et son contenu à 80°C durant 6 ou 8 h. Les solutions obtenues possèdent les caractéristiques suivantes :

— L'iode est extrêmement peu soluble dans SO_3 liquide (environ 8.10^{-4} M). Si l'on opère en prenant des quantités relativement importantes de ce corps, le milieu se présente comme un système à deux phases : l'une fluide et d'une couleur bleu vert, c'est cette phase qui a fait l'objet des études spectroscopiques; l'autre, très visqueuse, bleu noir, et qui correspondrait d'après Weber ([5]) à une combinaison de formule $I(SO_3)_3$.

— ICl et IBr sont nettement plus solubles. Les solutions ont d'abord une teinte verte qui évolue lentement vers le jaune au cours du

temps. En présence d'un excès de soluté, une phase visqueuse apparaît également.

Il n'est pas impensable qu'en milieu rigoureusement anhydre, l'iode soit insoluble dans SO_3. Une hypothèse analogue a été formulée par Aynsley et coll. ([6]) lors de leur étude des solutions d'iode dans IF_5. Ces auteurs admettent qu'une trace d'eau servant de « catalyseur » est nécessaire pour qu'il y ait dissolution effective.



Les spectres d'absorption obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » DK 2 A, à double faiceau sont représentés dans la figure. Ils sont tous relatifs aux phases fluides en présence d'une petite quantité de phase visqueuse (solutions saturées) et ont été enregistrés 10 jours après le traitement thermique préalable.

Les maximums des bandes d'absorption ont pour positions :

286, 400, 470 et 648 mμ pour la solution d'iode;

290, 370, 470 et 650 mμ pour la solution de bromure d'iode;

298, 390, 466 et 648 mμ pour la solution de chlorure d'iode.

La bande située dans le proche ultraviolet correspond à une absorption intense et se trouve dans une région où le solvant commence déjà à absorber de façon très notable. Les positions du maximum correspondant à cette

bande ont été déterminées en admettant une forme symétrique pour celle-ci.

Les traitements thermiques préalables, ou des traitements thermiques analogues auxquels peuvent être soumises les solutions stabilisées, ont une influence certaine sur l'aspect du spectre obtenu. Si l'on enregistre, après traitement thermique, le spectre d'une même solution à intervalles réguliers durant un ou deux mois, on observe une décroissance régulière des densités optiques des diverses bandes, d'autant plus marquée que la longueur d'onde est plus grande. Toutefois, les positions des maximums restent inchangées. Au bout d'un mois environ, les solutions sont stabilisées et le spectre n'évolue plus.

L'étude de l'influence de la concentration a été examinée dans le cas de l'iode : lorsque la concentration augmente, l'absorption augmente sans que la position des maximums soit affectée. Il ne nous est cependant pas possible de dire si la loi de Beer-Lambert est ou non suivie : l'étude entreprise n'ayant porté que sur des solutions fraîchement préparées, et qui n'ont donc pas atteint leur état d'équilibre.

Signalons enfin qu'aucune réaction d'oxydoréduction donnant naissance, par exemple, à SO_2 n'a été observée.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus :

— par Symons et coll. [(7), (8)] lors de l'étude des solutions d'iode dans les oléums;

— par Aynsley (6), utilisant IF_5 comme solvant;

— et par Aubke et Cady (9) quand ils dissolvent $IOSO_2F$ dans HSO_3F.

Dans les quatre cas, les positions des maximums situées dans le visible sont très voisines comme le montre le tableau suivant :

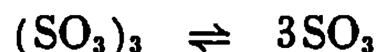
I_2 dans oléum 65 %.........	650 mμ	500 mμ	410 mμ	(8)
I_2 dans IF_5..................	645 »	515 »	420 »	(6)
$IOSO_2F$ dans HSO_3F........	638 »	484 »	404 »	(9)
I_2 dans SO_3.................	648 »	470 »	400 »	(notre travail)

Il est logique de les attribuer à une même espèce ionique plus ou moins perturbée par le solvant. Bien que deux articles récents, l'un de Gillespie (10), et l'autre de Symons (11), interprétant les résultats de mesures conductimétriques effectuées sur des solutions d'iode dans les oléums, attribuent les bandes d'absorption à l'espèce I_2^+, il semble raisonnable de penser que l'espèce absorbante est I^+. C'est ce qu'avait admis initialement Symons [(7), (8)] et c'est qu'ont admis Aynsley (6) et Aubke et Cady (9). Les arguments présentés par Aynsley semblent d'ailleurs très convaincants. En ce qui nous concerne, l'hypothèse de l'existence d'ions I^+ paraît en parfait accord avec le caractère acide fort de Lewis que présente SO_3

monomère. IX en milieu SO_3 se comporterait comme une paire d'ions du type $I^+ \ldots XSO_3^-$. Cette hypothèse expliquerait en particulier :

— les légères variations de la position des bandes lorsque X varie;

— l'influence du traitement thermique : l'élévation de température déplacerait l'équilibre



$$(SO_3)_3 \rightleftharpoons 3SO_3$$

de la gauche vers la droite et augmenterait ainsi la concentration en espèce ionique. Il ne faut pas oublier que l'influence du traitement thermique n'a été étudiée que dans le cas où la phase limpide était en présence de la phase visqueuse.

L'interprétation de la bande située dans le proche ultraviolet est plus aléatoire. Symons (7) qui avait observé une telle bande dans le cas des solutions d'iode dans les oléums mais pas dans le cas où il remplaçait l'iode par ICl, l'attribuait à la présence de SO_2 provenant de réactions d'oxydo-réduction. Aynsley n'a pas étudié ce domaine, dans lequel IF_5 est trop absorbant.

Comme nous l'avons déjà dit, aucun indice ne nous permet de penser qu'il y ait formation de SO_2 dans nos expériences et nous pensons que la bande est caractéristique du groupe $I^+ \ldots XSO_3^-$. Sa position et son intensité suggèrent qu'il peut s'agir d'une bande de transfert de charge entre un état fondamental $I^+ \ldots XSO_3^-$ à dominante ionique et un premier état excité à dominante covalente.

Il s'agit là uniquement d'une hypothèse et nous n'avons pas actuellement suffisamment d'arguments expérimentaux ou théoriques permettant d'en contrôler la validité.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) J.-L. Bernard, *Thèse*, Paris, 1957.
(2) J. André, *Rev. Chim. minér.*, 1, 1964, p. 39.
(3) B. Vandorpe et J. Heubel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6619.
(4) J. Cornog et R. A. Karges, *J. amer. chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1882.
(5) R. Weber, *J. prakt. Chem.*, 25, 1882, p. 224.
(6) F. E. Aynsley, N. N. Greenwood et D. H. W. Wharmby, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 5369.
(7) M. C. R. Symons, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 387 et 2186.
(8) J. Arotsky, H. C. Mishra et M. C. R. Symons, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 12.
(9) F. Aubke et G. H. Cady, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 269.
(10) R. J. Gillespie et J. B. Milne, *Chem. Communic.*, 6, 1966, p. 158 et *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1577.
(11) R. D. W. Kemmitt, M. Murray, (Mrs) V. M. Macrae, R. D. Peacock, M. C. R. Symons et T. A. O'Donnell, *J. chem. Soc.*, (A), 1968, p. 862.

*(Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
32, rue Mégevand,
25-Besançon, Doubs.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de gouttes avec transfert simultané de matière.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dupouy** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul des volumes de gouttes formées avec transfert de soluté peut se faire à partir des propriétés physiques des liquides. Mais ce modèle est souvent faussé par des phénomènes de turbulence interfaciale liés au transfert.

Dans un appareil d'extraction par solvant, les états de dispersion de deux liquides en équilibre chimique et lors du transfert d'un soluté sont, en général, différents ([1]). Pour savoir si cela est dû à une simple modification des paramètres physiques qui régissent la dispersion ou si le transfert a une action propre, nous avons étudié la formation de gouttes d'un liquide dans un autre avec transfert simultané de matière. Les grandeurs physiques importantes sont les densités, viscosités et tension interfaciale σ. Or, cette dernière n'est définie que pour deux liquides en équilibre; elle est alors souvent fonction de la concentration en soluté. Nous supposons que si l'on met en contact deux phases non en équilibre, il apparaît à l'interface des concentrations Ci_1 et Ci_2 en équilibre. La tension interfaciale effective est alors celle de phases de concentrations globales Ci_1 et Ci_2.

Mais on ne peut mesurer Ci_1 et Ci_2 et nous les calculons à partir d'un modèle mathématique du transfert du soluté. Ces valeurs et les courbes

Tableau L

Système HNO_3 3N-TBP-$UO_2(NO_3)_2$. $\theta = 25°C$.

Les phases de même numéro sont en équilibre. Pour les cases situées sur la première diagonale il n'y a donc pas de transfert.

N° des phases	0 or.	5 or.	50 or.	200 or.
Concentrations (g U/l)	0.	56,2.	105,4.	117,5.
Densité.	0,8425.	0,9090.	0,9687.	0,9850.
0 aq	11,60	13,3	15,4	15,9
0	11,60	13,45	15,5	16,25
1,0953	11,60	13,4	16,1*	16,9*
5 aq	11,55	13,6	15,8	16,3
4,25	11,9	13,6	15,8	16,5
1,1026	11,8	13,6	16,2	16,6
50 aq	17,9*	17,1	18,7	19,45
57,3	13,7	16,25	18,7	18,95
1,1543	12,0	14,5	18,7	18,5
200 aq	23,0*	19,6	21,7	20,7
193	20,1	20,5	20,7	20,7
1,3455	16,25	18,2	20,1	20,7

TABLEAU II.

Système : eau-benzène-acétone. $\theta = 30°C$.

Scheele ([4]) étudie les cas o aq. ↔ 5 or. et 5 aq. ↔ o or. et conclut que la tension à considérer est celle de l'équilibre 5 aq. ↔ 5 or. C'est à peu près confirmé par nos résultats mais nous pensons que la conclusion est fortuitement exacte, car elle n'est vraie que pour ces deux seuls cas d'après nos résultats.

N° des phrases	0 or.	5 or.	10 or.	20 or.
Concentrations (g/l)	0.	50,0.	112.	256.
Densité	0,8685.	0,8628.	0,8550.	0,8419.
o aq	34,5	24,8	16,9	18,8*
o	34,5	26,0	18,4	10,5
0,9955	34,5	22,0	17,0	10,3
5 aq	23,3	21,7	15,6	14,9*
49,4	28,6	21,7	15,7	9,6
0,9883	22,5	21,7	15,1	9,7
10 aq	15,1	15,3	13,9	9,5*
98,0	24,1	18,4	13,9	8,8
0,9795	17,3*	16,1*	13,9	8,8
20 aq	6,9*	7,3	9,2*	7,6
193	17,3	14,0	11,3	7,6
0,9655	12,6*	11,1*	9,5*	7,6

$\sigma = f(Ci)$ établies pour les liquides en équilibre donnent la tension interfaciale théorique qui régit la formation de la goutte.

Nous avons donc comparé ces valeurs avec celles mesurées par la méthode de Harkins-Brown ([2]) où l'on mesure le volume maximal de la goutte formée sur un bec circulaire. On opère lentement pour annuler l'effet de la viscosité; σ est alors donnée par

$$\sigma = \frac{V(\rho_1 - \rho_2) g F}{r},$$

ρ_1, ρ_2, densité des liquides; r, rayon du bec; F est un facteur sans dimension, fonction de V/r^3 et donné par des tables.

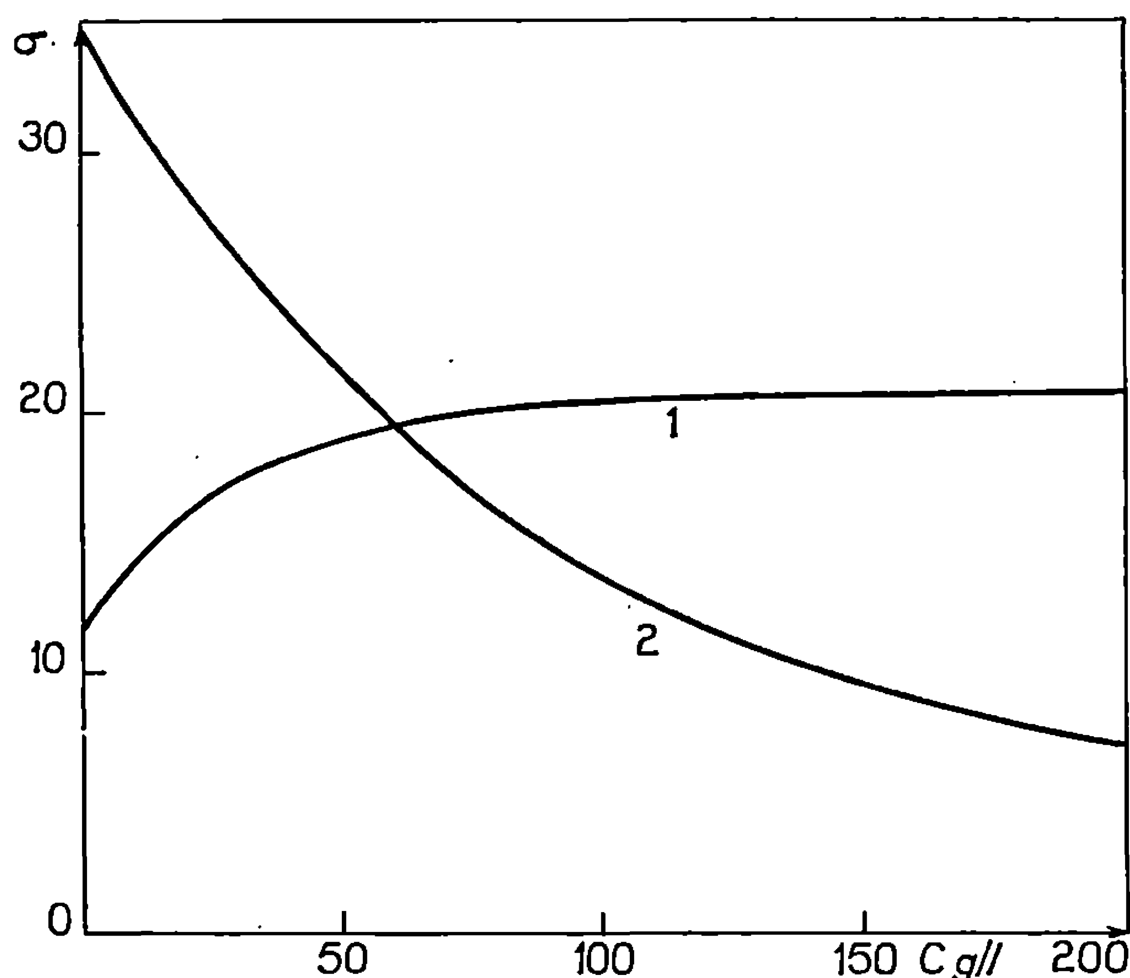
Les liquides testés sont le système acide nitrique 3N-phosphate de tributyle dilué à 30 % dans le dodécane (T. B. P.) avec $UO_2(NO_3)_2$ comme soluté et le système eau-benzène avec l'acétone comme soluté. Nous donnons les courbes de tensions interfaciales de ces deux systèmes.

Le modèle mathématique du transfert dérive de celui établi par Ilkovic pour la polarographie sur cathode à goutte de mercure ([3]). Il est fondé sur une croissance isotrope de la goutte par apport de liquide en son centre. Il prévoit, en particulier, que Ci_1, Ci_2, donc σ, ne changent pas si l'on permute les deux liquides.

Nos résultats sont ceux des tableaux I et II. Une case correspond à un couple phase aqueuse-phase organique et contient trois nombres : en haut,

on lit σ mesurée quand la phase organique est injectée dans la phase aqueuse; en bas, σ mesurée dans le cas inverse; au centre σ calculée.

INTERPRÉTATION. — L'écart entre les tensions interfaciales mesurées quand le soluté est présent et celles des liquides purs est souvent grand. Comme les densités et viscosités varient aussi, l'état de dispersion est souvent très différent de celui des liquides purs. Mais l'accord entre les valeurs calculées et mesurées de σ est pauvre, surtout quand l'écart des deux phases est grand. En particulier le sens du transfert a une grande



Tension interfaciale de systèmes en équilibre en dynes par centimètre.

(1) Système HNO_3-TBP-$UO_2(NO_3)_2$.

(2) Système eau-benzène-acétone.

C est la concentration du soluté dans la phase aqueuse.

importance. Cela vient du fait que le modèle mathématique ne tient pas compte de phénomènes liés au transfert du soluté : A savoir tout d'abord l'apparition au voisinage de l'interface de variations locales de densité qui provoquent des mouvements convectifs et accélèrent la diffusion; ce phénomène joue moins dans le système eau-benzène-acétone que dans l'autre où le soluté est plus dense. De plus, nous avons observé, dans certains cas (signalés par un astérisque dans les tableaux) un deuxième phénomène, la turbulence interfaciale dont la description quantitative semble complexe : des hétérogénéités locales de tension interfaciale provoquent des déformations rapides de l'interface qui brassent les liquides : le modèle théorique n'est plus alors valable.

En résumé, la présence d'un soluté influe sur la dispersion en modifiant les paramètres physiques mais les modèles fondés sur la simple diffusion

ne suffisent pas car le transfert provoque souvent des phénomènes secondaires plus complexes.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) J. D. THORNTON, *Chem. Eng. Symp. Ser.*, 13, 1954, p. 39-52.
(2) A. WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry, Interscience*, 1949.
(3) V. G. LEVICH, *Physico-chemical hydrodynamic*, Prentice Hall, 1962.
(4) G. F. SCHEELE et B. J. MEISTER, *A.I.Ch.E.J.*, 14, n° 1, 1968, p. 9-19.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale
des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier*, 75-*Paris*, 3e
et *Département de Chimie C. E. N.*,
92-*Fontenay-aux-Roses*,
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tensions de diffusion entre solutions aqueuses d'acides minéraux et organiques.* Note (*) de MM. **Gérard Douhéret** et **Georges Duranthon**, présentée par M. Georges Champetier.

On a mesuré, au moyen de cellules galvaniques comprenant deux électrodes de verre, les tensions de diffusion entre des solutions aqueuses diluées d'acides minéraux et organiques, avec ou sans pont salin concentré interposé. Les résultats expérimentaux sont comparés avec les valeurs théoriques, calculées d'après l'équation d'Henderson, et les écarts enregistrés justifiés.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé le principe de la détermination de tensions de diffusion au moyen de cellules galvaniques à électrodes de verre indicatrices. Quelle que soit la variante expérimentale n adoptée, on a vu que l'on parvenait à une relation de la forme

(1) $$(\Phi_D)_{exp} = \frac{1}{2}[U_{rév(n-A)} + U_{rév(n-B)}] + \frac{1}{F}{}^{i,j}\delta\mu_{H^+},$$

où i et j représentent les phases terminales.

En explicitant l'expression du potentiel chimique sous la forme

(2) $${}^{i}\mu_{H^+} = {}^{i}\mu^0_{H^+} + k\log{}^{i}a_{H^+},$$

k représentant le produit RT ln 10 et ${}^{i}a_{H^+}$ l'activité de l'ion H^+ dans la phase i, et compte tenu de la décomposition de ce dernier terme en ses constituants, soit

(3) $${}^{i}a_{H^+} = {}^{i}\alpha . {}^{i}m_{H^+} . {}^{i}\gamma_{H^+},$$

${}^{i}\alpha$ étant le degré de dissociation ionique, ${}^{i}m_{H^+}$ la molalité et ${}^{i}\gamma_{H^+}$ le coefficient d'activité molal de l'ion hydrogène, on arrive à l'équation

(4) $$(\Phi_D)_{exp} = \frac{1}{2}[U_{rév(n-A)} + U_{rév(n-B)}] + \frac{1}{F}{}^{i,j}\delta\mu_{H^+} + \frac{k}{F}[{}^{i,j}\delta\log(m_{H^+}.\gamma_{H^+})].$$

Dans le cas où le même solvant se trouve de part et d'autre de l'interface, le terme ${}^{i,j}\delta\mu^0_{H^+}$, variation du potentiel chimique normal de l'ion hydrogène entre les phases i et j, disparaît. Le premier terme du second membre étant connu par les mesures électrométriques (électromètre « E. I. L. Vibron » 33 B—2), tandis que le dernier s'obtient par le calcul, on voit que l'on accède à $(\Phi_D)_{exp}$.

Les résultats obtenus, à la temprature de 25°C, sont rassemblés dans le tableau.

Si l'on discute ces résultats d'un point de vue théorique, on s'aperçoit que les valeurs expérimentales se situent systématiquement en dessous des valeurs calculées au moyen de la formule d'Henderson ([2]) :

(5) $$\Phi_D = \frac{k}{F}\int_i^j \sum_i \frac{t_i}{z_i} d(\ln a_i).$$

TABLEAU.

Solution i.	Solution j.	$^i\alpha$.	$^j\alpha$.	$^i\gamma$.	$^j\gamma$.	$\frac{1}{2}[\Sigma(U_{rév})]$. a.	$\frac{1}{2}[\Sigma(U_{rév})]$. b.	$(\Phi_D)_{exp}$. a.	$(\Phi_D)_{exp}$. b.	$(\Phi_D)_{calc}$. a.	$(\Phi_D)_{calc}$. b.
HCl 0,01 m	HCl 0,1 m	1	1	0,905	0,796	—19,3$_5$ —19,4	— 57,7$_5$ — 57,6	+36,5 +36,4$_5$	—1,9 —1,7$_5$	+37,9$_5$	—1,6
CH_3—CO OH 0,01 m	CH_3—CO OH 0,1 m	0,041	0,013	0,977	0,960	— 5,1$_5$ — 7,3$_5$	— 29,9$_5$	+24,3$_5$ +22,1$_5$	—0,4$_5$	+24,2$_5$	+0,5
CH_3—CO OH 0,1 m	HCl 0,1 m	0,013	1	0,960	0,796	—39,1$_5$ —38,8	—106,9 —107,2	+67,3 +67,6$_5$	—0,4$_5$ —0,7$_5$	+72,6	—1,0$_5$
CH_3—CO OH 0,01 m	HCl 0,01 m	0,041	1	0,977	0,905	—30,7 —29,5 —31,5	— 79,1	+49,4 +50,6 +48,6	+1,0	+53,6	+1,1
C_6H_5—CO OH 0,01 m	HCl 0,01 m	0,076	1	0,970	0,905	—23,4 —23,1	— 63,9	+40,9 +41,2	+0,4	+43,2$_5$	+0,8
CH_3—CO OH 0,01 m	C_6H_5—CO OH 0,01 m	0,041	0,076	0,977	0,970	— 4,0 — 5,6	— 16,0 — 15,9	+11,7$_5$ +10,1$_5$	—0,2$_5$ —0,1$_5$	+13,5	+0,3

(a) sans pont salin;
(b) avec pont salin (K Cl en solution aqueuse saturée).

On supposera que tout point de l'interface possède les propriétés d'un mélange au sein duquel la composition varie de façon continue. Il est en effet essentiel, selon Guggenheim ([3]), d'exclure toute possibilité de discontinuité car, dans ce cas, le passage d'un courant infinitésimal ne serait pas réversible, et il ne serait pas possible d'appliquer les équations de la thermodynamique.

t_i et z_i sont respectivement les nombres de transport et la charge ionique.

Il est possible de décomposer (Φ_D) en deux termes, tels que

$$\Phi_D = (\Phi_D)_m + (\Phi_D)_\gamma, \tag{6}$$

compte tenu de la relation ([3]). Le second facteur n'est malheureusement pas accessible du fait de l'ignorance des activités ioniques individuelles, si bien que l'on aura

$$(\Phi_D)_{calc} = (\Phi_D)_m. \tag{7}$$

Il paraît donc vraisemblable que le fait de ne pas pouvoir prendre en considération le terme (Φ_D) soit partiellement responsable de la divergence entre $(\Phi_D)_{exp}$ et $(\Phi_D)_{calc}$. On ne peut en effet totalement imputer cet écart à un léger manque de reversibilité des électrodes indicatrices vis-à-vis des ions hydrogène. Un décalage analogue se retrouve pour les tensions de diffusion se développant entre des solutions aqueuses de chlorures alcalins ([4]), les électrodes indicatrices étant alors des électrodes du second genre Ag; AgCl, dont les caractéristiques de réponse nous semblent *a priori* meilleures que celles des électrodes de verre. Sans pont salin, il semble que l'on puisse écrire la relation

$$(\Phi_D)_{exp} = a(\Phi_D)_{calc} \qquad (a \simeq 0,95), \tag{7 a}$$

alors qu'avec un pont salin, on pourrait, selon les résultats encore fragmentaires en notre possession, écrire

$$(\Phi_D)_{exp} = (\Phi_D)_{calc} - b. \tag{7 b}$$

D'un point de vue analytique, on voit par ailleurs l'influence déterminante de l'interposition d'une solution saline concentrée entre les solutions diluées, pour ce qui est de réduire l'importance des tensions de diffusion. Dans ce cas seulement, on peut approximativement justifier l'hypothèse, fréquemment invoquée lors des déterminations de pK, de l'invariance, du fait de leur faible grandeur, des tensions de diffusion vis-à-vis des solutés.

(*) Séance du 19 mai 1969.

([1]) G. Douhéret et G. Duranthon, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1632.
([2]) P. Henderson, *Z. Physik. Chem.*, 59, 1907, p. 118 et 63, 1908, p. 325.
([3]) E. A. Guggenheim, *Thermodynamique*, traduit par J. C. Doukhan, Dunod, Paris, 1965, p. 374.
([4]) G. Douhéret et G. Duranthon, Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le caractère « accepteur de proton » de deux sulfures organiques et de quelques systèmes d'électrons* π. Note (*) de MM. **René Giavarini**, **Bernard Castagna** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude, dans deux solvants, de la polarisation diélectrique des systèmes « pyrrole-tétrahydrothiofène » et « pyrrole-thiofène », complétée par un examen spectrométrique, ne révèle pas d'interaction dans le premier cas et décèle dans le second une interaction « pyrrole-électrons π ». Ce résultat est relié à des observations relatives à d'autres accepteurs comportant des électrons π et un hétéroatome.

Le caractère « accepteur de proton » des sulfures organiques a été relativement peu étudié [(1), (2)]. De plus, la présence de systèmes d'électrons π (sextet aromatique ou pseudo-aromatique; liaison multiple) au sein de molécules contenant déjà un hétéroatome accepteur de proton, semble susceptible de donner naissance à une association « donneur de proton-électrons π » (complexes I) entrant en concurrence avec la formation de complexes II « donneur de proton-hétéroatome » (3). Enfin, le solvant intervient dans certains cas sur l'association « donneur-accepteur » étudiée [(3), (4)]. Ces considérations nous ont conduits à effectuer l'étude de la polarisation diélectrique des systèmes « pyrrole-thiofène » et « pyrrole-tétrahydrothiofène » au sein de deux solvants : le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone. A titre complémentaire, nous avons examiné ces mêmes interactions « pyrrole-sulfure » par spectrométrie dans l'infrarouge.

Mesures physiques. — Nous avons mesuré la polarisation diélectrique de solutions binaires (pyrrole-solvant et sulfure-solvant), puis ternaires (pyrrole-sulfure-solvant) en adoptant la méthode proposée par Cleverdon, Collins et Smith (5). Nous avons ensuite comparé (*voir* résultats expérimentaux) la valeur de la polarisation molaire P_{AB} du complexe « pyrrole-sulfure » dont la formation pouvait être postulée, à la valeur $P_A + P_B$ représentant la somme des polarisations du pyrrole A et du sulfure B (*voir* ci-dessous).

L'étude spectrométrique complémentaire (dans le solvant tétrachlorure de carbone) de l'interaction pyrrole-sulfure, a été conduite en suivant la modification du spectre du pyrrole (maximum de la bande due aux vibrateurs N—H non associés), sous l'effet de l'addition progressive du sulfure (6) : l'interaction « pyrrole-thiofène » s'est révélée très faible et la mesure de la constante d'association assez peu précise, $K = 0{,}30\,l.mole^{-1}$ avec une incertitude de $0{,}15\,l.mole^{-1}$ environ; nos mesures spectrométriques n'ont indiqué aucune interaction notable entre le pyrrole et le tétrahydrothiofène.

TABLEAU.

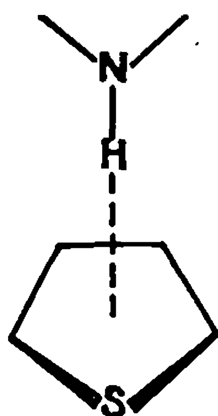
Polarisation des « complexes » envisagés entre le pyrrole (A) *et l'accepteur de proton* (B).

Accepteur B	Thiofène.	Thiofène.	Tétrahydrothiofène.	Tétrahydrothiofène.
Solvant	C_6H_{12}.	CCl_4.	C_6H_{12}.	CCl_4.
Polarisation molaire de A : (P_A)	85,9	85,2	85,4	84,0
Polarisation molaire de B : (P_B)	30,3	29,9	101,9	104,4
Polarisation du « complexe » envisagé (P_{AB})	117,5	115,7	193,5	189,4

(L'incertitude sur P_{AB} et $P_A + P_B$ est de l'ordre de 3 cm³.)

INTERPRÉTATION. — 1° *Effet du solvant.* — Contrairement au cas des oxydes et des cétones [(3), (4)], aucun effet notable du solvant CCl_4 n'est observé sur les sulfures et les associations envisagées.

2° *Caractère « accepteur de proton » des sulfures étudiées.* — On constate que la polarisation du « complexe » envisagé est égale, dans les quatre cas, à la somme des polarisations des molécules qui l'auraient constitué. Il semble donc, au premier abord, que les ensembles « pyrrole-sulfure » se comportent comme de simples mélanges, sans interaction entre les constituants (7). L'étude spectrométrique conduit bien à ce résultat dans le cas du tétrahydrothiofène, ce qui confirme le caractère très faiblement accepteur de l'atome de soufre. Cette même étude révèle toutefois l'existence d'une interaction « pyrrole-thiofène » : dans ces conditions, les résultats obtenus par polarisation diélectrique ($P_{AB} = P_A + P_B$) conduisent à admettre pour le moment μ_{AB} du complexe, une valeur telle que $\mu_{AB} = \sqrt{\mu_A^2 + \mu_B^2}$. La structure moléculaire du complexe pyrrole-thiofène est donc « orthogonale », et met en jeu, de ce fait, une interaction « N—H... électrons π » selon le schéma suivant :



3° *Remarque générale sur le rôle accepteur joué par les systèmes d'électrons* π. — Nous avons rapproché le résultat indiqué ci-dessus pour le thiofène, d'une conclusion semblable relative au furanne (3) et des résultats récemment communiqués par Giavarini et Gomel à la suite d'une étude du caractère accepteur des cétones (4) que nous complétons actuellement par l'examen de groupements carbonyles encombrés (*voir* ci-dessous).

Ce rapprochement suggère la remarque suivante : lorsqu'une molécule d'accepteur de proton présente deux sites « accepteurs » non indépendants, hétéroatome (O, S, etc.) et électrons π [sextet pseudo-aromatique (thiofène, furanne), liaison π (cétone)], l'existence simultanée de deux types de complexes I et II, paraît établie : (I) « donneur-hétéroatome » et (II) « donneur-électrons π ».

En effet, la valeur de l'angle φ entre les moments du pyrrole et de l'accepteur qui varie, selon l'accepteur [par exemple, 78° (cétones); 90° (furanne, thiofène)] peut être interprétée comme la manifestation de l'existence simultanée des complexes de type I et II. Le pourcentage des complexes II serait voisin de 100 % dans le cas du thiofène et du furanne; il serait de 50 % environ dans le cas des cétones. Nous avons entrepris une étude du cas des cétones présentant un groupement carbonyle encombré (pivalone, fenchone) : les premiers résultats de cette étude ([8]) semblent indiquer que l'encombrement stérique réduit la constante d'association, mais n'influe pas sur la proportion du complexe de type II qui reste voisine de 50 %.

L'ensemble de nos conclusions est en accord avec les résultats de diverses études récemment publiées [([9]), ([10]), ([11])].

(*) Séance du 5 mai 1969.

([1]) G. L. Pimentel et A. L. Mc Clellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960.

([2]) R. West, D. L. Powell, M. K. T. Lee et L. S. Whatley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3227.

([3]) M. Veyret et M. Gomel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4506.

([4]) R. Giavarini et M. Gomel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1.

([5]) D. Cleverdon, G. B. Collins et J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4499.

([6]) P. Pineau, *Thèse*, Bordeaux, 1961.

([7]) R. Giavarini et M. Gomel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1560.

([8]) M. Guérin, B. Castagna et M. Gomel, Recherches en cours.

([9]) A. E. Lutskii et G. I. Sheremet'va, *Zh. Fiz. Khim.*, 41, 1967, p. 776.

([10]) L. Joris et P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4599.

([11]) S. Murakami, M. Koyama et R. Fujishiro, *Bull. Chem. Soc. Japon*, 41, 1968, p. 1540.

(Laboratoire de Chimie-Physique,
Faculté des Sciences, Rabat, Maroc
et *Laboratoire de Chimie XIII,*
Faculté des Sciences,
avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anomalie de la pression osmotique des solutions de polyoxyéthylèneglycol comprimées.* Note (*) de M. **René Charmasson**, présentée par M. René Lucas.

L'influence d'une haute pression ambiante sur les équilibres osmotiques est étudiée dans le cas des solutions aqueuses de POEG. Pour ces solutions, l'influence de la haute pression se limite à ce que l'on peut appeler des accidents de décompression.

Utilisant un osmomètre à membrane pouvant fonctionner dans une ambiance haute pression (¹), nous avons étudié les solutions dans l'eau de POEG 20 000 « Fluka ». Les solutions ont été préparées sous vide, à partir d'eau bouillie, évitant ainsi les perturbations dues à l'apparition de microbulles dans la solution.

En portant une solution jusqu'à une pression ambiante de 500 bars, par paliers successifs tous les 100 bars, on constate que l'équilibre osmotique se recrée, après chaque manœuvre de la pression, de telle sorte que la pression osmotique demeure constante. La décompression de la solution, de 500 bars à 1 bar, par paliers successifs tous les 100 bars, montre que la pression osmotique de la solution reste constante, jusqu'au dernier palier. Après le dernier palier, on constate que le retour à 1 bar entraîne un accroissement important de la pression osmotique. Après quoi, on observe un retour lent de la pression osmotique vers sa valeur habituelle. Si l'on mesure la pression osmotique en faisant osciller la pression ambiante entre un et 500 bars on ne peut que constater l'écart entre deux équilibres apparents, ainsi que nous l'avions fait dans un travail précédent (²).

Afin de préciser cet effet, nous avons effectué une série de mesures, en partant d'une solution vierge, n'ayant jamais été soumise à de hautes pressions. La solution a d'abord été portée à 20 bars, puis décomprimée jusqu'à la pression normale de 1 bar. Des décompressions successives ont été ensuite faites, après avoir porté la solution à des pressions croissantes jusqu'à 400 bars.

Avec une solution de concentration égale à 7 % en poids nous avons obtenus les résultats indiqués par le tableau.

Il existe un seuil de pression, situé dans une zone basse pression, nécessaire pour que le phénomène apparaisse, et une atténuation de l'effet par des décompressions successives.

Les propriétés des solutions comprimées dépendant des traitements hyperbares subis il est indispensable de comparer les propriétés des solutions sous pression à celles des solutions n'ayant jamais subi de haute pression. Avec cette restriction nous devons dire que la pression osmotique

TABLEAU

Pressions successives (bars).	Durée du séjour sous pression.	Valeur maximale de la pression osmotique après retour à 1 bar (mb).	Durée du retour au palier initial.
1	—	285	—
20	1 mn	285	—
50	1 »	338	2 h 30 mn
60	1 »	285	—
100	10 »	305	—
390	20 »	336	13 h
400	3 »	298	4 h 30 mn
400	1 »	296	—
400	12 h	296	—

des solutions de POEG dans l'eau est indépendante de la pression ambiante au moins jusqu'à 500 bars et dans la limite de la précision des mesures, la vérification a été faite dans un domaine de concentration allant de 0,6 à 20 % en poids.

(*) Séance du 19 mai 1969.
(1) *J. Chim. Phys.*, 60, n° 10, 1963, p. 1154.
(2) *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 909.

(*Faculté des Sciences, 13-Marseille-Saint-Charles, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de copolymères greffés par réaction de fonctions carbanioniques terminales sur des fonctions nitrile.* Note (*) de Mme **Vera Lazarewska** et M. **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

Par désactivation carbanionique de polystyrènes « vivants » sur les fonctions nitrile portées par une autre chaîne macromoléculaire on peut obtenir des copolymères greffés, caractérisables comme tels, avec de bons rendements.

On sait que la réactivité des groupes organométalliques terminaux des polymères « vivants » sur des fonctions électrophiles a été utilisée pour la préparation de copolymères greffés. Cette méthode de greffage par désactivation carbanionique a été appliquée à divers systèmes, et a notamment permis de greffer des chaînes de polystyrène sur du polyméthacrylate de méthyle ([1]), sur des xylanes perméthylés ([2]) ainsi que sur du poly-(chlorure de vinyle) ([3]), et même sur de la polyvinyl-2 pyridine ([4]).

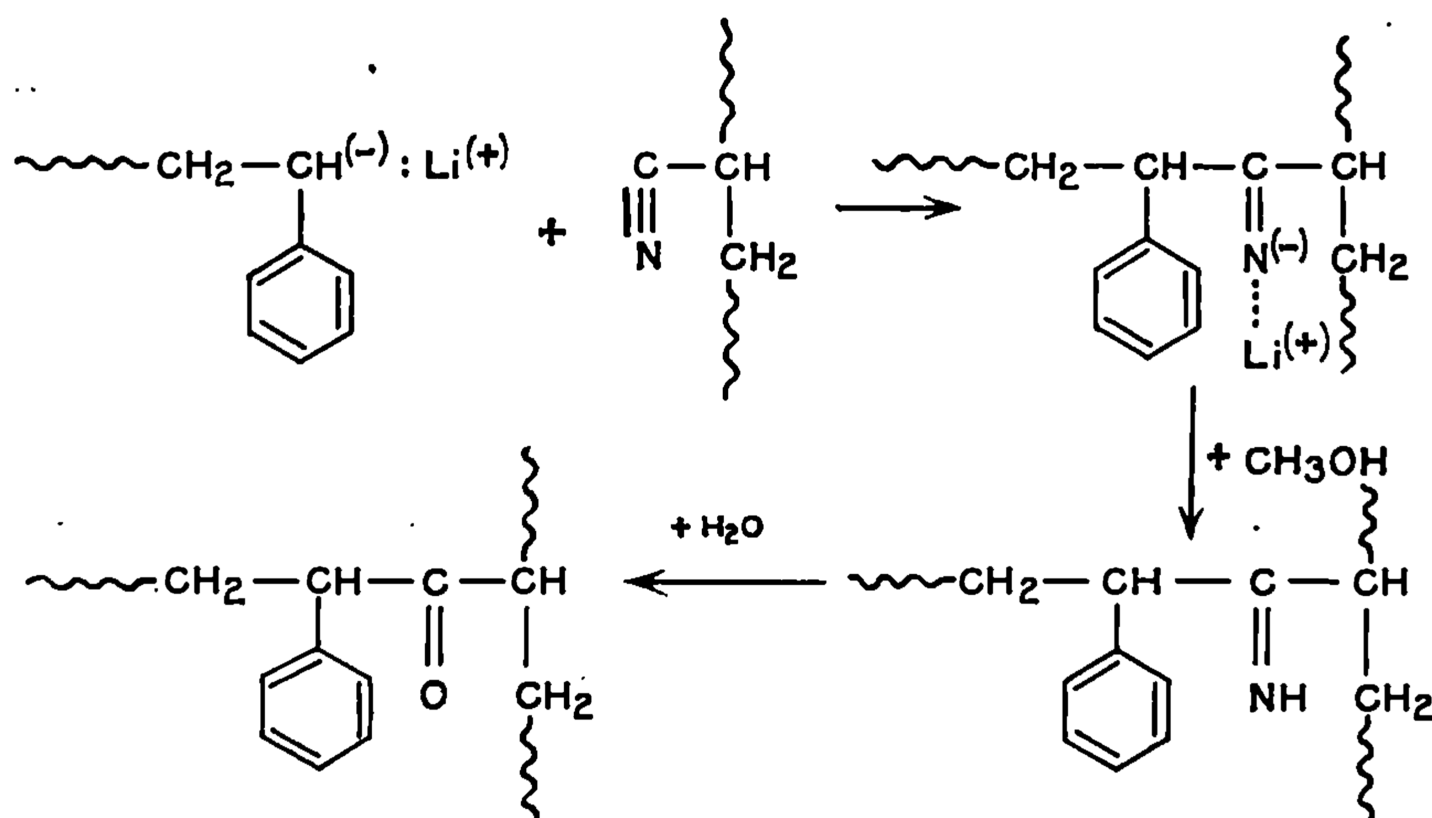
Nous décrirons, dans la présente Note, quelques résultats récents concernant le greffage de polystyrène « vivant » sur des fonctions nitrile portées par une chaîne polymérique.

Nous avons effectué ces réactions de greffage sur des copolymères statistiques styrène-acrylonitrile, préparés par voie radicalaire, dans des conditions telles que les fluctuations en composition demeurent faibles et que les fonctions nitrile soient le plus souvent isolées. Cette dernière condition répond au désir d'éviter les réactions de polycyclisation fréquentes lorsqu'on traite du polyacrylonitrile par des bases fortes ([5]).

Les réactions de greffage ont été réalisées sous atmosphère inerte, par addition d'une solution de polystyrène « vivant » à une solution du copolymère styrène-acrylonitrile. Le solvant utilisé était, soit le toluène, soit un mélange à parts égales de benzène et de tétrahydrofuranne; le sec-butyl-lithium a été choisi comme promoteur de la polymérisation du styrène.

Lorsqu'on mélange la solution de polystyrène « vivant » avec la solution du polymère-squelette dans le toluène le milieu réactionnel se gélifie très rapidement et l'agitation devient pratiquement impossible. Cette prise en masse est due à un phénomène d'association des sites métallés formés sur le squelette par suite de la réaction de greffage. Il suffit en effet d'ajouter quelques gouttes de méthanol pour que le milieu réactionnel retrouve sa fluidité, les liaisons N—Li responsables de cette « réticulation » se trouvant rompues. Les fonctions imine qui se forment ainsi font place

ultérieurement à des fonctions cétone identifiables par spectrographie infrarouge :



Après avoir été précipités, filtrés et séchés, les polymères obtenus ont été caractérisés. La chromatographie en phase liquide (GPC) permet d'établir la proportion de polystyrène non greffé dans les échantillons bruts; les masses moléculaires du polymère squelette, du greffon individuel et du copolymère ont été déterminées par diffusion de la lumière. Chacun de nos échantillons a été soumis ensuite à un fractionnement « global » destiné à séparer, en une seule fois, le copolymère greffé du polystyrène non greffé. Cette séparation est facilitée par le fait que les greffons sont de faible masse moléculaire. Le copolymère ainsi purifié est à nouveau étudié par diffusion de la lumière. Les résultats sont rassemblés au tableau.

TABLEAU.

	Squelette.			Copolymère brut.			Copolymère purifié.	
N°	% motifs AN.	M.	Greffons M.	% PS libre (GPC).	M_{exp}.	M_{cor}.	M.	Taux de greffage (%).
1...	18	118 000	10 300	45	308 000	558 000	530 000	24,3
2...	18	118 000	4 800	29	748 000	1 036 000	950 000	86
3...	16	144 000	6 600	37	880 000	1 390 000	1 354 000	75

De ces expériences il résulte que le greffage sur des fonctions nitrile s'effectue avec un rendement satisfaisant et sans réactions parasites notables. Il convient de remarquer :

1° que le taux d'utilisation des fonctions nitrile est très élevé lorsque les greffons sont courts. Dans l'expérience n° 2 il atteint 86 %, ce qui implique que l'espacement moyen des greffons le long du squelette est de 15,5 motifs. Cette valeur est élevée, et de ce fait la densité en segments

est importante au voisinage du squelette. Des taux de greffage du même ordre ont été obtenus récemment sur des polyméthacrylate de méthyle, avec des greffons courts également (6);

2° l'accord satisfaisant entre la valeur de la masse moléculaire de chaque copolymère purifié, et celle relative au produit brut correspondant, après correction pour tenir compte du polystyrène non greffé qu'il contient.

En dépit de son caractère nucléophile accusé, la fonction nitrile ne réagit cependant pas avec les carbanions moins réactifs, tels que ceux issus de la vinyl-2 pyridine. Des essais de greffage se sont soldés par des échecs.

On pouvait se demander enfin si cette méthode de greffage est transposable au cas du polyacrylonitrile (PAN) homopolymère. Le principal problème est ici le choix du solvant; le PAN est insoluble dans le THF mais en milieu toluène, à basse température, on peut obtenir une dispersion du polymère (5). Des essais de greffage sur cette suspension fine, en milieu toluène à — 65°C se sont cependant avérés infructueux; lors du réchauffement de la solution le PAN précipite quasiment inchangé, cependant que le polystyrène demeure en solution. Il n'y a pas eu de greffage dans ce cas, et cela est probablement imputable à l'état d'agrégation du PAN dans le milieu réactionnel.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) Y. Gallot, P. Rempp et J. Parrod, *Polymer Letters*, 1, 1963, p. 329.
(2) J. J. O'Malley et R. H. Marchessault, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3235.
(3) P. Rempp, J. Parrod, G. Laurent et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 903.
(4) A. Dondos et P. Rempp, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 869.
(5) J. C. Galin, J. Herz, P. Rempp et J. Parrod, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1120.
(6) V. Lazarewska, M. Scheer et P. Rempp, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1505.

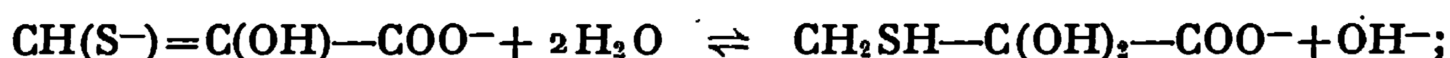
(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude d'une réaction de bicondensation de l'acide β-mercaptopyruvique.* Note (*) de MM. **Jacques Tohier** et **Maurice-Bernard Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solutions aqueuses d'acide β-mercaptopyruvique présentent une évolution spontanée à des pH compris entre 8 et 11,5 alors qu'elles sont stables hors de ce domaine de pH. Une étude cinétique et cryoscopique dans le sulfate de sodium décahydraté montre qu'il s'agit d'une bicondensation.

Mise en évidence de la réaction. — Une solution de β-mercaptopyruvate en tampon carbonate (pH 10,6) présente initialement :

— un spectre ultraviolet comportant deux bandes d'absorption : l'une à 230 mμ relative au thiolate (ε = 4 800), l'autre, à 293 mμ (ε = 6 800) relative à l'énolthiolate $CH(S^-) = C(OH)—COO^-$, en équilibre avec la forme carbonyle hydraté (pK apparent = 9,3) [1] :



$$CH(S^-)=C(OH)—COO^- + 2H_2O \rightleftharpoons CH_2SH—C(OH)_2—COO^- + OH^-;$$

— deux vagues polarographiques anodiques dues à l'oxydation du mercure réagissant sur la fonction thiolate $E_{1/2} = -0,34$ V (0,5 F) et $E_{1/2} = -0,58$ V (0,25 F) [2];

— une vague cathodique $E_{1/2} = -1,50$ V (1,1 F).

Une telle solution, maintenue à température constante (20°C) et sous barbotage d'azote évolue; on observe, en fonction du temps :

— la disparition de la moitié de la bande à 230 mμ et celle complète de la bande à 293 mμ;

— une évolution du polarogramme :

côté cathodique, la vague $E_{1/2} = -1,50$ V disparaît,

côté anodique, seule subsiste la vague la plus négative qui croît légèrement (0,4 F).

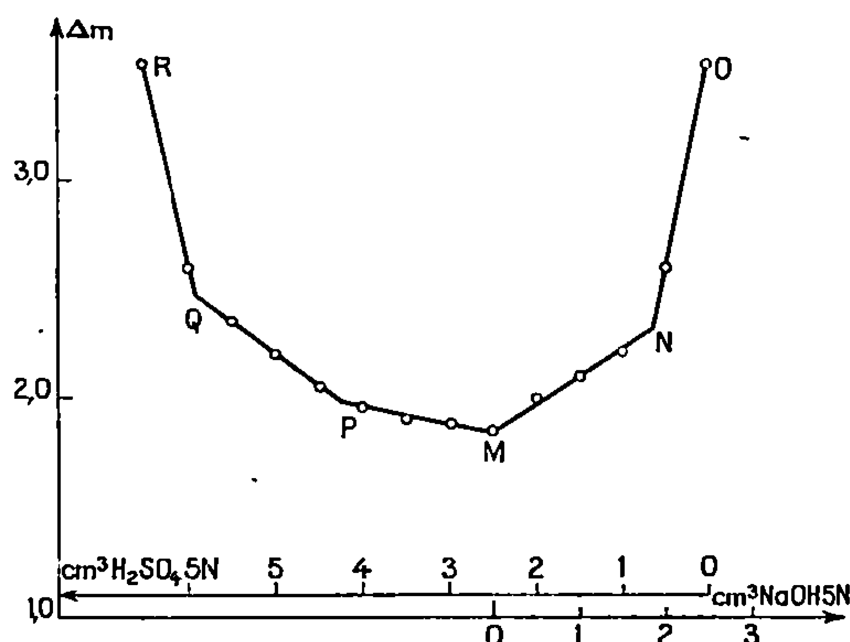
Sur le titrage de la solution initiale, on distingue une acidité faible par mole de β-mereaptopyruvate ($pK_A = 9,3$ à μ = 0,5); sur celui de la solution finale, il n'apparaît plus qu'une demi-acidité faible ($pK_A = 9,7$ à μ = 0,5).

Étude cinétique de la transformation. — En suivant la réaction grâce à la diminution de la bande à 293 mμ, sur des solutions de concentrations variées de β-mercaptopyruvate, en tampon carbonate (0,25 M), à pH 10,6 et à 20°C, il a été établi que la réaction était d'ordre 2 par rapport au β-mercaptopyruvate. Le tableau ci-dessous rassemble quelques valeurs de $t_{1/2}$ obtenues et de k calculées en $l.mole^{-1}.mn^{-1}$:

C mole.l^{-1}	10^{-2}	$1,75.10^{-2}$	$2,5.10^{-2}$	4.10^{-2}
$t_{1/2}$ (mn)	125	70	50	31
k.l.mole^{-1}.mn^{-1}	0,0080	0,0081	0,0080	0,0081

Ces résultats nous ont amenés à rechercher par cryoscopie si l'acide β-mercaptopyruvique évolué n'était pas bicondensé.

Isolement du produit formé. — Dans 200 cm³ d'une solution tampon carbonate (0,3 mole.l^{-1}) de pH 10,6, désoxygénée au préalable, on dissout 20 mmoles de β-mercaptopyruvate de sodium. Après avoir laissé évoluer pendant environ 20 h à 20°C, on acidifie à pH $\simeq$ 3,0 par de l'acide iodhydrique. Le dioxyde de carbone provenant du carbonate est chassé par un barbotage à l'azote. A la solution concentrée sous vide à 10 cm³ environ, puis réalcalinisée par la soude à pH $\simeq$ 7,5, on ajoute 150 cm³



d'alcool éthylique. Un solide blanc cristallisé précipite. Il est recueilli, lavé à l'alcool et à l'éther éthyliques, puis séché sous vide phosphorique pendant 24 h. Il se décompose avant de fondre.

Analyse. — L'analyse s'accorde avec la formule brute $C_6H_6O_6S_2Na_2$: calculé %, C 25,33; H 2,11; S 22,52; trouvé %, C 25,08; H 2,14; S 21,95. Calculé %, Na 16,2; trouvé par gravimétrie : %, Na 16,4.

Étude cryoscopique dans le sulfate de sodium décahydraté (*fig.*). — On prépare 50 cm³ de solution 0,2 M, en attribuant au produit isolé une masse molaire égale à 284 ($C_6H_6O_6S_2Na_2$) et titre par la soude 5 N au point de transition du Na_2SO_4, 10 H_2O, après addition de 50 g de sulfate de sodium anhydre.

Les deux premiers centimètres cubes de soude versés correspondent à la neutralisation d'une acidité faible (MN); au-delà (NO), l'abaissement observé est lié à l'accroissement de la concentration en OH^-. En ajoutant de l'acide sulfurique 5 N, on revient en M. Les quatre centimètres cubes suivants environ versés mettent en évidence deux acidités : une assez faible (MP), une forte (PQ). Au-delà (OR), l'abaissement observé est lié à l'accroissement de la concentration en H^+.

L'ordonnée du point M correspond à un Δ molaire de 1,85. On en déduit :

— que la molécule étudiée présente bien un degré de condensation égal à deux par rapport au β-mercaptopyruvate;

— qu'il y a trois acidités.

Ces trois acidités sont facilement identifiables. (MP) et (PQ) correspondent aux deux carboxyles et (MN) au thiol qui se manifeste également par (les résultats étant rapportés à M = 284) :

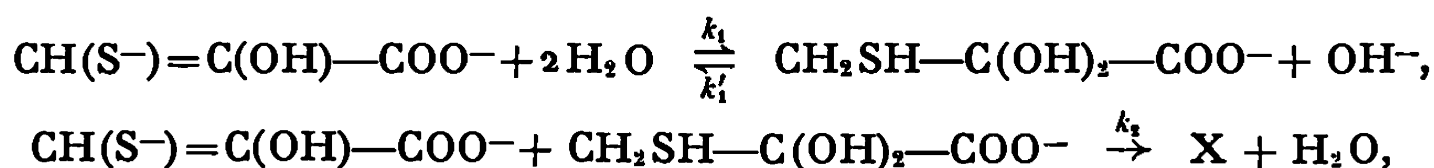
— son acidité faible ($pK_A = 9,7$ à $\mu = 0,5$) apparaissant sur le titrage alcalimétrique ;

— sa vague anodique $E_{1/2} = 0,58$ V à pH 10,6 ;

— son spectre ultraviolet $\varepsilon_{230} = 4\,800$.

Essai d'interprétation. — Si l'on admet que la disparition de la bande à 293 mμ est liée à la réaction de condensation, l'expression de la vitesse précédemment obtenue à pH 10,6 est de la forme $v = k$ (énolthiolate)^2.

On peut envisager ainsi un mécanisme en deux étapes consécutives où, dans la seconde, le cétol réagit sur l'énolthiolate :



X désignant le produit de bicondensation.

Si l'on applique au cétol, inexistant en milieu basique, le principe de l'état stationnaire, on obtient :

$$v = \frac{d[X]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [CH_2(S^-) = C(OH) - COO^-]^2}{k'_1 [OH] + k_2 [CH_2(S^-) = C(OH) - COO^-]},$$

si l'on a $k'_1[OH^-] \gg k_2[CH_2(S^-) = C(OH)-COO^-]$:

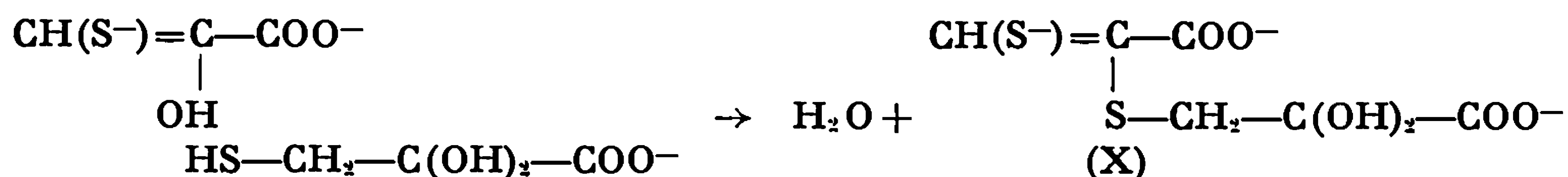
$$v \simeq \bar{k}[CH_2(S^-) = C(OH)-COO^-]^2, \qquad \text{avec } \bar{k} = \frac{k_1 k_2}{k'_1[OH^-]}.$$

En conservant tous les paramètres retenus dans les expériences à pH 10,6, sauf le pH fixé désormais à 9,6, on remarque que la réaction devient d'ordre un par rapport au β-mercaptopyruvate.

C (mole.l^{-1})...	$1,75.10^{-2}$	2.10^{-2}	$2,5.10^{-2}$	4.10^{-2}
$t_{1/2}$...........	3 h 30 mn	3 h 30 mn	3 h 15 mn	3 h 20 mn

Ces résultats se justifient si l'on admet que, dans l'expression de v donnée ci-avant, on ait, à pH 9,6 et pour les concentrations choisies, le premier terme du dénominateur négligeable devant le second.

A partir de pH $\simeq$ 11,5 les solutions de β-mercaptopyruvate sont stables en fonction du temps. Cette observation implique que la réaction de bicondensation devient impossible si l'OH de l'énolthiolate est ionisé $CH(S^-) = C(O^-)-COO^-$. Dans ces conditions, cette réaction s'écrirait :



La formule (X) ci-dessus est compatible, d'une part, avec les résultats donnés par l'analyse, et, d'autre part, avec les propriétés de la solution évoluée : un thiol titrable; un carbonyle hydraté (pas de vague cathodique), mais susceptible de réagir avec le chlorhydrate de semicarbazonium.

(*) Séance du 28 avril 1969.

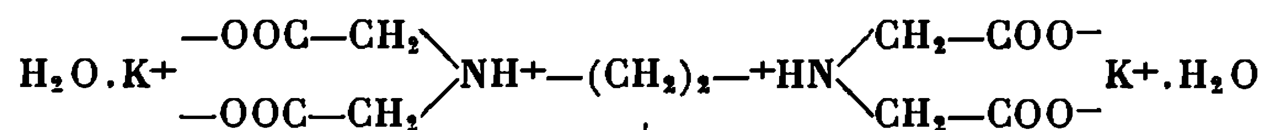
(1) P. Souchay, J. Tohier et M. Fleury, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 193.

(2) Dans ce travail les potentiels de demi-vague sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturée à 20°C; $C = 10^{-3}$ mole.l^{-1}.

(*École Normale Supérieure*
de l'Enseignement technique,
Laboratoire de Chimie,
61, *avenue du Président-Wilson,*
94-*Cachan, Val-de-Marne*
et *Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences de Paris,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure d'un sel de potassium de l'acide éthylènediamine tétraacétique.* Note (*) de M. **Michel Cotrait**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons montré récemment à partir d'études par spectroscopie infrarouge (1) que l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA), et ses sels alcalins, existent à l'état cristallin, sous la forme d'ions bipolaires. Le sel dipotassique hydraté de l'EDTA, $K_2H_2Y.2H_2O$ (2), peut être représenté par la formule suivante :



Ce sel cristallise en plaquettes, à partir de solutions aqueuses concentrées.

Données cristallographiques. — Le groupe spatial est $P2_1/n$, les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 9,64 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 18,72 \pm 0,03 \text{ Å}, \quad c = 8,90 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 93°9 \pm 0°4, \quad V = 1602 \text{ Å}^3.$$

Il y a quatre molécules par maille.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur rétigrammes de De Jong par comparaison avec une échelle d'intensités.

La structure de départ a été déterminée à partir de l'étude de la fonction de Patterson et de synthèse de Fourier tridimensionnelles. La méthode « d'addition symbolique » de J. Karle et I. L. Karle (3) permet d'obtenir le signe de 380 réflexions de l'espace réciproque, à partir desquelles des sections de densité électronique ont été effectuées. Parmi les maximums obtenus, seuls ceux qui paraissent appartenir à des pseudoatomes K★C, K★N ou K★O de la fonction de Patterson ont été pris en considération. Nous avons pu ainsi aboutir à une bonne hypothèse de structure.

Cette structure a été ensuite affinée automatiquement par la méthode des moindres carrés sur l'ordinateur « I. B. M. » 1620. L'affinement a porté sur 1250 réflexions indépendantes; le facteur de reliabilité est actuellement de 0,195 avec un coefficient d'agitation thermique moyen $B = 3,7 \text{ Å}^2$ pour l'ensemble des atomes.

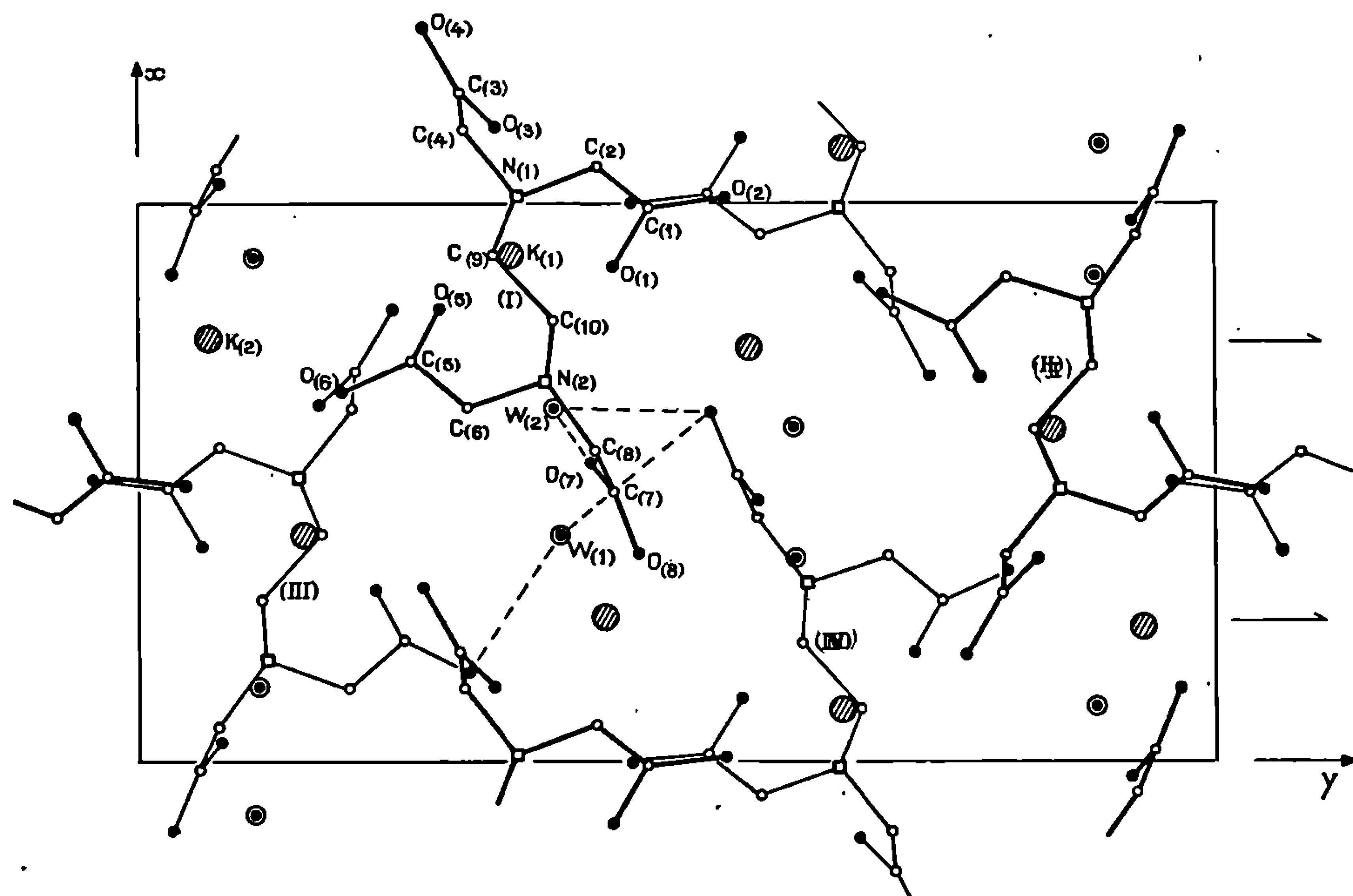


Fig. 1. — Projection $x\,y$ O.

Atomes.	x.	y.	z.
K (1)	0,905	0,345	0,583
K (2)	0,757	0,067	0,054
O (1)	0,885	0,440	0,320
O (2)	1,008	0,542	0,255
O (3)	1,137	0,330	0,390
O (4)	1,310	0,265	0,278
O (5)	0,806	0,280	0,325
O (6)	0,660	0,190	0,246
O (7)	0,535	0,425	0,385
O (8)	0,370	0,467	0,250
W (1)	0,400	0,392	0,822
W (2)	0,638	0,390	0,653
N (1)	1,007	0,352	0,142
N (2)	0,682	0,380	0,138
C (1)	0,990	0,472	0,252
C (2)	1,065	0,425	0,137
C (3)	1,195	0,300	0,285
C (4)	1,132	0,303	0,125
C (5)	0,715	0,253	0,239
C (6)	0,630	0,305	0,149
C (7)	0,481	0,437	0,255
C (8)	0,550	0,420	0,115
C (9)	0,906	0,330	0,025
C (10)	0,788	0,385	0,020

Les figures 1 et 2 représentent les projections de la structure parallèlement à [001] et [010].

La molécule possède un axe de symétrie binaire, pratiquement parallèle à l'axe [001], et passant par le milieu de la liaison $C_9—C_{10}$. La confi-

guration générale de l'ion H_2Y^{2-} est compatible avec une formule de type ion bipolaire. En effet :

— Les angles C—N—C voisins de 110° correspondent certainement à des atomes d'azote quaternaire protonés NH^+.

— Dans les branches $\mathrm{N{-}C{-}C}\begin{smallmatrix}\diagup \mathrm{O}\\ \diagdown \mathrm{O}\end{smallmatrix}$ approximativement planes, les groupements COO^- sont repliés de façon que l'un des atomes d'oxygène soit le plus près possible de l'atome d'hydrogène du groupement NH^+.

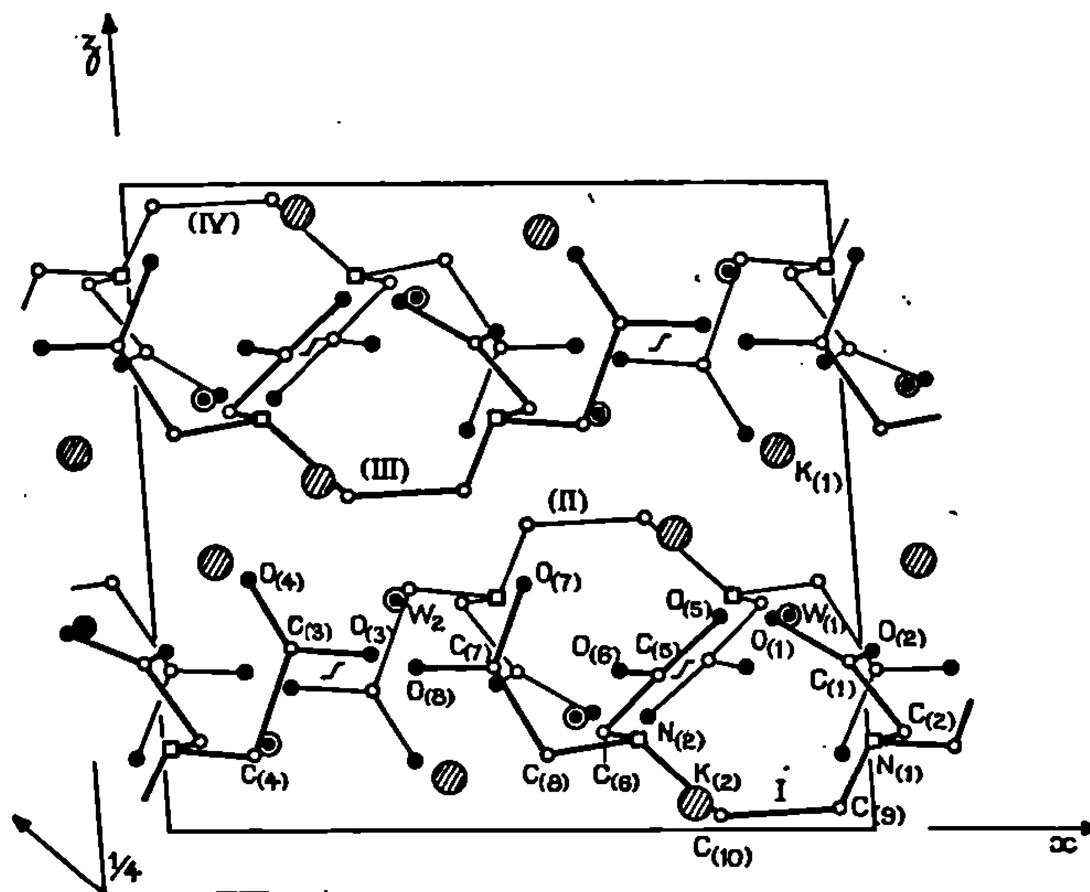


Fig. 2. — Projection x O z.

Chaque groupement NH^+ est engagé dans des liaisons hydrogène intramoléculaires de type trifide, avec les groupements COO^- voisins puisque :

— l'atome N (1) est proche des atomes d'oxygène O (1), O (3) et O (5);

— l'atome N (2) est proche des atomes d'oxygène O (7), O (3) et O (5).

Les distances azote-oxygène de 2,70 Å en moyenne, impliquent des liaisons $NH^+ \ldots {}^-OOC$ assez fortes.

Les molécules d'eau W(1) et W(2) établissent des ponts hydrogène entre des groupements carboxyliques appartenant à deux molécules voisines.

Les ions potassium K(1) et K(2) sont entourés chacun de 6 atomes d'oxygène chargés négativement. Les distances K...O sont comprises entre 2,70 et 3,10 Å.

L'étude de ce composé est actuellement poursuivie afin de déterminer l'agitation thermique des atomes ainsi que la force des liaisons $NH^+ \ldots {}^-OOC$ intramoléculaires et $COO^- \ldots H_2O$. Une comparaison avec le sel birubidique de l'EDTA ([4]) paraît s'imposer, d'autant plus que ce dernier, bien qu'existant lui aussi sous la forme d'un ion bipolaire, possède une conformation très différente.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) A. Novak, M. Cotrait, J. Joussot-Dubien et J. Lascombe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1440.

(2) L'EDTA est un tétraacide conventionnellement représenté par la formule H_4Y.

(3) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 249.

(4) M. Cotrait, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 55.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Minéralogie associé au C. N. R. S., Département de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du fluor, à la surface d'échantillons métalliques, par la réaction* $^{19}F(p, \alpha_0)^{16}O$. Note (*) de MM. **Jean-Noël Barrandon** et **Raymond Seltz**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des expériences précédentes nous avons dosé l'oxygène et le carbone [(1), (2), (10)] présents à la surface d'échantillons métalliques. Nous examinons ici la possibilité de doser le fluor par irradiation dans un faisceau de protons de 1200 à 1450 keV en utilisant la réaction $^{19}F(p, \alpha_0)^{16}O$. Celle-ci doit permettre de détecter des quantités de fluor inférieures à 0,001 µg/cm².

Au cours d'expériences précédentes, nous avons déterminé les quantités d'oxygène et de carbone présents, à la surface d'échantillons métalliques de haute pureté, après différents décapages chimiques [(1), (2), (10)].

Le polissage chimique et le décapage de nombreux métaux exigeant des solutions contenant de l'acide fluorhydrique, il nous a paru intéressant de mettre au point une méthode permettant le dosage de traces de fluor à la surface de ces métaux décapés.

E. Möller et N. Starfelt (3) ont dosé le fluor dans le zircalloy par détection des γ émis dans la réaction $^{19}F(p, \alpha\gamma)^{16}O$. D'autres chercheurs [(4), (5)] ont utilisé cette méthode pour doser le fluor. Dans ce travail, nous décrivons la possibilité de doser le fluor par détection des particules α.

Dans la réaction (p, α) sur le fluor 19, plusieurs groupes de particules α peuvent être observés. Il est nécessaire, dans nos expériences, de placer un écran d'aluminium devant le détecteur à semi-conducteur pour arrêter les protons diffusés, nous n'observons donc qu'un groupe d'alphas correspondant à la réaction conduisant à l'état fondamental de l'oxygène 16.

De nombreux chercheurs [(6), (7)] ont étudié la distribution angulaire et la courbe d'excitation pour $\theta_{Lab} = 90°$ de la réaction $^{19}F(p, \alpha_0)^{16}O$. Pour déterminer la courbe d'excitation de la réaction pour $\theta_{Lab} = 150°$ dans un domaine d'énergie de 1200 à 1450 keV, nous avons utilisé une feuille de nickel sur laquelle étaient déposés 3 µg/cm² de fluor. Le détecteur était placé sur un axe faisant un angle de 150° par rapport au faisceau incident et à 45,6 mm de l'échantillon; dans ces conditions, l'angle solide de détection est égal à $4{,}63 \cdot 10^{-3}$ srd. Pour arrêter les protons diffusés, un écran de 25 µ d'aluminium a été placé devant le détecteur.

Afin d'obtenir une courbe d'excitation précise, nous avons fait varier l'énergie par pas de 5 à 10 keV; nous avons vérifié que la cible ne s'est pas détériorée au cours de nos mesures. Pour étalonner cette courbe, nous avons fait des mesures alternées à 90 et 150° et nous nous sommes servis de deux points ($E_p = 1450$ keV et $E_p = 1355$ keV) de la courbe de variation de la section efficace différentielle absolue pour $\theta_{Lab} = 90°$ donnée par A. Isoya et coll. (7).

La figure 1 donne la courbe d'excitation de la réaction $^{19}F\,(p, \alpha_0)\,^{16}O$ pour $\theta_{Lab} = 150^o$. Nous voyons que la courbe présente un pic large pour $E_p \simeq 1355$ keV et un plateau dans le domaine d'énergie

$$1200 < E_p < 1290 \text{ keV};$$

la largeur à mi-hauteur du pic est égale à 35 keV. Pour une variation d'énergie de protons de 20 keV ($1270 \leqq E_p \leqq 1290$ keV), la variation $\Delta(d\sigma/d\Omega)/(d\sigma/d\Omega)$ est égale à 8 %. La quantité de fluor présent à la surface de nos échantillons est très faible. La perte d'énergie ΔE_p des protons

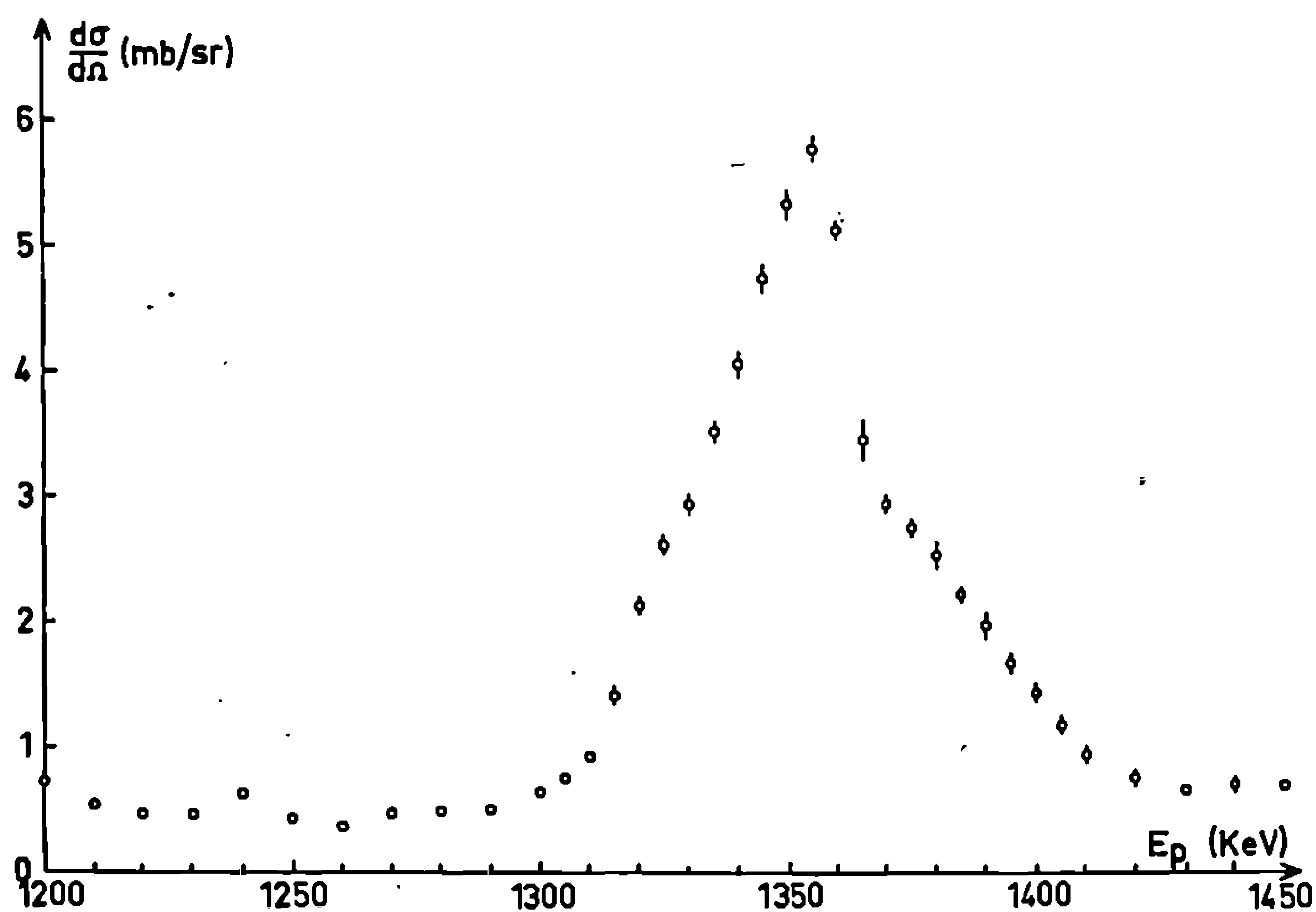


Fig. 1.

Courbe d'excitation de la réaction $^{19}F\,(p, \alpha_0)\,^{16}O$. $\theta_{Lab} = 150^o$.

à travers une couche mince d'épaisseur correspondante de l'échantillon est alors négligeable (certainement inférieur à 5 keV). Nous avons donc choisi une énergie incidente des protons égale à 1355 keV.

Dans le cas de couches plus épaisses, le dosage pourrait être effectué à une énergie incidente égale à 1290 keV; dans ce cas, la sensibilité est 11 fois plus petite.

Dans nos conditions expérimentales ($d\Omega = 4,63 . 10^{-3}$ srd), la sensibilité du dosage est de l'ordre de 10^{-3} μg/cm² pour une irradiation de 30 mn avec un courant de 1 μA. Cette sensibilité est supérieure à celle obtenue par mesure des γ ([3]). La reproductibilité du dosage peut être illustrée par le diagramme de la figure 2; on voit que pour des mesures effectuées sur deux échantillons différents à un endroit fixe sur la cible, le pourcentage de déviation standard est inférieur ou égal à 5 % pour des mesures effectuées pendant 100 mn.

Nous avons effectué quelques dosages de fluor sur des échantillons de fer et de zirconium. Le dosage de cet élément, comme celui de l'oxygène et du carbone, est intéressant pour l'étude des états de surface de ces métaux. Mais il est également important pour l'étude des dosages de l'oxygène dans la masse des métaux par activation dans les particules chargées de hautes énergies. En effet dans ce dernier cas, l'oxygène et le fluor donnent les mêmes radioisotopes ([8]). La connaissance des quantités de ces deux éléments en surface et dans les premières couches atomiques des échantillons permet de définir l'épaisseur de métal à décaper après l'irradiation. Comme Amsel et coll. ([9]), nous avons déjà étudié les quantités d'oxygène

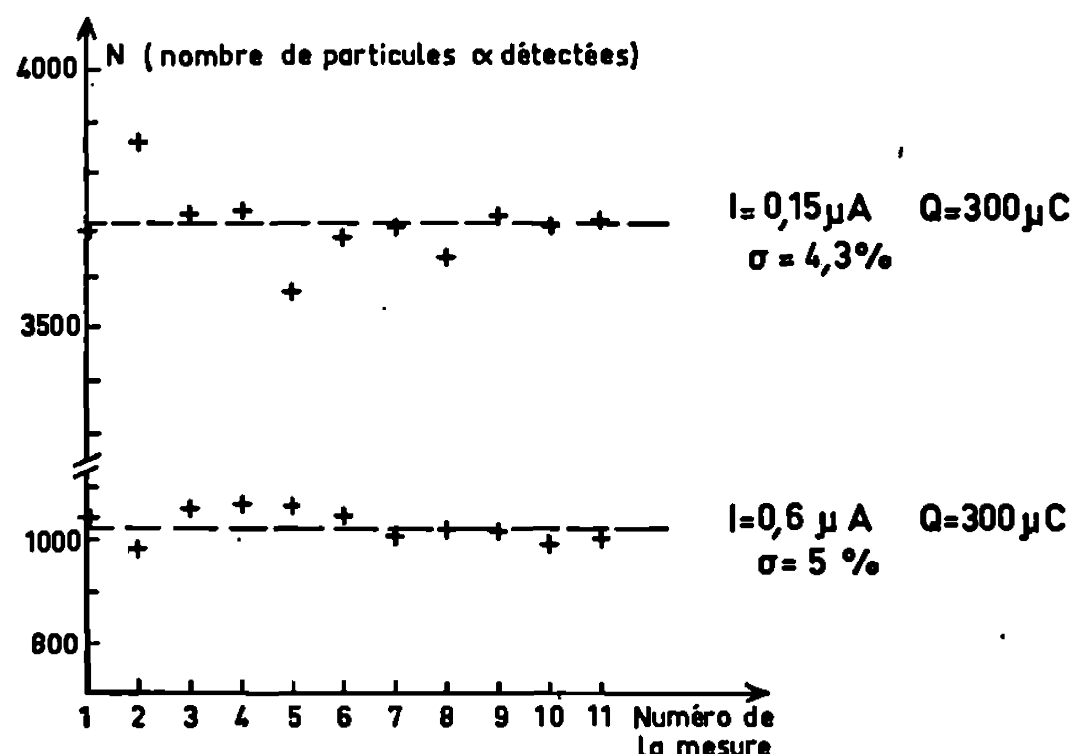


Fig. 2.

Expériences montrant la reproductibilité du résultat pour deux échantillons différents analysés dans des conditions de sensibilité différentes.

présentes à la surface du zirconium après différents traitements de surface ([10]). En ce qui concerne le fluor, nous avons trouvé pour un échantillon de fer décapé par le mélange HF 5 %-H_2O_2 95 %, 0,19 μg/cm²; sur du zirconium décapé par le mélange HF 18 %-HNO_3 82 %, 0,16 μg/cm² et sur le même zirconium décapé HF 10 %-H_2O 85 %, 0,25 μg/cm². Une étude plus complète sur les quantités de fluor adsorbé en surface, après des décapages dans des bains fluorhydriques, est envisagée.

En conclusion, nos expériences montrent que la réaction $^{19}F\ (p, \alpha_0)\ ^{16}O$ rend possible le dosage du fluor à la surface des métaux de haute pureté avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-3} μg/cm² et même meilleure. Les premiers essais de dosage sur des échantillons de fer et de zirconium

montrent, qu'après des décapages dans des bains fluorhydriques, il subsiste des traces de fluor à la surface des échantillons.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) L. Quaglia, M. Cuypers, G. Roraye et J. N. Barrandon, *Nuclear Instruments and Methods*, 68, 1969, p. 315-324.

(2) J. N. Barrandon, J. L. Debrun, M. Cuypers, L. Quaglia et G. Robaye, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1306.

(3) E. Möller et N. Starfelt, *Nucl. Instr. and Meth.*, 50, 1967, p. 225.

(4) T. B. Pierce, P. F. Peck et D. R. A. Cuff, *The Analyst.*, 92, 1967, p. 143.

(5) J. M. Bewers et F. C. Flack, *The Analyst.*, 94, 1969, p. 1-14.

(6) R. L. Clarke et E. B. Paul, *Can. J. Phys.*, 35, 1957, p. 155-167.

(7) A. Isoya, H. Ohmura et T. Momota, *Nuclear Physics*, 7, 1958, p. 116.

(8) J. L. Debrun, J. N. Barrandon et Ph. Albert, *Modern Trends in Activation Analysis*, October 7-11, 1968, N. B. S. Gaithersburg, Maryland.

(9) G. Amsel, D. David, G. Beranger, P. Boisot, E. de Gelas et P. Lacombe, Conf. C.E.F.R.A.C.O.R. (I.R.S.I.D., décembre 1967), *J. of Nuclear Materials*, 29, 1969, p. 144.

(10) J. N. Barrandon et Ph. Alrert, *Modern Trends in Activation Analysis*, October 1-11, 1968, N. B. S., Gaithersburg, Maryland, U.S.A.

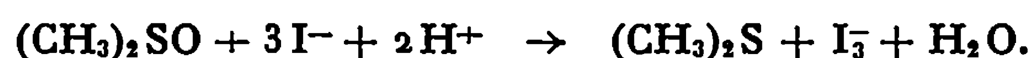
(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne
et *Laboratoire des Basses énergies,*
Centre de Recherches nucléaires du C. N. R. S.,
rue du Loess, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Comportement des solutions d'iode dans le diméthylsulfoxyde. Stabilité du complexe triiodure.* Note (*) de Mme JACQUELINE COURTOT-COUPEZ, MM. CHRISTIAN MADEC et MAURICE LE DÉMÉZET, présentée par M. Henri Moureu.

Les solutions d'iode dans le diméthylsulfoxyde se dismutent partiellement en I (— I) et I (+ I), I (— I) conduisant à la forme I_3^- et I (+ I) réagissant sur le solvant. En tenant compte de ce phénomène, la constante de stabilité du complexe triiodure a été déterminée à force ionique 0,1 M ($pK_c = 6,2 \pm 0,1$).

L'évaluation des coefficients d'activité de transfert des ions et des molécules entre deux solvants est un problème fondamental pour la prévision des réactions. Dans le cas des ions, cette détermination ne peut être effectuée qu'en admettant une hypothèse extrathermodynamique. Parmi celles-ci, deux sont fréquemment utilisées; elles consistent à supposer que les enthalpies libres de transfert de l'iode et du triiodure ou du ferrocène et du ferricinium sont égales. Dans le cas du diméthylsulfoxyde, la première hypothèse a été choisie par A. J. Parker [([1a]), ([1b])] alors que nous-mêmes ([2]) avons opté pour la seconde (hypothèse dite de H. Strehlow). Nous avons voulu comparer les résultats obtenus par ces deux voies et ceci nous a conduits à reprendre la détermination de la constante de stabilité du complexe triiodure dans le diméthylsulfoxyde. En effet, les résultats publiés, obtenus pourtant par la même méthode (mesure de force électromotrice de piles), présentent une grande dispersion (pK_c variant de 5,4 à 6,9) [([1a]), ([1b]), ([3])] qui ne peut être uniquement attribuée à des erreurs expérimentales. Dans une première étape, nous avons donc étudié la stabilité des solutions d'iodure et d'iode dans le diméthylsulfoxyde.

1. COMPORTEMENT DES SOLUTIONS D'IODURE ET D'IODE DANS LE DIMÉTHYLSULFOXYDE. — Les solutions d'iodure dans le diméthylsulfoxyde sont stables en milieu neutre ou peu acide; toutefois, en milieu acide fort concentré, on observe la réaction irréversible ([4]) :



$$(CH_3)_2SO + 3I^- + 2H^+ \rightarrow (CH_3)_2S + I_3^- + H_2O.$$

Le comportement des solutions d'iode est beaucoup plus complexe et a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Diverses études spectroscopiques ont été réalisées sur ces solutions, soit directement, soit en présence d'un solvant inerte : le tétrachlorure de carbone. De l'ensemble des travaux publiés, on peut dégager deux conclusions générales [([5]) à ([9])] :

— dans le tétrachlorure de carbone, l'iode donne avec le diméthylsulfoxyde un complexe 1-1 quand le rapport des concentrations du diméthylsulfoxyde et de l'iode est inférieur à 1;

— si ce rapport est supérieur à 10, on observe l'apparition de triiodure dans le milieu, tant en solution dans le tétrachlorure de carbone que dans le diméthylsulfoxyde.

Dans ce dernier cas, diverses hypothèses ont été avancées pour rendre compte de la formation de l'ion triiodure [présence d'impuretés ([5]), oxydation du diméthylsulfoxyde par l'iode ([8]), réaction sur le solvant ([6]), ([7])]. Nous avons essayé de trancher entre ces différentes hypothèses en abordant le problème par une voie électrochimique.

La courbe voltampérométrique (sur électrode de platine) relative à une solution diluée d'iode dans le diméthylsulfoxyde (environ 10^{-3} M) présente deux vagues cathodiques correspondant aux réactions classiques de réduction de l'iode :



$$3\,I_2 + 2e \rightleftharpoons 2\,I_3^- \quad \text{et} \quad I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\,I^-$$

et une vague anodique qui correspond à la réaction $2\,I_3^- - 2e \rightleftharpoons 3\,I_2$. La présence de cette dernière vague confirme donc bien la conclusion des précédents auteurs quant à la présence du triiodure dans les solutions.

N. B. — La vague d'oxydation de l'ion triiodure déjà visible dans le cas d'une solution d'iode fraîchement préparée, augmente en fonction du temps. Au bout de 3 h environ, on constate que les concentrations demeurent constantes.

Dans ces solutions « stabilisées », nous avons mesuré les concentrations de l'iode et du triiodure présents. L'iode a été dosé potentiométriquement par une solution titrée d'iodure, la formation du complexe I_3^- étant suffisamment quantitative. La concentration de l'espèce I_3^- a été déterminée par polarographie; une solution de triiodure pur dans le diméthylsulfoxyde étant utilisée pour l'étalonnage.

Les résultats analytiques montrent que la quantité de triiodure présente en solution correspond à la moitié de l'iode disparu. Conjointement, le pH de la solution, neutre au moment de la mise en solution de l'iode, est devenu acide. Les protons formés ne peuvent provenir que de deux composés, soit de l'eau résiduelle, soit du diméthylsulfoxyde. L'apparition du complexe I_3^- dans le milieu, la diminution du pH et la « disparition » d'une partie de l'iode introduit nous ont conduits à une première conclusion : l'iode se dismute dans le diméthylsulfoxyde, $I(-I)$ étant complexé sous forme I_3^- et $I(+I)$ sous une forme que nous allons essayer de préciser.

Le fait qu'en voltampérométrie les deux vagues cathodiques de réduction de l'iode soient seules visibles et que la voltammétrie cyclique non plus ne permette pas de déceler d'autres espèces réductibles, nous autorise à penser que l'hypothèse de H. Zittel et F. Miller ([10]) selon laquelle I^+ serait libre dans le diméthylsulfoxyde n'est pas justifiée. L'espèce I^+ doit donc avoir réagi, soit sur l'eau en formant IOH ou IO^- selon le pH du milieu, soit sur le diméthylsulfoxyde (la forme substituée la plus simple étant celle du iododiméthylsulfoxyde CH_2ISOCH_3). Ces hypothèses sont

en accord avec la diminution du pH des solutions. Nous avons pu montrer que les espèces IOH ou IO^- n'existaient pas dans le milieu.

En milieu alcalin, la dismutation de l'iode dans le diméthylsulfoxyde est totale et conduit à une solution incolore. Lorsque l'iode et la base sont introduits en proportions stœchiométriques, on obtient une solution dont le pH est sensiblement neutre et dans laquelle on ne peut caractériser comme espèce minérale que I^-; par titrage argentimétrique de cette solution ou d'une dilution aqueuse, on ne retrouve que la moitié de l'iode introduit, sous forme de $AgI \downarrow$, ce qui exclut la formation de IO^- qui aurait entraîné la précipitation quantitative de $AgIO$ ou de $AgI + AgIO_3$ suivant le milieu. Par ailleurs, nous avons pu constater que, si l'on introduit une solution aqueuse d'hypoiodite dans le diméthylsulfoxyde, il ne subsiste plus dans ce milieu d'espèces minérales susceptibles de se combiner avec l'argent (I), ce qui implique que IO^- réagit totalement sur le solvant. Nous pensons donc qu'en milieu neutre l'iode réagit sur le diméthylsulfoxyde suivant un processus analogue à celui proposé par J. H. Hildebrand [11] pour l'acétone :



$$CH_3SOCH_3 + 2\,I_2 \rightarrow CH_2ISOCH_3 + I_3^- + H^+.$$

N. B. — Nous avons tenté de caractériser la molécule d'iodométhylsulfoxyde par son spectre infrarouge. Malheureusement, la dilution nécessaire pour minimiser l'absorption du triiodure dans le domaine de longueur d'onde intéressant ne nous a pas permis d'obtenir des résultats exploitables.

2. Détermination de la constante de stabilité du complexe triiodure. — L'analyse des courbes voltampérométriques des systèmes de l'iode dans le diméthylsulfoxyde montre que si le système I_3^-/I_2 est quasi réversible, le système I^-/I_3^- est, lui, relativement lent à l'électrode de platine poli. La constante de stabilité du complexe triiodure a été calculée à partir des potentiels normaux apparents des systèmes I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 à force ionique 0,1 M. Le potentiel normal apparent E_0^1 du couple I^-/I_3^- a été déterminé après vérification de la loi de Nernst sur des mélanges d'iodure et de triiodure de concentration connue :

$$E_0^1 = 450 \pm 3\ \text{mV/Réf. Ag/AgCl}_2^-\ 10^{-3}\ \text{M/LiCl}\ 0{,}1\ \text{M}.$$

Le potentiel normal apparent E_0^2 du couple I_3^-/I_2 a été déterminé de façon analogue en mesurant dans chaque mélange les concentrations de l'iode et du triiodure en équilibre, ce qui est indispensable dans ce cas où l'iode réagit sur le solvant :

$$E_0^2 = 988 \pm 3\ \text{mV/Réf.},$$

ce qui conduit à une valeur de $pK_c = 6{,}2 \pm 0{,}1$. Nous pensons que ce résultat est plus correct que ceux de A. J. Parker [$pK_c = 6{,}9$ [1a] ou $pK_c = 5{,}4$ [1b]] ou de J. H. Krueger [$pK_c = 5{,}4$ [3]] qui n'ont pas tenu

compte de la réaction de l'iode sur le diméthylsulfoxyde et dont les mesures de force électromotrice de piles ont été par suite entachées d'une erreur systématique.

En adoptant la valeur que nous proposons, les coefficients d'activité de transfert de l'eau au diméthylsulfoxyde, obtenus en admettant l'hypothèse extrathermodynamique I_2/I_3^-, sont en accord avec ceux dérivant de l'hypothèse de Strehlow [$\log^{H_2O} \Gamma Ag^{+DMSO} = -7{,}4$ et $-7{,}8$ ([12])].

(*) Séance du 12 mai 1969.
([1a]) R. Alexander, E. C. F. Ko, Y. C. Mac et A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3703.
([1b]) A. J. Parker et R. Alexander, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3313.
([2]) J. Courtot-Coupez, A. Laouénan et M. Le Démézet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1475.
([3]) F. W. Hiller et J. H. Krueger, *Inorg. Chem.*, 5, 1967, p. 528.
([4]) J. H. Krueger, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 132.
([5]) P. Klaeböe, *Acta chem. Scand.*, 18, 1964, p. 27.
([6]) M. C. Giordano, J. C. Bazan et A. J. Arvia, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1209.
([7]) B. Musulin, W. J. Jones et M. J. Bleem, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 239.
([8]) T. Soda et J. Hildebrand, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 4561.
([9]) R. S. Drago, B. Wayland et R. L. Carlson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3125.
([10]) H. E. Zittel et F. J. Miller, *Anal. Chim. Acta*, 37, 1967, p. 141.
([11]) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2273.
([12]) J. Courtot-Coupez, A. Laouénan et M. Le Démézet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).

(Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Brest,
avenue Le Gorgeu, 29 N-*Brest, Finistère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un hétéropolyanion silico-ferri-molybdique* $[SiFeMo_{11}O_{40}H]^{6-}$. Note (*) de Mme **Marylène Petit** et M. **René Massart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures spectrophotométriques montrent l'existence d'un composé silico-ferri-molybdique jaune, à pH 4,5, dans lequel Mo^{VI}, Fe^{III} et Si^{IV} sont dans un rapport 11/1/1/. Les courbes de titrage et l'analyse du sel de potassium indiquent pour l'hétéropolyanion, une formule $[SiFeMo_{11}O_{40}H]^{6-}$.

Le polarogramme sur électrode de platine comporte trois vagues cathodiques de 3, 2 et 2 électrons. Les composés Si Co^{II} 11 Mo, $SiMn^{II}$ 11 Mo (brun) et et $SiNi^{II}$ 11 Mo (jaune) sont relativement instables.

Il semble que l'acalinisation de l'anion silico-12 molybdique $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$, contrairement à celle d'autres bétéropolyanions, ne passe pas par la formation d'un anion de la série 11, mais conduise directement aux constituants (silice et polymolybdates ou molybdate) (1). Cette étude montre l'existence

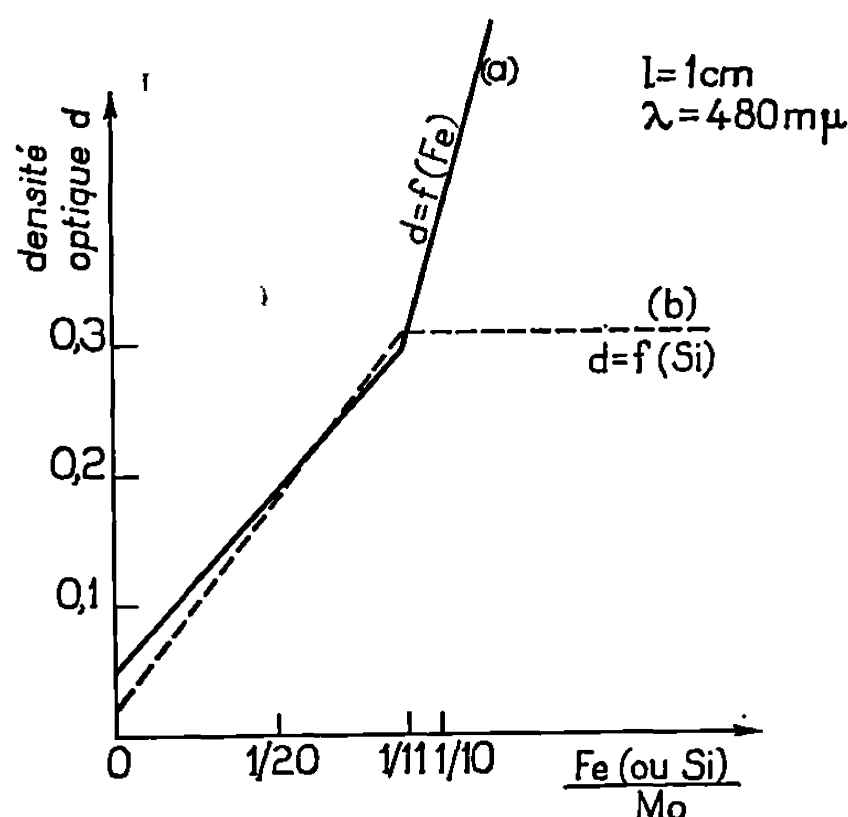


Fig. 1.

d'un composé silico-ferri-11-molybdique (SiFeMo) où l'ion métallique est l'ion ferrique. Des exemples analogues ont été mis en évidence récemment à l'état non réduit [(2), (3)] et à l'état réduit [(4), (5)].

L'acide silicomolybdique se dégrade au-dessus de pH 4; qualitativement, l'existence de l'hétéropolyanion silicoferromolybdique est montrée de la façon suivante : à une solution silicate + molybdate incolore, tamponnée vers pH 4,5 (acide acétique-acétate), on ajoute un sel ferrique; la solution rougit d'abord (complexe fer-acétate), puis elle devient jaune; la même expérience effectuée en l'absence de silicate conduit à une solution incolore [formation de ferrimolybdate (6)]. Les rapports Mo/Fe et Mo/Si dans ce composé ont été déterminés par spectrophotométrie.

En ce qui concerne le premier : des quantités croissantes d'alun ferrique 0,5 M sont ajoutées à 100 ml d'une solution 0,11 M en molybdate, 0,015 M en silicate de sodium, le pH étant fixé à 4,5 à l'aide d'un mélange acide acétique-acétate de sodium 0,5 M; la solution, incolore au début, jaunit progressivement jusqu'à 2 ml de sel ferrique (Mo/Fe = 11) (*fig.* 1, courbe *a*).

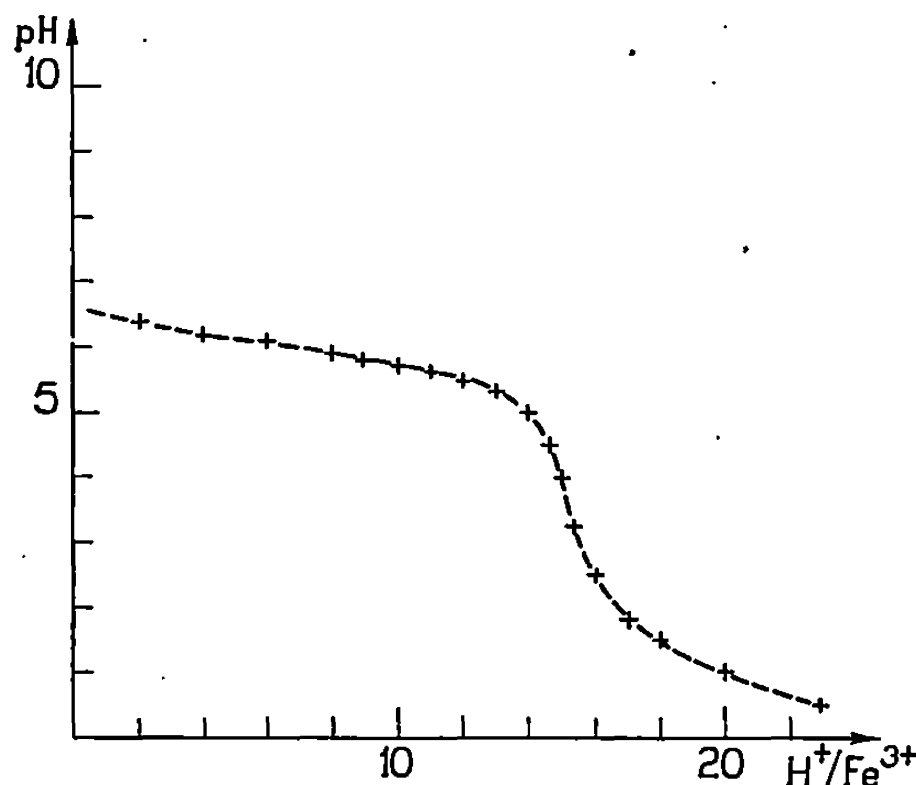
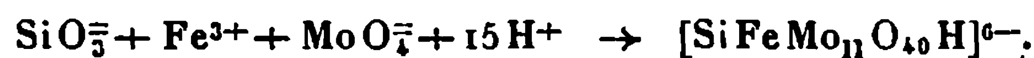


Fig. 2.

Au-delà de 2 ml, la solution rougit par suite de la formation de complexe Fe^{III}-acétate, puis de polycations ferriques et il y a, à la longue précipitation d'hydroxyde-ferrique ou d'acétate basique. Pour déterminer le rapport Mo/Si, une solution 0,11 M en molybdate de sodium et 0,01 M en alum ferrique, est titrée, à pH 4,5, par du silicate de sodium fraîchement préparé : la solution devient jaune, et la densité optique varie linéairement en fonction de la quantité de silicium jusqu'à la valeur 1/11 du rapport Si/Mo (*fig.* 1, courbe *b*); au-delà, la densité optique reste constante.

Il faut noter que, dans les déterminations, l'équilibre est atteint au bout de 24 h, à température ordinaire; il ne peut pas être atteint plus rapidement en chauffant, car dans ce cas les polymérisations (irréversibles) des polycations ferriques et des silicates sont plus rapides que la formation du silicoferrimolybdate.

Un rapport Mo/Fe/Si égal à 11/1/1 étant ainsi trouvé, la valence de l'hétéropolyanion a été déterminée au moyen de sa courbe de titrage potentiométrique de formation; une solution 0,025 M en nitrate ferrique, 0,025 M en silicate de sodium et 0,275 M en molybdate de sodium, de force ionique 1,5 M (NaCl) est titrée par HCl 1 N (*fig.* 2). On observe un point d'équivalence net pour $H^+/Fe = 15$, ce qui suggère la réaction suivante :



$$SiO_3^{=} + Fe^{3+} + MoO_4^{=} + 15H^+ \rightarrow [SiFeMo_{11}O_{40}H]^{6-}.$$

Cette formule a été vérifiée sur le sel de potassium de l'hétéropolyanion, ce sel ne peut être obtenu directement, car la synthèse du silicoferrimolybdate s'accompagne toujours de petites quantités de ferrimolybdate dont le sel de potassium coprécipite avec celui de SiFeMo. On doit déjà séparer le premier anion par précipitation de son sel de tétraméthylammonium peu soluble, alors que celui du ferrimolybdate est soluble; l'hétéro-

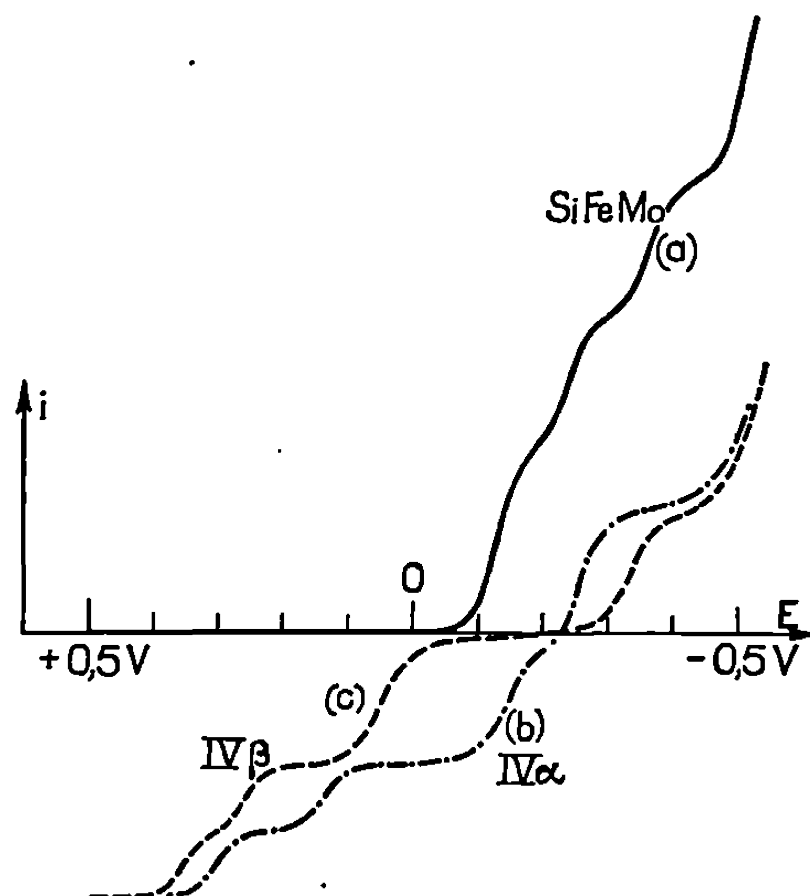


Fig. 3.

polyanion est remis en solution à l'aide du perchlorate de sodium, le perchlorate de tétraméthylammonium étant insoluble. On isole ensuite, d'abord le sel d'ammonium, puis le sel de potassium.

Pour l'analyse, le fer est d'abord séparé sous forme d'hydroxyde ferrique après alcalinisation, puis remis en solution par HCl 5 N et enfin dosé par polarographie en tampon oxalique; le silicium et le molybdène sont dosés sous forme d'acide silicomolybdique suivant une méthode précédemment décrite ([7]); le potassium est déterminé par gravimétrie de son tétraphénylborate. Cette analyse confirme la formule $SiMo_{11}FeO_{40}HK_6/xH_2O$, l'ordre de grandeur de x étant 20.

La courbe de neutralisation de ce sel par la soude indique une décomposition progressive de l'hétéropolyanion et il y a saut de pH pour 16 équivalents OH^- par Fe,



$$[SiMo_{11}FeO_{40}H]^{6-} + 16\,OH^- \rightarrow SiO_2 + 11\,MoO_4^{=} + Fe(OH)_3 + 7\,H_2O.$$

Une caractéristique de l'hétéropolyanion est son polarogramme sur électrode de platine tournante; à pH 4,6, il comporte trois vagues cathodiques de 3, 2 et 2 électrons, dont les potentiels de demi-vague sont respectivement : — 0,13, — 0,24 et — 0,37 V par rapport à l'électrode au calomel

saturée, la décharge des ions H^+ s'effectuant à — 0,5 V (*fig.* 3, courbe *a*); ce polarogramme est très différent de ceux des silicomolybdates α et β, qui d'ailleurs à pH 4,6, n'existent qu'à l'état réduit [8]; ces polarogrammes se composent chacun de quatre vagues de 1, 1, 2 et 2 électrons; les courbes *b* et *c* de la figure 3 représentent les polarogrammes, à pH 4,6, des acides α et β-silico-molybdiques réduits à 4 électrons, IVα et IVβ.

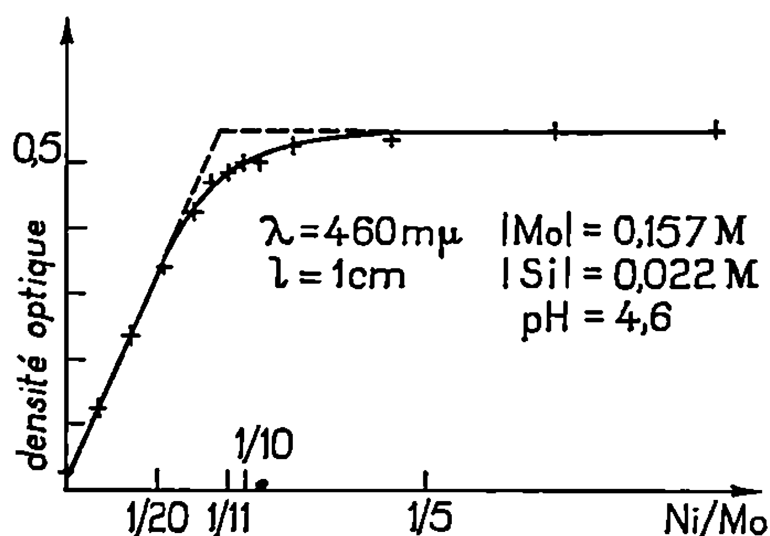


Fig. 4.

L'étude du polarogramme de $SiMo_{11}FeO_{40}H^{6-}$ en fonction du pH a permis de situer son domaine de stabilité entre pH 3,8 et 5,2.

D'autres composés où un ion divalent (Co, Mn, Ni) jouerait le rôle de Fe(III) ont été mis en évidence par titrage spectrophotométrique vers pH 4,6; ceux de cobalt et manganèse sont bruns et celui de nickel est jaune. Ces composés sont moins stables que celui de Fe(III) (*voir fig.* 4, la courbe de formation de celui de nickel); il n'est pas possible d'en effectuer la polarographie, car ils ne résistent ni à la dilution ni à une force ionique élevée. Ils font d'ailleurs l'objet d'une étude particulière.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) SOUCHAY et TCHAKIRIAN, *Ann. Chim.*, 1, 1946, p. 248.
(2) RADOVSKAYA et BARBOVSKII, *Zh. Neorg. Khim.*, 11 (8), 1966, p. 1972.
(3) WEAKLEY et MALIK, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 29 (12), 1967, p. 2935.
(4) ALIKINA, BARBOVSKII, RADOVSKAYA et SHRAVEV, *Zh. Neorg. Khim.*, 13 (7), 1968, p. 1880.
(5) MASSART, FOURNIER et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1805.
(6) BAKER, FORSTER, TAN, SCHOLNICK et MC CUTCHEON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2136.
(7) MASSART, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 507.
(8) MASSART et HERVÉ, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 501.

(*Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences de Paris,*
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $Fe_{2(1-s)}Ti_sCu_{1+s}O_4$. Note (*)
de MM. MICHEL LENGLET et JEAN-CLAUDE TELLIER, présentée par M. Georges Chaudron.

Les études cristallographique et magnétique du système $Fe_{2(1-s)}Ti_sCu_{1+s}O_4$ montrent l'existence d'une solution solide limitée entre le ferrite cuivrique et le composé hypothétique $TiCu_2O_4$ (taux de substitution limite : 10 %). Les composés refroidis lentement présentent la déformation quadratique. Les ions Ti^{4+} se situent en A et B.

Plusieurs études ont été consacrées à la substitution de cations trivalents aux ions Fe^{3+} du ferrite cuivrique : Al^{3+} (1), Cr^{3+} [(1), (2)], Rh^{3+} (3), Ga^{3+} (4). Dans le cadre de l'étude de l'influence des substitutions d'ions trivalents et tétravalents sur la déformation quadratique et les propriétés magnétiques de Fe_2CuO_4, nous avons entrepris l'examen magnétique et structural de la série de composés mixtes de formule générale



$$Fe^{3+}_{2(1-s)}Ti^{4+}_sCu^{2+}_{1+s}O^{2-}_4 \qquad (0 \leq s \leq 0,10).$$

Les produits sont préparés par introduction dans le ferrite cuivrique des mélanges des oxydes TiO_2 et CuO, pris en proportions calculées. Les mélanges de poudre broyés au mortier d'agate sont calcinés à l'air à 800°C sur feuille de platine. La préparation nécessite de nombreux recuits, entrecoupés de broyages fins. L'évolution des produits est suivie entre chaque recuit par un contrôle aux rayons X. La température de préparation adoptée élimine les écarts de composition.

A l'issue du dernier recuit, les produits sont refroidis lentement à la vitesse moyenne de 10°C/h depuis leur température de préparation.

L'analyse radiocristallographique met en évidence la structure quadratique pour les échantillons refroidis lentement correspondant aux valeurs de s comprises entre 0 et 0,10 ($Fe_{1,8}Ti_{0,1}Cu_{1,1}O_4$: $a = 8,20$ Å; $c/a = 1,063$).

Les courbes de la figure 1 présentent les variations des paramètres a et c de la maille quadratique et du rapport c/a en fonction de s.

Les analyses paramétrique et thermomagnétique montrent l'existence d'une solution solide limitée entre Fe_2CuO_4 et le composé hypothétique $TiCu_2O_4$; le taux de substitution limite est 0,10.

Les variations de la température du point de Curie et du moment moléculaire à saturation en fonction de la teneur s en titane sont représentées par les courbes des figures 2 a et 2 b ($Fe_{1,8}Ti_{0,1}Cu_{1,1}O_4$: $\theta_c = 440°C$, $m = 0,74\ \mu_\beta$).

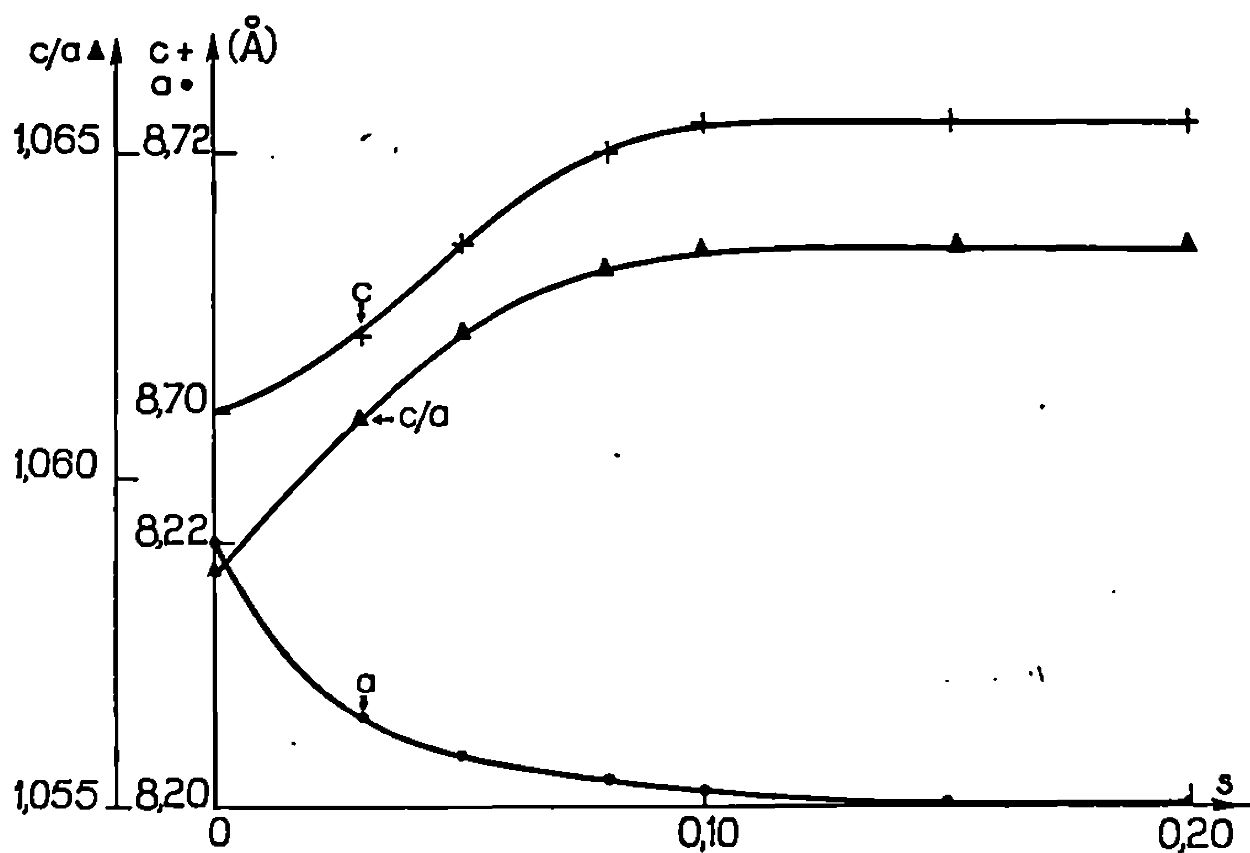


Fig. 1.

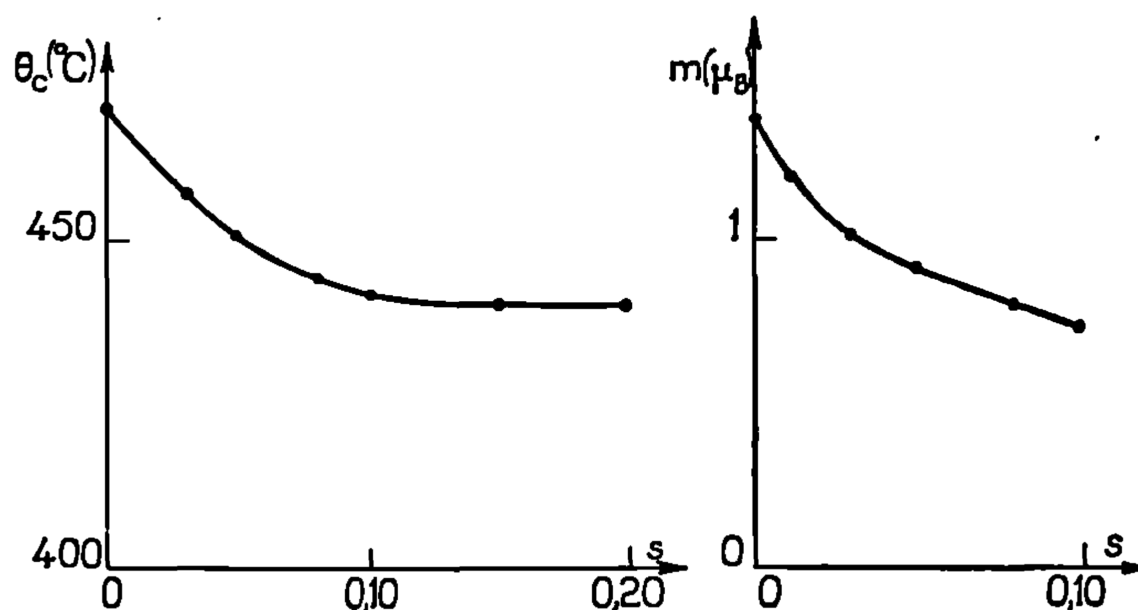


Fig. 2.

La formule développée des spinelles mixtes est



$$Fe^{3+}_{1-x-y'}Ti^{4+}_{x}Cu^{2+}_{y'} \qquad Fe^{3+}_{1-2s+x+y}Ti^{4+}_{s-x}Cu^{2+}_{1+s-y'}O^{2-}_{4}$$

Le moment magnétique moléculaire à saturation s'exprime selon la théorie de Néel ([5]) en fonction de la répartition des ions sur les sites A ou B :

$$m = m_b - m_a = 1 + 10x + 8y - 9s.$$

Les valeurs expérimentales du moment moléculaire des composés substitués indiquent que les ions Ti^{4+} doivent se situer simultanément en A et B. Les ions Ti^{4+} montrent en présence d'ions Cu^{2+} une plus grande affinité pour les sites octaédriques que les ions Ge^{4+} ([6]).

Conclusions. — Le composé $TiCu_2O_4$ n'a pu être isolé à l'état pur; cependant, il peut être stabilisé dans une solution solide limitée avec le ferrite de cuivre (taux de substitution limite $s = 0,10$).

Les ferrites substitués refroidis lentement présentent la structure quadratique. Les ions Ti^{4+} se situent en A et B.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) C. Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.
(2) H. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 35.
(3) G. Blasse, *Thèse*, Leyde, 1964.
(4) M. Lenglet et J. C. Tellier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 525.
(5) L. Néel, *Ann. Phys.*, 5, 1948, p. 147.
(6) J. C. Tellier et M. Lenglet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1593.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle*
et *Laboratoire de Travaux pratiques*
de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Répartition des types cristallins dans la série des iodosulfures et fluorosulfures des éléments des terres rares et d'yttrium.* Note (*) de M. CHRISTIAN DAGRON, et Mlle FRANÇOISE THEVET, présentée par M. Georges Chaudron.

Trois types cristallins ont été mis en évidence avec les iodosulfures des éléments des terres rares : orthorhombique de groupe spatial P*cab* pour LaSI et CeSI α, monoclinique B 2/*m* de CeSI β à SmSI, hexagonal de GdSI à LuSI. Les fluorosulfures se répartissent en deux séries : quadratique type PbClF de LaSF à HoSF α, ErSF α et YSF α, hexagonale de groupe spatial $P6_322$ pour HoSF β, ErSF β, YbSF, LuSF et YSF β. Les dimensions de chaque maille ont été calculées.

Le mode de préparation que nous avons déjà signalé (1) nous a permis d'obtenir des cristaux des différents iodosulfures des éléments des terres rares et d'yttrium. Pour les fluorosulfures, on opère avec plus de facilité en faisant simplement réagir le fluorure sur le sulfure de l'élément correspondant, comme l'avaient déjà réalisé H. Hahn et R. Schmid en 1965 (2) pour LaSF, CeSF et EuSF. Les sels sont fortement comprimés en proportions stœchiométriques et la pastille obtenue est chauffée sous vide dans un creuset de graphite contenu dans une ampoule scellée en silice. Les auteurs précédents effectuaient leurs préparations entre 400 et 500°C. Pour le lanthane, nous avons nous-mêmes constaté qu'à 480°C la réaction avait lieu, mais la combinaison est assez lente et incomplète au bout de deux semaines. La réactivité décroît d'ailleurs lorsqu'on évolue dans la série des lanthanides et devient pratiquement nulle au-dessous de 900°C avec l'holmium par exemple.

Aussi, vu la bonne stabilité thermique de ces composés, il est plus pratique de dépasser 1000°C et même d'atteindre 1200°C. Avec les éléments situés après le gadolinium, la masse entre alors en fusion et la réaction est très rapide. Par trempage, on obtient des cristaux très bien développés, utilisables pour une étude cristallographique.

Tous ces fluorosulfures sont stables à l'air et ne semblent pas altérés d'une manière notable par l'humidité atmosphérique.

LaSI et CeSI sont orthorhombiques, comme nous l'avions déjà précisé (3). L'étude cristallographique complète a été réalisée depuis sur un monocristal de CeSI (4). C'est toujours ce type cristallin que l'on rencontre avec CeSI au-dessous de 500°C.

Si l'on opère au sein d'un bain de CeI_3 fondu à une température supérieure à 800°C, il apparaît progressivement d'autres cristaux de même formule chimique, mais à aspect nettement lamellaire. Cette forme de haute température de CeSI se retrouve comme phase unique avec PrSI, NdSI, SmSI. Un monocristal de ce dernier sel a permis d'en définir la structure (5).

Avec les éléments s'étendant du gadolinium au lutétium et avec l'yttrium, on obtient encore une famille de produits à caractère lamellaire fortement marqué. L'étude d'un monocristal de YbSI a montré pour cette série de composés une symétrie hexagonale.

Tous les diffractogrammes de rayons X de nos iodosulfures ont ainsi pu voir leurs raies indicées et le tableau I résume les dimensions des mailles cristallines et celles des densités que l'on peut en déduire par le calcul.

TABLEAU I.

	Couleur.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	γ°.	d (g/cm³).
	Orthorhombique.	*Groupe spatial* P*cab*.		Z = 8.		
LaSI	Vert amande	7,38	14,57	7,10		5,18
CeSI (α)..	Jaune vif	7,33	14,35	7,05		5,36
	Monoclinique.	*Groupe spatial* B 2/*m*.		Z = 4.		
CeSI (β)...	Jaune vif	8,13	11,27	4,66	76	4,80
PrSI	Vert clair	8,07	11,24	4,63	76	4,88
NdSI	Gris bleu	8,02	11,23	4,60	76	5,01
SmSI	Jaune vif	7,90	11,22	4,54	76	5,27
	Hexagonal.	*Groupe spatial* ?.		Z = 4.		
GdSI	Blanchâtre	10,73		4,24		4,98
YSI......	Blanchâtre	10,64		4,16		4,03
DySI	Blanchâtre	10,64		4,16		5,23
ErSI	Rose	10,61		4,13		5,39
YbSI	Orange	10,55		4,09		5,60
LuSI	Blanchâtre	10,53		4,05		5,70

TABLEAU II.

	Couleur.	a (Å).	c (Å).	d (g/cm³).
	Quadratique.	*Type* PbClF.	Z = 2.	
LaSF	Gris jaune	4,04	6,97	5,54
CeSF	Rouge brique	4,01	6,95	5,67
PrSF	Jaune	3,96	6,92	5,90
NdSF	Jaunâtre	3,93	6,91	6,06
SmSF	Jaune brun	3,87	6,88	6,49
GdSF	Brun	3,83	6,85	6,85
TbSF	Vert	3,81	6,84	7,04
YSF (α).........	Blanc crème	3,77	6,80	4,79
DySF	Brun jaune	3,78	6,82	7,31
HoSF (α)........	Jaune ocracé	3,76	6,79	7,45
ErSF (α)........	Rose	3,74	6,78	7,63
	Hexagonal.	*Groupe spatial* P $6_3$22.	Z = 4.	
YSF (β).........	Blanc crème	4,05	16,51	3,97
HoSF (β)........	Jaune ocracé	4,04	16,50	6,16
ErSF (β)........	Rose	4,03	16,45	6,28
YbSF	Jaune verdâtre	3,99	16,39	6,58
LuSF	Grisâtre	3,97	16,37	6,73

Le type PbClF signalé par H. Hahn et Schmid pour LaSF, CeSF et EuSF nous a permis d'indicer les raies des diffractogrammes de rayons X de nos fluorosulfures et de constater que cette série quadratique s'étend de LaSF à ErSF et existe aussi pour YSF.

Mais pour YSF, HoSF et ErSF, cette forme cristalline ne peut être obtenue que par des recuits prolongés entre 900 et 1000°C. Le refroidissement rapide par trempage de produits préalablement fondus à 1200°C conduit à une autre forme cristalline, hexagonale, de haute température, que nous avons retrouvée comme phase unique avec YbSF et LuSF. Un monocristal de YSF a permis de déterminer le groupe spatial de cette forme hexagonale dont la structure cristalline est actuellement à l'étude [6].

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) C. DAGRON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1422.
(2) H. HAHN et R. SCHMID, *Naturwiss.* 16, 1965, p. 475.
(3) C. DAGRON, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1575.

Les études cristallographiques ont été effectuées au Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Paris par :
(4) M. J. ÉTIENNE.
(5) Mlle N. SAVIGNY.
(6) Mlle N. SPILLER.

(Laboratoire de Chimie minérale, associé au C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire 75-Paris, 6e).

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence et étude de deux nouveaux niobates doubles de potassium et d'ammonium.* Note (*) de M. **Bernard Spinner**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la double décomposition des niobates de potassium par le chlorure d'ammonium a permis d'isoler deux niobates mixtes de potassium et d'ammonium. On confirme par une étude en solution que l'un est un sel de potassium et d'ammonium de l'anion $HNb_6O_{19}^{7-}$, soit $K_5(NH_4)_2HNb_6O_{19}$, 9 H_2O, orthorhombique; l'autre est un sel double mixte correspondant aux deux anions $HNb_6O_{19}^{7-}$ et $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$, soit $K_{10}(NH_4)_3H_3(Nb_6O_{19})_2$, 21 H_2O, monoclinique; leurs groupes spatiaux ont été déterminés.

C'est par double décomposition du niobate de potassium $K_7HNb_6O_{19}$, 12 H_2O par le chlorure d'ammonium en présence d'un excès d'ammoniaque que nous avons préparé et étudié les niobates d'ammonium : $(NH_4)_7HNb_6O_{19}$, H_2O et $(NH_4)_6H_2Nb_6O_{19}$, $n H_2O$ où $n = 5, 8, 11$ [(1), (2)]. D'autres niobates de potassium ont été préparés par Guerchais et Rohmer [(3), (4)] : $K_8Nb_6O_{19}$, 16 H_2O et $K_6H_2Nb_6O_{19}$, 11 H_2O, ou par nous (5) : $K_{15}H(Nb_6O_{19})$, 24 H_2O et $K_9H_3Nb_{12}O_{36}$, 28 H_2O. L'étude des solutions aqueuses de ces sels (5) a montré la présence de deux séries d'isopolyanions dans le domaine de pH s'étendant de 13 à 7. Nous avons suivi la réaction de double décomposition à partir des différents niobates ou de solutions niobiques potassiques de composition variable avec les sels d'ammonium. Il était intéressant de voir si les sels de potassium et d'ammonium correspondent aux rapports base/acide déjà mis en évidence (5).

Préparations et dosages. — *Un premier niobate* (*sel A*) a été obtenu à partir d'une solution d'hexaniobate $K_7HNb_6O_{19}$, 12 H_2O, (0,1 N en Nb) additionnée à une solution à 15 % d'ammoniaque concentré ($d = 0{,}92$, « R. P. » pour analyses). On y ajoute à froid une solution normale de chlorure d'ammonium. Les cristaux, formés lentement, sont lavés rapidement à l'alcool et à l'éther.

Les rapports moléculaires expérimentaux

$$R_1 = \frac{K_2O}{Nb_2O_5}, \qquad R_2 = \frac{(NH_4)_2O}{Nb_2O_5}, \qquad R_3 = \frac{H_2O}{Nb_2O_5}$$

sont :

$$R_1 = 0{,}84 \pm 0{,}02; \qquad R_2 = 0{,}34 \pm 0{,}02; \qquad R_3 = 3{,}05 \pm 0{,}04.$$

La somme $R_1 + R_2 = 1{,}18$ est proche de 7/6, rapport R = alcalin/oxyde métallique du niobate $K_7HNb_6O_{19}$, 12 H_2O, c'est-à-dire rapport déjà mis en évidence précédemment (5).

Un deuxième niobate (*sel B*) a été préparé d'une manière analogue, mais à partir d'une solution d'hexaniobate $K_6H_2Nb_6O_{19}$, 11 H_2O (0,1 N en Nb)

additionnée à une solution à 30 % environ d'ammoniaque concentré. Un dépôt, amorphe aux rayons X, se forme. L'addition de chlorure d'ammonium (solution 2 N) à la solution surnageante fait précipiter des cristaux sous forme de belles aiguilles après 2 ou 3 jours, à froid.

Les rapports moléculaires expérimentaux sont :

$$R_1 = 0,845 \pm 0,02; \quad R_2 = 0,26 \pm 0,02; \quad R_3 = 3,58 \pm 0,04.$$

La somme $R_1 + R_2 = 1,105$ est voisine de 13/12. Aucun niobate alcalin de rapport moléculaire alcalin/oxyde métallique égal à 13/12 n'a été isolé. Rappelons toutefois que nous avons isolé un niobate de potassium présentant un rapport R égal à 15/12 (5).

Étude en solution aqueuse. — Nous avons tracé, en tenant compte de la cinétique comme dans le cas de l'hydrolyse des niobates de potassium [(5), p. 844], les courbes de neutralisation de ces deux niobates aux dilutions V = 600, 900, 1200 et 2 400.

Les réseaux de courbes sont semblables à celui du niobate $K_8Nb_6O_{19}$, $16H_2O$ (R = 1,33), tout se passant comme si l'on partait des abscisses 0,16 H^+/Nb pour le sel A et 0,25 H^+/Nb pour le sel B. C'est dire que les réseaux sont semblables, d'une part (pour le sel A) à celui du niobate $K_7HNb_6O_{19}$, $12H_2O$ (R = 1,16), d'autre part (pour le sel B), à celui d'une solution équivalente à R = 1,08.

La mise en solution des sels mixtes A et B (aux pH respectifs : 10,76 et 10,65 à la dilution V = 600) forme les mêmes isopolyanions que dans le cas des niobates de potassium : $H_iNb_6O_{19}^{(8-i)-}$; en effet, les valeurs expérimentales de Z, représentant le nombre moyen de coordinats fixés au centre coordinateur [(6), (7)] se placent toutes sur une même courbe en fonction du pH, courbe qui coïncide avec celle calculée théoriquement dans le cas d'une condensation 6.

Le sel A dérive donc du niobate $K_7HNb_6O_{19}$, $12H_2O$; sa formule est $K_5(NH_4)_2HNb_6O_{19}$, $9H_2O$.

Le sel B dérive de l'association des niobates $K_7HNb_6O_{19}$, $12H_2O$ et $K_6H_2Nb_6O_{19}$, $11H_2O$ — le potassium étant partiellement remplacé par de l'ammonium — de la même manière que le niobate $K_{15}HNb_{12}O_{38}$, $24H_2O$ est un sel double des niobates $K_8Nb_6O_{19}$, $16H_2O$ et $K_7HNb_6O_{19}$, $12H_2O$, comme nous l'avons montré; sa formule est $K_{10}(NH_4)_3H_3(Nb_6O_{19})_2$, $21H_2O$.

Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle ont permis de conclure à l'existence des hydrates $K_6(NH_4)_2HNb_6O_{19}$, $4H_2O$, stable à 125°C et $K_{10}(NH_4)_3H_3(Nb_6O_{19})$, $14H_2O$ stable à 150°.

A 420°C, l'analyse du sel A nous a montré qu'il ne contenait plus d'ammonium ni d'eau; il diffracte les rayons X en formant un autre spectre que celui, caractéristique, de $KNbO_3$. La valeur expérimentale de R = 0,84, proche de 0,83, nous permet de conclure que nous sommes en présence du niobate $K_5H_3Nb_6O_{19}$ anhydre dont nous avons déjà identifié l'ion $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ en solution (5).

TABLEAU.

$K_5(NH_4)_2HNb_6O_{19}, 9H_2O$.

$\sin^2\theta_{mes.}$	$\sin^2\theta_{calc.}$	*h*	*k*	*l*.
0,010 8	0,010 7	1	1	0
0,014 7	0,014 7	1	1	1
0,015 2	0,015 1	0	0	2
0,019 1	0,019 0	2	0	0
0,026 3	0,026 1	1	1	2
0,034 2	0,034 3	2	0	2
	0,034 1	0	0	3
0,039 6	0,039 4	0	2	2
0,043 7	0,043 6	2	2	0
0,045 0	0,045 1	1	1	3
0,047 4	0,047 3	2	2	1
0,052 6	0,052 9	3	1	1
0,059 0	0,058 7	2	2	2
	0,059 1	1	3	0
0,060 4	0,060 6	0	0	4
0,063 2	0,063 4	3	1	2
0,064 5	0,064 7	1	3	1
0,071 6	0,071 6	1	1	4
0,075 0	0,075 2	1	3	2
0,077 3	0,076 8	4	0	0
	0,077 5	2	2	3
0,079 9	0,079 7	2	0	4
0,083 2	0,083 3	3	1	3
0,085 4	0,085 2	0	2	4
0,091 9	0,092 1	4	0	2
0,097 9	0,097 4	3	3	0
	0,098 2	0	4	0
0,102 1	0,101 4	4	2	0
	0,102 3	3	3	1
0,104 1	0,104 0	2	2	4
0,110 2	0,110 4	3	1	4
0,113 5	0,113 3	2	4	0
0,120 5	0,120 6	1	3	4
		2	4	1
0,125 5	0,125 2	4	2	2
	0,126 2	5	1	0
0,131 6	0,132 2	2	4	2
		3	3	3
	0,131 0	5	1	1

$K_{10}(NH_4)_2H_3(Nb_6O_{19})_2, 21H_2O$.

$\sin^2\theta_{mes.}$	$\sin^2\theta_{calc.}$	*h*	*k*	*l*.
0,008 2	0,008 3	1	1	0
0,010 6	0,010 6	0	1	1
0,013 2	0,013 3	1	1	$\bar{1}$
0,013 5	0,013 6	2	0	0
0,019 6	0,019 5	0	2	0
0,022 9	0,022 9	1	2	0
	0,023 0	0	0	2
0,025 4	0,025 3	0	2	1
	0,025 6	2	1	1
0,027 8	0,028 0	1	2	$\bar{1}$
	0,027 9	0	1	2
	0,027 8	1	0	2
0,029 2	0,029 4	1	2	1
0,030 8	0,030 8	3	0	0
0,032 5	0,032 7	1	1	2
0,039 5	0,039 4	3	1	$\bar{1}$
0,040 7	0,040 5	2	2	1
0,042 8	0,042 6	0	2	2
0,044 2	0,044 3	2	1	2
0,046 0	0,045 8	1	1	$\bar{2}$
0,047 0	0,047 1	1	3	0
0,050 1	0,049 9	0	3	1
	0,050 4	3	2	0
0,052 7	0,052 6	1	3	$\bar{1}$
0,058 1	0,058 4	2	2	2
	0,058 0	$\bar{3}$	2	2
	0,057 9	3	2	0
0,059 1	0,059 0	1	0	3
0,062 3	0,062 2	2	3	$\bar{1}$
		1	1	3
0,067 0	0,066 8	0	3	2
0,069 1	0,069 2	1	3	$\bar{2}$
0,070 3	0,070 6	1	3	2
	0,070 1	2	1	$\bar{3}$
0,071 9	0,071 6	2	2	3
	0,072 1	1	5	$\bar{1}$
0,074 7	0,074 7	3	3	0
0,078 6	0,078 5	0	4	0
0,084 1	0,083 9	0	4	1

DIFFRACTION X. — Nous avons déterminé les groupes spatiaux de ces deux sels en indexant leurs diagrammes de diffraction X ainsi que leurs paramètres affinés par la méthode des moindres carrés.

Le niobate $K_5(NH_4)_2HNb_6O_{19}, 9H_2O$ cristallise dans le système orthorhombique; ses paramètres sont :

$$a = 11,14\,\text{Å} \pm 0,02; \quad b = 9,87\,\text{Å} \pm 0,02; \quad c = 12,51\,\text{Å} \pm 0,02.$$

Les groupes spatiaux possibles sont C *mm*, C 222, C *mm*2.

Le niobate $K_{10}(NH_4)_3H_3(Nb_6O_{19})_2$, $21H_2O$ cristallise dans le système monoclinique; ses paramètres sont :

$a = 13{,}22\,\text{Å} \pm 0{,}02$; $b = 11{,}02\,\text{Å} \pm 0{,}02$; $c = 10{,}19\,\text{Å} \pm 0{,}02$; $\beta = 99°10' \pm 20'$.

Son groupe spatial est $P\,2_1/c$.

(*) Séance du 10 février 1969.

(1) J. E. GUERCHAIS et B. SPINNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1965, p. 58.
(2) J. E. GUERCHAIS et B. SPINNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1122.
(3) J. E. GUERCHAIS et R. ROHMER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1961, p. 317.
(4) J. E. GUERCHAIS et R. ROHMER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1961, p. 324.
(5) B. SPINNER, *Rev. Chim. min,*. 5, 1968, p. 839.
(6) L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 299.
(7) L. G. SILLEN et T. S. LEE, *Chemical Equilibrum in analytical chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1959, p. 290.

(*Laboratoire de Chimie minérale et structurale associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin* et *Département de Chimie, 2, rue M.-Didouche, Alger, Algérie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention d'oxydes mixtes divisés par décomposition de précurseurs amorphes (sels organiques amorphes).* Note (*) de MM. **Philippe Courty** et **Bernard Delmon**, transmise par M. Louis Néel.

Il est possible de préparer des sels solides amorphes des acides lactique, glycolique, malique ou tartrique, associant deux ou plusieurs métaux. Par décomposition thermique de ces sels, on peut obtenir de très nombreux oxydes mixtes ou en solution solide, sous une forme très divisée (100 à 6 000 Å), de surface spécifique élevée (plus de 50 $m^2.g^{-1}$).

On a fait mention, dans une Note précédente ([1]), d'une méthode originale pour préparer des oxydes mixtes ou en solution solide sous forme divisée. Cette méthode ([2]) fait appel à la décomposition thermique de précurseurs amorphes préparés à partir de solutions contenant de l'acide citrique et les sels des métaux à associer.

Cette méthode permet l'association d'un nombre indifférent de métaux quelconques en n'importe quelle proportion. Elle présente donc un avantage considérable sur les méthodes récemment décrites [([3]), ([4]), ([5])] qui font appel à des précurseurs cristallisés. En effet, ceux-ci, contrairement aux précurseurs amorphes, ne permettent que dans certains cas particuliers l'association de métaux de valences différentes et ce, dans une proportion fixée par une stœchiométrie rigide.

Notre méthode a été étendue ([2]) à l'emploi d'acides organiques autres que l'acide citrique, mais possédant cependant, comme ce dernier, une ou plusieurs fonctions acides associées à une ou plusieurs fonctions alcool. Ces acides conduisent également à des précurseurs amorphes. C'est le cas, en particulier, des acides glycolique, lactique, malique et tartrique, employés seuls ou en mélange.

Les précurseurs amorphes s'obtiennent par évaporation rapide d'une solution aqueuse de l'acide organique contenant les sels métalliques, en proportion convenable, additionnée éventuellement d'ammoniaque. La quantité d'acide utilisée correspond sensiblement à une valence-gramme d'acide par valence-gramme de l'ensemble des métaux engagés.

L'évaporation peut s'effectuer en deux temps.

Dans un premier temps, on concentre la solution, dans un évaporateur rotatif, sous vide, à une température de 80 à 100°C. Au cours de cette déshydratation se produit généralement un dégagement important de vapeurs nitreuses; l'ion nitrate ne paraît donc pas jouer un rôle dans la formation du précurseur. Ce dernier pourrait donc être obtenu en engageant directement les espèces métalliques sous forme de sels des acides organiques complexants utilisés. Cette méthode cependant est difficilement applicable du point de vue pratique. La déshydratation conduit à un sirop visqueux ou même à une laque.

TABLEAU.

Oxyde mixte. Formule ou proportions élém. métal.	Acide (*).	Déc. T°C.	Structure.	Diamètre (Å).	Surf. spéc. ($m^2.g^{-1}$).
$NiFe_2O_4$	G	520	Spinelle	2 000-6 000	–
$CoFe_2O_4$	G	600	»	200-1 000	16,5
Fe = 0,70 at. ; Mn = 0,17 » ; Zn = 0,13 »	M	520	»	100-300	58,7
$BaFe_{12}O_{19}$	M	700	Magnétoplombite	–	8,4
$YCrO_4$	T	600	Hexagonale ([6])	<500	41,3
$YCrO_3$	T	900	Pérovskite	500-2 000	–
$Y_3Al_5O_{12}$	L	900	Grenat	<500	35
0,2 MoO_3 mol ; 0,8 V_2O_5 »	M	600	sol. sol. MoO_3 dans V_2O_5	1 000-3 000	–

(*) G, acide glycolique; L, acide lactique; M, acide malique; T, acide tartrique.

Le produit obtenu est alors desséché dans une étuve à vide à 80°C. Il se transforme en un verre dur et cassant ou en une mousse légère dont les alvéoles sont limités par les fines écailles d'une substance vitreuse. L'étude par diffraction X indique que cette substance est absolument amorphe. Comme dans le cas des précurseurs obtenus à l'aide de l'acide citrique, il y a lieu de penser que ceux-ci ont une structure analogue à celle des verres.

La décomposition thermique à des températures souvent voisines de 600°C permet d'obtenir des oxydes mixtes purs ou des solutions solides homogènes sous forme très divisée. Divers oxydes typiques obtenus par cette méthode ont été énumérés dans le tableau, en même temps que leurs principales caractéristiques.

Ainsi, en utilisant suivant les cas l'un ou l'autre acide organique, il est possible de préparer pratiquement n'importe quel oxyde mixte ou en solution solide, dopé éventuellement. Plus de 50 oxydes différents avaient été préparés en 1967. Nous disposons maintenant de plus de cent exemples.

(*) Séance du 5 Mai 1969.

(1) C. MARCILLY et B. DELMON, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1795.
(2) Demandes de Brevet français déposées le 14 juin 1967 (P. V. n° 110.438) et le 2 juillet 1968 (P. V. n° 157.487).
(3) J. PÂRIS et R. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1138-1141.
(4) Y. SAIKALI et J. M. PÂRIS, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1041.
(5) G. PÂRIS, G. SZABO et R. A. PÂRIS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 554.
(6) H. SCHWARZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 322, 1963, p. 137-144.

(*Institut Français du Pétrole,*
Centre d'Études nucléaires,
CEDEX n° 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* MF_2-TiF_3 (M = Ca, Sr, Ba). Note (*) de

MM. **Jean Ravez, Marc Vassiliadis** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes CaF_2-TiF_3, SrF_2-TiF_3 et BaF_2-TiF_3 a permis de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles, dont les caractères cristallographiques ont été précisés : $CaTiF_5$ et $SrTiF_5$ monocliniques, $Sr_3(TiF_6)_2$, $BaTiF_5$ et $Ba_3(TiF_6)_2$ quadratiques et isotypes.

L'étude des systèmes MF_2-FeF_3 (M = Ca, Sr, Ba) avait permis de mettre en évidence cinq phases nouvelles : $CaFeF_5$, $SrFeF_5$, $Sr_3(FeF_6)_2$, $BaFeF_5$ et $Ba_3(FeF_6)_2$ [1]. Nous l'avons étendue en remplaçant le fer + III par le titane + III.

Les réactions de préparation sont effectuées à 600°C en tube scellé d'or. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits suivis de trempes à des températures comprises entre 400 et 1000°C. La totalité des systèmes a été explorée.

1. Le système CaF_2-TiF_3. — Une étude radiocristallographique du système CaF_2-TiF_3 a permis de mettre en évidence une nouvelle phase : $CaTiF_5$. La température de fusion a été déterminée par A. T. D. : $F_{CaTiF_5} = 890 \pm 20$°C. Le spectre Debye-Scherrer de $CaTiF_5$ a pu être indexé dans le système monoclinique par isotypie avec $CaCrF_5$ avec les paramètres : $a = 7{,}70 \pm 0{,}01$ Å; $b = 6{,}577 \pm 0{,}007$ Å; $c = 9{,}10 \pm 0{,}01$ Å; $\beta = 115{,}75 \pm 0{,}15°$ [2].

Les règles d'existence ($h\,0\,l$, $l = 2\,n$; $0\,k\,0$, $k = 2\,n$) sont identiques à celles de $CaCrF_5$, elles impliquent le groupe spatial $P\,2_1/c$, C_{2h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 2{,}94 \pm 0{,}03$) impose quatre motifs $CaTiF_5$ par maille $d_{calc} = 2{,}932$).

2. Le système SrF_2-TiF_3. — Deux nouvelles phases ont été mises en évidence : $SrTiF_5$ et $Sr_3(TiF_6)_2$.

A. *La phase* $SrTiF_5$. — Cette phase fond à 719 ± 10°C. Le spectre Debye-Scherrer a été indexé par isotypie avec $SrFeF_5$ dans le système monoclinique avec les paramètres : $a = 14{,}787 \pm 0{,}008$ Å; $b = 7{,}280 \pm 0{,}006$ Å; $c = 7{,}099 \pm 0{,}006$ Å; $\beta = 96{,}56 \pm 0{,}25°$ [1].

Les règles d'existence ($h0l$, $l = 2\,n$; $0k0$, $k = 2\,n$) entraînent le groupe spatial $P\,2_1/c$, C_{2h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 4{,}01 \pm 0{,}04$) impose huit motifs $SrTiF_5$ par maille ($d_{calc} = 4{,}034$).

B. *La phase* $Sr_3(TiF_6)_2$. — Cette phase fond à 735 ± 15°C. Le spectre Debye-Scherrer a été indexé par isotypie avec $Sr_3(FeF_6)_2$ dans le système quadratique avec les paramètres : $a = 14{,}42 \pm 0{,}01$ Å; $c = 7{,}325 \pm 0{,}004$ Å [1].

La règle d'existence (*hkl*, $h+k+l=2n$) implique l'un des trois groupes spatiaux : $I4$, C_4^5; $I\bar{4}$, S_4^2 ou $I4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp}=3{,}80\pm0{,}04$) entraîne six motifs $Sr_3(TiF_6)_2$ par maille ($d_{calc}=3{,}849$).

3. Le système BaF_2-TiF_3. — Deux phases nouvelles ont été isolées : $BaTiF_5$ et $Ba_3(TiF_6)_2$.

A. *La phase* $BaTiF_5$. — Cette phase fond à 890 ± 10°C. Le spectre X a été indexé par isotypie avec $BaFeF_5$, dont la structure a été déterminée récemment par R. von der Mühll, J. Galy et S. Andersson, dans le système quadratique avec les paramètres : $a=15{,}02\pm0{,}01$ Å; $c=7{,}640\pm0{,}006$ Å.

La règle d'existence (*hkl*, $h+k+l=2n$) implique l'un des trois groupes spatiaux : $I4$, C_4^5; $I\bar{4}$, S_4^2 ou $I4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp}=4{,}29\pm0{,}04$) impose 16 motifs $BaTiF_5$ par maille ($d_{calc}=4{,}322$).

B. *La phase* $Ba_3(TiF_6)_2$. — Cette phase fond à 844 ± 12°C. Le spectre Debye-Scherrer a été indexé par isotypie avec $Ba_3(FeF_6)_2$ et $BaTiF_5$ dans le système quadratique avec les paramètres : $a=14{,}88\pm0{,}01$ Å; $c=7{,}650\pm0{,}003$ Å (1).

La règle d'existence ($h+k+l=2n$) entraîne l'un des trois groupes spatiaux : $I4$, C_4^5; $I\bar{4}$, S_4^2 ou $I4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp}=4{,}34\pm0{,}04$) impose six motifs $Ba_3(TiF_6)_2$ par maille ($d_{calc}=4{,}330$).

Bien que $BaTiF_5$ et $Ba_3(TiF_6)_2$ soient donc isotypes, aucune solution solide n'a pu être obtenue entre les deux phases. Ce fait avait déjà été observé pour $BaFeF_5$ et de $Ba_3(FeF_6)_2$. L'étude structurale en cours permettra d'expliquer la corrélation entre les mailles élémentaires des phases $BaTiF_5$ et $Ba_3(TiF_6)_2$, isotypes mais de stœchiométrie différente.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1967, p. 1325.

(2) D. Dumora et J. Ravez, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1246.

(3) R. von der Mühll, J. Galy et S. Andersson, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 569.

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S.,* 351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du* N-*bromosuccinimide sur le triméthylsilyl*-1 *phényl*-3 *propène*-2. Note (*) de Mme **Ginette Doucet-Baudry**, présentée par M. Georges Champetier.

Application de la réaction de Wohl-Ziegler à la bromation d'un silane à chaîne éthylénique.

L'action du brome sur le triméthylsilyl-1 diphényl-1.3 propène-2,



$$(CH_3)_3Si-CH(C_6H_5)-CH{=}CH-C_6H_5$$

donne un produit bromé, F 223-225° (déc.), ne renfermant plus de silicium et non encore identifié avec certitude. Les microanalyses effectuées sur le produit brut et sur différentes fractions obtenues par cristallisation dans l'alcool ou le benzène semblent indiquer qu'il s'agit d'un mélange de produits bromés.

La coupure par le brome de la liaison silicium-carbone a déjà été signalée par plusieurs auteurs. Sommer et coll. ([1]) obtiennent du bromure d'allyle, du tribromo-1.2.3 propane et du triméthylbromosilane par action du brome sur l'allyltriméthylsilane.

Dans un autre travail ([2]), ce même auteur a observé une réaction semblable avec le β-styryltriméthylsilane : il a isolé le β-bromostyrolène et le triméthylbromosilane. Par contre, la réaction du brome avec le vinyltriméthylsilane ne conduit pas à une réaction de rupture de la liaison silicium-carbone puisque l'auteur a obtenu l'α, β-dibromoéthyltriméthylsilane avec un rendement de 89 %.

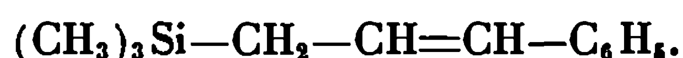
Les réactions de coupure par le brome de la liaison silicium-carbone semblant assez fréquentes, nous avons pensé utiliser comme agent de bromation le N-bromosuccinimide en nous inspirant de notre précédent travail ([3]) sur le diphényl-1.3 propène :



$$C_6H_5-CH{=}CH-CH_2-C_6H_5$$

qui nous avait fourni le dibromo-1.2 diphényl-1.3 propane par suite d'une réaction d'addition.

Parmi les silanes à chaîne éthylénique que nous avons essayés, un seul jusqu'à présent a donné un dérivé bromé : il s'agit du triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 :



$$(CH_3)_3Si-CH_2-CH{=}CH-C_6H_5.$$

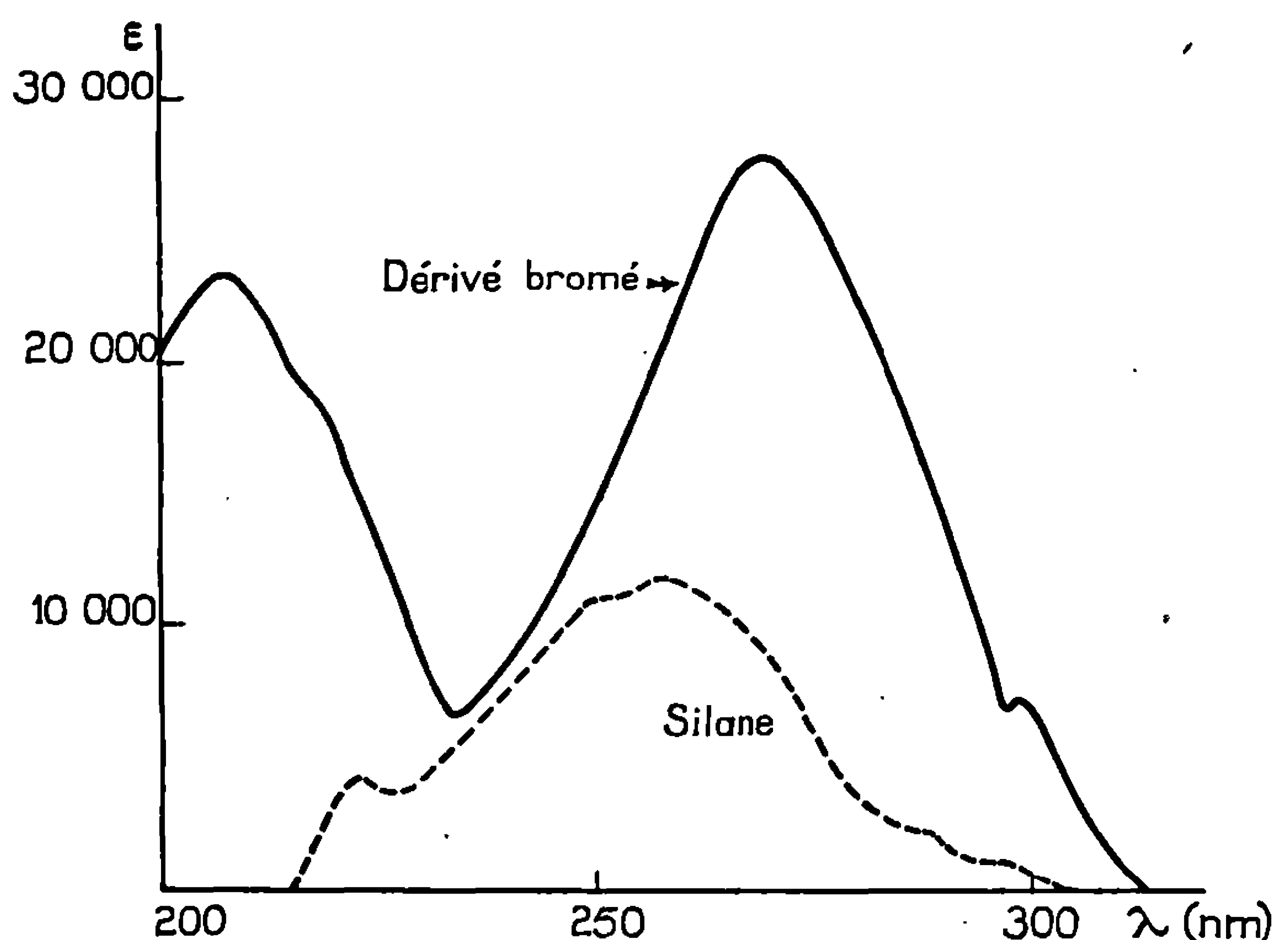
Nous avons observé, en suivant le mode opératoire habituel, non pas une addition à la double liaison mais une substitution sur le

groupement méthylénique voisin conformément à la réaction de Wohl-Ziegler :

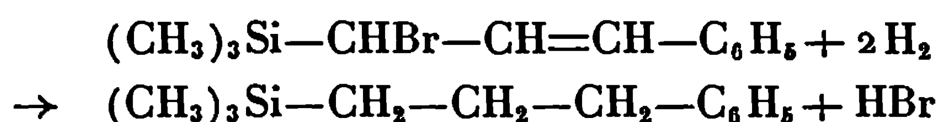


$$(CH_3)_3Si{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C_6H_5 \xrightarrow{NBS} (CH_3)_3Si{-}CHBr{-}CH{=}CH{-}C_6H_5.$$

L'analyse élémentaire est en accord avec cette formule. Pour identifier le dérivé bromé avec plus de certitude, nous avons procédé à la semi-microhydrogénation à pression et température ordinaires, en présence du catalyseur de Baker (Pd/C à 5 %) dans l'acide acétique glacial. Deux moles



d'hydrogène doivent être absorbées par mole de produit : saturation de la double liaison et hydrogénolyse de l'atome de brome selon le schéma



$$(CH_3)_3Si{-}CHBr{-}CH{=}CH{-}C_6H_5 + 2\,H_2$$
$$\rightarrow (CH_3)_3Si{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5 + HBr$$

Or le dosage du brome à l'état d'anion bromure après l'opération nous a montré que l'hydrogénolyse n'était pas tout à fait complète. Pour pouvoir déterminer le nombre de doubles liaisons, nous avons calculé le volume d'hydrogène qui a servi à faire passer le brome à l'état d'anion bromure et nous l'avons déduit du volume total absorbé.

Mode opératoire. — On chauffe pendant 10 h un mélange de 9,5 g (0,05 mole) de silane éthylénique et de 10,9 g (0,06 mole) de N-bromosuccinimide dans 60 cm³ de tétrachlorure de carbone. Il est facile de suivre la progression de la réaction car, au début de l'opération, le N-bromosuccinimide se trouve au fond du ballon et à la fin le succinimide formé surnage. On filtre 5,5 g de celui-ci (calc. 6 g). Après évaporation du solvant, nous obtenons par distillation 10 g de liquide, $É_{10}$ 148-158°C, qui cristallise (Rdt 74 %). Après cristallisation dans l'alcool, le dérivé bromé fond à 57-59°C.

Analyse : $C_{13}H_{17}SiBr$: M 265,9 (calculé, 269). Calculé %, C 53,53; H 6,32; Br 29,74; Si 10,41; trouvé %, C 53,58; H 6,25; Br 29,38; Si 10,48.

Semimicrohydrogénation : 168 mg de substance absorbent rapidement au début, lentement vers la fin, 25,26 cm^3 d'hydrogène (volume ramené à 0°C et sous 760 torr).

Le volume d'hydrogène ayant servi à l'hydrogénolyse, déduit du dosage de l'anion bromure, est de 11,02 cm^3 (0°C et 760 torr). Par conséquent, le volume d'hydrogène fixé sur la double liaison est de 14,24 cm^3 (calc. 13,99), ce qui correspond à 1,02 double liaison.

Spectre infrarouge (KBr) : $\nu(C—H)_{ar.}$, 3 015 cm^{-1}; $\nu(C—H)_{aliph.}$, 2 945 cm^{-1}; $\nu(C=C)_{aliph.}$, 1630 cm^{-1}; $\nu(C=C)_{ar.}$, 1595, 1570, 1470 et 1440 cm^{-1}; $\delta_s(CH_3)$ de $Si(CH_3)_3$, 1235 cm^{-1}; $\delta(C—H)_{ar.}$, 1145 et 1090 cm^{-1}; $\gamma(C—H)$ de CH=CH *trans*, 950 cm^{-1}; $\nu(Si—CH_3)$, 825 et 730 cm^{-1}; 5$\gamma(C—H)$, 750 et 680 cm^{-1}; $\nu(C—Br)$, 595 et 525 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet (solvant : heptane) : λ_{max} 207,7 nm, ε 23 270; 217 nm, ε 18 940; 269,5 nm, ε 27 800; 291 nm, ε 13 330; 298,8 nm, ε 7 420.

Nous donnons ce spectre en le comparant à celui du silane de départ.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) L. H. SOMMER, L. J. TYLER et F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2871.
(2) L. H. SOMMER, D. L. BAILEY, G. M. GOLDBERG, C. E. BUCK, T. S. BYE, E. J. EVANS et F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1613.
(3) G. DOUCET-BAUDRY, *Comptes rendus*, série C, 267, 1968, p. 1146.

(*Faculté des Sciences de Besançon, Laboratoire de Chimie générale,* 32, *rue Mégevand,* 25-*Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application des propriétés déshydrogénantes des disulfures à l'obtention de S-guaïazulène à partir de quelques sesquiterpènes azulénogènes.* Note (*) de MM. **Hamou Yamin** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note, les auteurs étudient la déshydrogénation du guaïol, du guaïène, de l'aromadendrène et de l'α-gurjunène en S-guaïazulène par les esters éthylique, propylique, butylique, cyclohexylique de l'acide dithioglycolique et le disulfure de diterbutyle. L'addition de peroxyde de diterbutyle au milieu réactionnel augmente le rendement en azulène.

Les propriétés déshydrogénantes des disulfures organiques ont été mises en évidence pour la première fois, semble-t-il, en 1937 par Ritter et Sharpe qui déshydrogénaient la tétraline en naphtalène [1]. Cette réaction ne fut élucidée que quelques années plus tard [2] dès que l'on put mettre en évidence la production de radicaux thiyls formés par dissociation thermique des disulfures. La rupture de la liaison S—S peut être obtenue par thermolyse ou par photolyse. On obtient des radicaux thiyls :



$$R—S—S—R \xrightarrow{h\nu} 2\,RS^{\bullet}$$

capables de produire la réaction suivante :



$$RS^{\bullet} + H \text{ (fourni par un donneur d'hydrogène)} \rightarrow RSH.$$

Nous avons appliqué cette réaction afin d'obtenir du S-guaïazulène à partir de sesquiterpènes azulénogènes : guaïène, guaïol, α-gurjunène, aromadendrène en utilisant les propriétés déshydrogénantes des radicaux thiyls obtenus par voie thermique ou photochimique, à partir d'esters de l'acide dithioglycolique et du disulfure de diterbutyle. Le disulfure de dibutyle, essayé, n'a donné aucun résultat. Il est en effet plus stable que le disulfure de diterbutyle, l'énergie de dissociation d'une liaison diminuant lorsque la substitution augmente de part et d'autre de cette liaison (tableaux I et II).

Ritter et Sharpe ont constaté que la déshydrogénation en présence de disulfure de diisoamyle de la tétraline s'effectuait mieux lorsque celle-ci était ancienne, ceci grâce aux produits d'autoxydation (peroxyde, etc.) qu'elle contenait.

Ceci nous a conduits à reprendre les expériences précédentes en présence de peroxyde de diterbutyle. Par thermolyse, ou par photolyse, le peroxyde se décomposerait et donnerait des radicaux libres qui favoriseraient la dissociation du disulfure (tableaux I et II). De ces résultats, il ressort que les rendements sont en général augmentés. Les vitesses de réaction sont

également supérieures. Des essais de déshydrogénation des terpènes tels que le guaïène, l'α-gurjunène en présence uniquement de peroxyde de diterbutyle se sont révélées négatives, que ce soit par thermolyse ou par photolyse.

TABLEAU I.

Rendements en S-guaïazulène par voie thermique.
Temps de chauffage : 15 h.

Terpènes.	Quantité (mole).	Quantité de dithioglycollate : 0,03 mole. Diéthyl (%).	Dipropyl (%).	Dibutyl (%).	Diisobutyl (%).	Dicyclohexyl (%).
Sans peroxyde.						
Guaïol	0,01	55	42	40	40	30
Guaïène	0,01	60	48	55	43,5	34
Gurjunène	0,01	37	30	30	32	28
Aromadandrène	0,01	22,5	17	18	20	20

Terpènes.	Quantité (mole).	Diéthyl (%).	Dibutyl (%).	Diisobutyl (%).	Dicyclohexyl (%).
Avec peroxyde (temps de chauffage : 10 h, 4 cm³ de peroxyde).					
Guaïol	0,01	58	46	60	42
Gurjunène	0,01	50	36,5	34	34
Aromadandrène	0,01	48	46,5	32	28

TABLEAU II.

Rendements en S-guaïazulène par voie photochimique.
Temps d'exposition : 30 h.

Terpènes.	Quantité (mole).	Quantité de dithioglycollate : 0,01 mole. Diéthyl (%).	Dipropyl (%).	Dibutyl (%).	Diisobutyl (%).	Dicyclohexyl (%).
Sans peroxyde.						
Guaïol	0,03	30	29	33	30	30
Guaïène	0,03	34	32	36,5	32,5	25
Gurjunène	0,03	25	25	26	27	36
Aromadandrène	0,03	17	17	27	25	20

Avec peroxyde (temps d'exposition : 25 h; 8 cm³ de peroxyde).

0,1 mole de dibutyl dithioglycollate + 0,3 mole de guaïol = 52 % en S-guaïazulène;

0,1 mole de diisobutyl dithioglycollate + 0,3 mole d'aromadandrène = 35 % en S-guaïazulène;

0,1 mole de dicyclohexyl dithioglycollate + 0,3 mole de guaïène = 35 % en S-guaïazulène.

Partie expérimentale. — Les esters éthylique, propylique, butylique, cyclohexylique de l'acide dithioglycolique ont été préparés par estérification par les alcools correspondants, en présence d'acide paratoluènesulfonique ([3]).

Le guaïol fut extrait du baume de bois de gaïac, puis purifié par lavages successifs à l'acétone refroidie vers —12° ([4]).

Le guaïène fut obtenu par déshydratation du guaïol au moyen du bisulfate de potassium ou de l'acide formique. Il fut purifié par distillations fractionnées suivies d'une rectification sur une colonne à bande tournante.

L'aromadendrène fut extrait de portions riches en ce composé de l'huile d'*Eucalyptus globulus*, par une série de distillations fractionnées suivies d'une distillation sur sodium afin d'éliminer les dernières impuretés et notamment l'endesmol ([5]).

L'α-gurjunène provenait de l'huile essentielle de gurjun. Celle-ci renferme un mélange d'α et de β-gurjunènes qu'il est impossible de séparer complètement; mais on peut obtenir de l'α-gurjunène presque pur par distillations fractionnées, suivies d'une rectification sur sodium ([6]).

Déshydrogénation. — *a.* par thermolyse : un mélange stœchiométrique de sesquiterpène et d'ester de l'acide dithioglycolique (ou de disulfure de diterbutyle) est chauffé pendant 20 h à environ 200°;

b. par photolyse : le même mélange, en solution dans le benzène, est soumis au rayonnement ultraviolet d'une lampe à immersion pendant 15 à 20 h consécutives. Le benzène a été choisi pour son moment dipolaire nul, sa constante diélectrique élevée et son effet cage moyen.

Les réactions de déshydrogénation par thermolyse en présence de peroxyde de diterbutyle activateur, ont été effectuées dans le toluène, à la température de reflux. Celles par photolyse ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment.

Dans tous les cas, on observe l'apparition d'une coloration bleue fonçant avec le temps. Après élimination, par distillation fractionnée de l'ester thioglycolique formé, le disulfure restant est réduit en thiophénate afin de le séparer des fractions azuléniques colorées en bleu. On lave ces fractions mises en solution dans l'éther par de l'acide orthophosphorique qui donne avec l'azulène un complexe rouge foncé soluble dans l'eau, ceci jusqu'à disparition de la coloration bleue de la phase éthérée. L'azulène est ensuite régénéré par passage sur un échangeur d'ions fortement cationique.

S-*guaïazulène* ([4]) : $C_{15}H_{18}$, calculé %, C 90,85; H 9,15; trouvé %, C 90,75; H 9,12; litt., F 31°; trouvé, F 30°,5; Picrate : litt., F 122°; trouvé, F 122°.

(*) Séance du 12 mai 1969.

([1]) Ritter et Sharpe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2351.
([2]) Schonberg et Mustapha, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 849.
([3]) J. F. Mulvaney et J. G. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1069.
([4]) Guenther, *Essential Oils*, II, p. 127.
([5]) Guenther, *loc. cit.*, IV, p. 452.
([6]) Guenther, *loc. cit.*, V, p. 259.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés furanniques di- et trisubstitués.* Note (*) de M. **Max Robba** et Mme **Marie-Claude Zaluski**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse de dérivés furanniques di- et trisubstitués est effectuée par réduction de nitriles à l'aide de l'hydrure de diisobutylaluminium, au moyen de la réaction de Sommelet ainsi que par l'intermédiaire d'organolithiens.

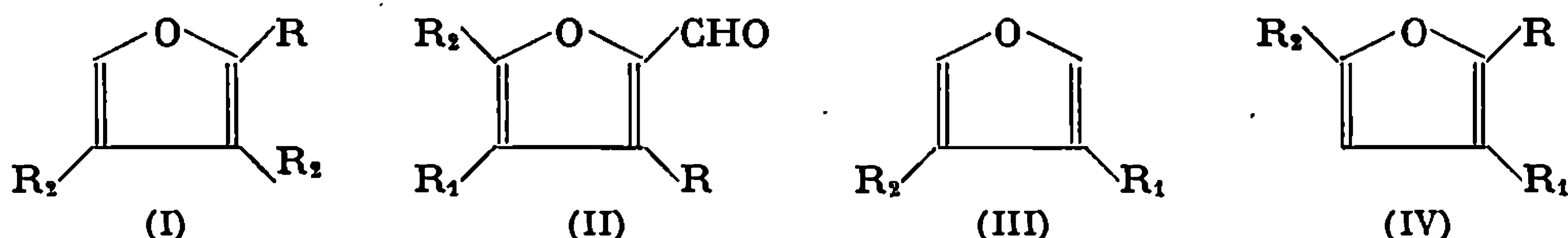
En vue d'une étude de leurs spectres ultraviolet, infrarouge et de R. M. N., nous avons réalisé la synthèse d'une série de furannes disubstitués en 2.3, en 2.4 et en 3.4 ainsi que trisubstitués en 2.3 et 4 ou en 2.3 et 5. La plupart sont des dérivés orthodicarbonylés constituant des matières premières de furo-[2.3-*d*]-pyridazines ([1]) et de furo-[3.4-*d*]-pyridazines ([2]).

Les méthodes mises en œuvre font assez souvent appel aux organolithiens qui autorisent des métallations sur les sommets α et des réactions d'interconversion halogène-métal sur les positions α et β. Ils sont préférés aux organomagnésiens d'application moins générale et qui provoquent des réactions secondaires. Ainsi, le bromure de phénylmagnésium, opposé au carbéthoxy-2 cyano-3 furanne (I) ($R = CO_2C_2H_5$, $R_1 = CN$, $R_2 = H$), F 81°, résultant de la déshydratation de l'ester amide correspondant ([3]), ne donne pas la phényleétone attendue mais le diphényl-(cyano-3 furyl-2)-carbinol, F 124° (éther de pétrole); spectre infrarouge (nujol), $\nu(OH) = 3\,470\ cm^{-1}$ et $\nu(CN) = 2\,225\ cm^{-1}$. Des exemples de métallation en 2 par le *n*-butyllithium sont fournis par la synthèse du propionyl-2 formyl-3 furanne (I, $R = COC_2H_5$, $R_1 = CHO$, $R_2 = H$), F 162° (éther éthylique), spectre infrarouge (KBr), $\nu(CO) = 1\,680\ cm^{-1}$ et du carboxy-2 acétyl-3 furanne (I, $R = COOH$, $R_1 = COCH_3$, $R_2 = H$), F 117°, spectre infrarouge (nujol), $\nu(CO)$ à $1\,745\ cm^{-1}$ (acide) et à $1\,630\ cm^{-1}$ (cétone), obtenus respectivement à partir du formyl-3 furanne et de l'acétyl-3 furanne ([4]) protégés sous forme de dioxolannes.

Les réactions d'interconversion halogène-métal, réalisées sur le dioxolanne du formyl-2 bromo-3 furanne ([5]), conduisent à des aldéhydes-cétones après action de N, N-diméthylamides d'acides carboxyliques : Formyl-2 propionyl-3 furanne (II, $R = COC_2H_5$, $R_1 = R_2 = H$), F 74° (éther éthylique), spectre infrarouge (KBr) $\nu(CO) = 1\,680\ cm^{-1}$, dont le dioxolanne, F 60° est isolable quand l'hydrolyse du lithien est faite dans des conditions douces. Formyl-2 α-furoyl-3 furanne (II, $R = \alpha C_4H_3OCO$, $R_1 = R_2 = H$), F 160° (chloroforme), spectre infrarouge (KBr), $\nu(CO) = 1\,670$ et $1\,630\ cm^{-1}$. Formyl-2 α-thénoyl-3 furanne (II, $R = \alpha C_4H_3SCO$, $R_1 = R_2 = H$), F 140° (éther-chloroforme), spectre infrarouge (KBr), $\nu(CO)$ à $1\,685$ et $1\,615\ cm^{-1}$. Les aldéhydes cétones amides dérivées de l'acide (formyl-2 furyl-3) glyoxylique (II, $R = COCOOH$, $R_1 = R_2 = H$) sont préparées par action des oxamates d'éthyle N, N-disubstitués :

N, N-diméthylamide de l'acide (formyl-2 furyl-3) glyoxylique, F 81° (éther éthylique), spectre infrarouge (KBr), $\nu(CO) = 1\,680$ et $1\,640\ cm^{-1}$ N,N-diéthylamide, F 67° (éther éthylique), spectre infrarouge (KBr), $\nu(CO) = 1\,645$ et $1\,685\ cm^{-1}$. Traitée par l'hydrazine, cette amide ne se cyclise pas en N, N-diéthylcarboxamido-4 furo-[2.3-*d*]- pyridazine mais conduit à une furfuraldazine, F 194° (éthanol), spectre infrarouge (KBr), $\nu(CO) = 1\,675$ et $1\,645\ cm^{-1}$. N, N-dipropylamide, $É_5$ 198°, spectre infrarouge, $\nu(CO) = 1\,675$ et $1\,640\ cm^{-1}$.

Les organolithiens présentent par ailleurs l'avantage d'autoriser des réactions d'interconversion partielles aboutissant à des dérivés dissymétriques : par exemple acétyl-2 bromo-3 furanne (I, $R = COCH_3$, $R_1 = Br$, $R_2 = H$), F 45°, spectre infrarouge (nujol), $\nu(CO) = 1\,670\ cm^{-1}$, obtenu par métallation du dibromo-2.3 furanne puis action de la N, N-diméthylacétamide ou formyl-3 carboxy-4 furanne (III, $R = CHO$, $R_1 = COOH$), F 116°, spectre infrarouge (KBr), $\nu(CO) = 1\,750$ et $1\,705\ cm^{-1}$ préparé à partir du formyl-3 iodo-4 furanne par l'intermédiaire de son dioxolanne.



La différence de réactivité des positions furanniques 2 et 3 vis-à-vis des organolithiens autorise l'élimination sélective des atomes de brome fixés en α ou leur substitution. Le dioxolanne du dibromo-4.5 furfural conduit au formyl-2 bromo-4 furanne, F 54° (éther éthylique) après métallation et hydrolyse. Par carbonatation on aboutit au dioxolanne du formyl-2 bromo-4 carboxy-5 furanne, F 125° (éther éthylique) qui est hydrolysable par l'acide acétique en formyl-2 bromo-4 carboxy-5 furanne (II, $R = H$, $R_1 = Br$, $R_2 = CO_2H$) F 195° obtenu par un procédé analogue par Tarasova [6]; ester méthylique, F 52° (éthanol) et hydrazide, F 138° (méthanol). Les organomagnésiens permettent aussi dans certains cas l'élimination sélective d'halogènes en α : le tétraiodofuranne est déshalogéné par le bromure d'éthylmagnésium en triiodo-2.3.4 furanne, F 72° (sublimable à 90° sous 0,1 mm).

La réaction de Sommelet autorise également la synthèse de furannes dicarbonylés en 2 et 3. Le carbométhoxy-2 bromométhyl-3 furanne (I, $R = CO_2CH_3$, $R_1 = CH_2Br$, $R_2 = H$), F 54°, spectre infrarouge (nujol), $\nu(CO) = 1\,710\ cm^{-1}$, préparé par bromation du carbométhoxy-2 méthyl-3 furanne avec la N-bromosuccinimide, conduit, après action de l'hexaméthylènetétramine et hydrolyse au carbométhoxy-2 formyl-3 furanne [7], F 36°, phénylhydrazone, F 122° (éther éthylique). La réaction de bromation fournit des produits secondaires qui sont le carbométhoxy-2 méthyl-3 bromo-5 furanne (IV, $R = CO_2CH_3$, $R_1 = CH_3$, $R_2 = Br$), F 64°, spectre infrarouge (nujol), $\nu(CO) = 1\,720\ cm^{-1}$ et le carbométhoxy-2

bromométhyl-3 bromo-5 furanne (IV, $R = CO_2CH_3$, $R_1 = CH_2Br$, $R_2 = Br$), F 66°, spectre infrarouge (nujol), $\nu(CO) = 1\,720 cm^{-1}$.

Les esters méthyliques ou éthyliques des dicarboxy-3.4 furannes résultant de réactions de Diels-Alder ([8]) se prêtent à des réactions de saponification ou d'amidification partielles ce qui rend possible l'obtention de dérivés dicarbonylés en 3.4 dissymétriques. Le carbométhoxy-3 carboxy-4 furanne est amidifié en carboxamido-3 carboxy-4 furanne (III, $R = CONH_2$, $R_1 = CO_2H$) F 268°, spectre infrarouge (KBr), $\nu(CO) = 1\,685$ permettant de passer au formyl-3 carboxy-4 furanne par l'intermédiaire du chlorure de l'acide cyano-3 furanne carboxylique-4 (HI, $R = CN$, $R_1 = COCl$), F 100°, spectre infrarouge (KBr), $\nu(CN) = 2\,260 cm^{-1}$, $\nu(CO) = 1\,775 cm^{-1}$ et du cyano-3 carboxy-4 furanne (III, $R = CN$, $R_1 = CO_2H$), F 210°, spectre infrarouge (nujol), $\nu(CN) = 2\,265 cm^{-1}$, $\nu(CO) = 1\,715 cm^{-1}$. La réduction du groupement nitrile en aldéhyde est assurée au moyen de l'hydrure de diisobutylaluminium. Ce réactif permet aussi la synthèse du diformyl-2.3 méthyl-5 furanne (IV, $R = R_1 = CHO$, $R_2 = CH_3$), F 77° par réduction du dicyano-2.3 méthyl-5 furanne résultant de la déshydratation de la diamide correspondante ([9]). La saponification partielle du méthyl-2 dicarbéthoxy-3.4 furanne ([7]) par la potasse fournit le méthyl-2 carbéthoxy-3 carboxy-4 furanne (I, $R = CH_3$, $R_1 = CO_2C_2H_5$, $R_2 = CO_2H$), F 115°, dont la structure est démontrée par décarboxylation et comparaison du dérivé obtenu avec le méthyl-2 carbéthoxy-3 furanne préparé par synthèse univoque selon Winberg et coll. ([10]). L'amidification partielle conduit au méthyl-2 carbéthoxy-3 carboxamido-4 furanne (I, $R = CH_3$, $R_1 = CO_2C_2H_5$, $R_2 = CONH_2$), F 285° qui est déshydraté par l'oxychlorure de phosphore en méthyl-2 carbéthoxy-3 cyano-4 furanne (I, $R = CH_3$, $R_1 = CO_2C_2H_5$, $R_2 = CN$), F 84°, spectre infrarouge (KBr), $\nu(CN) = 2\,250 cm^{-1}$, $\nu(CO) = 1\,725 cm^{-1}$.

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 19 mai 1969.

([1]) M. Robba et M. C. Zaluski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4959.
([2]) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 301.
([3]) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4069.
([4]) S. Gronowitz et G. Sörlin, *Ark. Kemi*, 19, 1962, p. 515.
([5]) M. Robba, M. C. Zaluski et B. Roques, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 413.
([6]) L. D. Tarasova et Ja. L. Goldfarb, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk.*, 11, 1965, p. 2013.
([7]) Y. Asahina et T. Kariyone, *J. Pharm. Soc. Japan*, 431, 1918, p. 1 (*Chem. Abstr.*, 12, 1919, p. 1047).
([8]) K. Alder et H. F. Rickert, *Chem. Ber.*, 70, 1937, p. 1354.
([9]) R. G. Jones, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 956.
([10]) H. E. Winbero, F. S. Fawcett, W. E. Mochel et C. W. Theobald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1428.

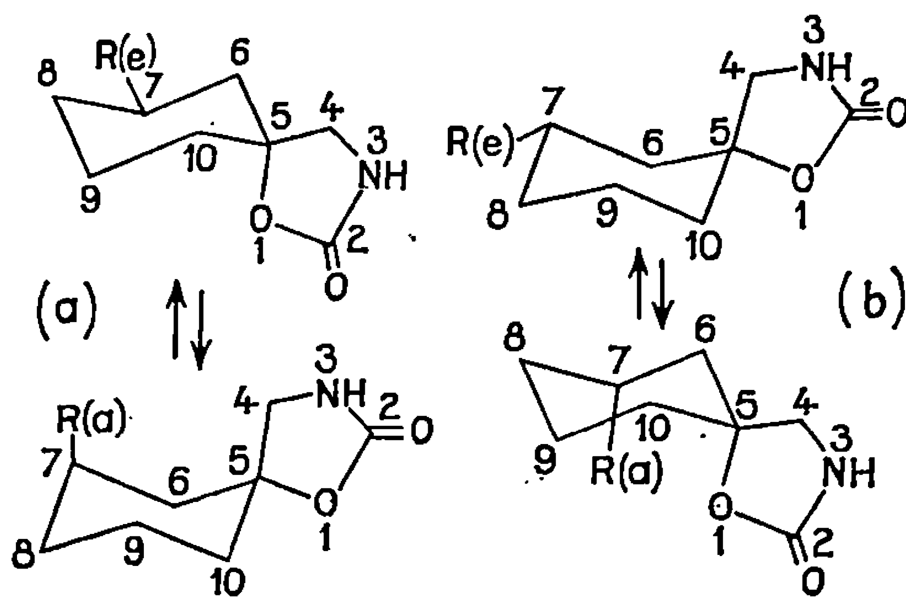
(*École Polytechnique,*
Laboratoire de Chimie organique,
17, *rue Descartes, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de spirodécanes par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de Mme **Gordana Hajduković**, M. **Gilbert Regnier** et Mme **Maryvonne L. Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Diverses données R. M. N. relatives à des oxa-1 oxo-2 aza-3 spiro-[4.5] décanes substitués ont été déterminées. Les paramètres sont discutés en relation avec les isoméries de configuration et de conformation.

Les conformations des composés spiranniques ont été relativement peu étudiées et les conclusions des nombreuses études de cyclohexanes substitués ([1]) ne leur sont pas applicables de façon simple. Ainsi, bien que la position équatoriale de CH_2 soit la plus stable dans l'oxa-1 spiro-[3.4] octane ([2]), elle est beaucoup moins stabilisée que ne l'est la disposition analogue de CH_2OH par rapport à OCH_2 sur le cyclohexane ([3]).

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude structurale par R. M. N. d'une série d'oxa-1 oxo-2 aza-3 spiro-[4.5] décanes substitués en 6, 7 ou 8 (R = H, CH_3, Cl) pouvant présenter pour R $\neq$ H deux isomères de configuration (eux-mêmes susceptibles de résulter d'un équilibre entre deux isomères de conformation).



Cette étude nous a permis de distinguer et de doser les isomères de configuration et d'étudier les équilibres conformationnels.

1. Technique expérimentale. — La description détaillée de la synthèse des composés étudiés sera publiée ultérieurement ([4]) : signalons seulement ici que les cyclohexanones substituées ont été transformées par réaction de Reformatsky en hydroxyesters correspondants. Ceux-ci, traités par l'hydrazine ont conduit aux hydrazides, lesquels ont été finalement transformés par dégradation de Curtius, en oxa-1 oxo-2 aza-3 spiro-[4.5] décanes. Dans certains cas nous n'avons isolé qu'un isomère de configuration. Dans

d'autres cas ($R = CH_3$-7 ou CH_3-8) nous avons séparé deux fractions de caractéristiques physiques très différentes (*voir* tableau).

TABLEAU.

Constantes physiques et paramètres R. M. N. relatifs à des oxa-1 oxo-2 aza-3 spiro-[4.5] *décanes* (figure).

N°	R.	F (°C).	Solvant.		R. M. N. $\delta_{HA} - \delta_{HB}$ (10^{-6}).	JHN-CH (Hz).	$\delta(CH_3)$.	J (*) CH_3-CH (Hz).
(I).......	H	104	$CDCl_3$		3,31	0,9	–	–
			C_6H_6		2,85	0,9	–	–
(II)......	CH_3-8	174	$CDCl_3$		3,28	0,7	0,93	(**)
			C_6H_6		2,56	0,7	0,80	(**)
(III)......	CH_3-8	118-120	$CDCl_3$	*a*	3,32	0,7	0,93	(**)
				b	3,41	0,9	0,92	5,6
			C_6H_6	*a*	2,72	0,8	0,81	(**)
				b	2,81	0,9	0,65	5,2
(IV)......	CH_3-7	118-120	$CDCl_3$		3,32	≃ 0,6 (*)	0,90	6,0
			C_6H_6		2,70	≃ 0,6 (*)	0,70	6,2
(V)......	CH_3-7	53-55	$CDCl_3$	*a*	3,32	0,9	0,91	6,0
				b	3,42	1,1	1,01	(**)
			C_6H_6	*a*	2,73	≃ 0,6 (*)	0,70	6,2
				b	2,82	≃ 0,6 (*)	0,70	(**)
(VI)......	di-CH_3-7,9	120	$CDCl_3$		3,28	≃ 0,5 (*)	0,92	6,0
			C_6H_6		2,77	≃ 0,5 (*)	0,71	6,3
(VII).....	CH_3-6	107	$CDCl_3$		3,48-3,19	(**)	1,00	(**)
			C_6H_6		3,04-2,75	(**)	0,87	(**)
(VIII).....	Cl-6	150	$CDCl_3$		3,72-3,27	≃ 1,0	–	–
			C_6H_6		3,02-2,47	(**)	–	–

(*) Couplage apparent.
(**) Structure non résolue.

Les spectres ont été enregistrés pour la plupart à 60 MHz (« Varian » A 60 A) ou éventuellement à 100 MHz (JNM 4 H 100 « JEOL ») [5] sur des solutions de fractions molaires C ≃ 0,03 à 0,1 dans $CDCl_3$, benzène, D. M. S.O. ou acétone.

2. Résultats. — Les spectres des protons cyclohexaniques sont trop complexes pour être complètement analysés; cependant d'utiles informations peuvent être déduites des mesures relatives : au CH_2 de l'hétérocycle au CH_3 substituant le noyau cyclohexanique ainsi qu'au proton du carbone substitué. Les valeurs obtenues sont groupées dans le tableau.

1° CH_2 *de l'hétérocycle*. — Dans le cas des composés (I), (II), (IV) et (VI) la présence d'une seule raie, attribuable aux protons du CH_2, caractérise un isomère de configuration unique [un faible dédoublement, J ≃ 1 Hz résulte d'un couplage JHN-CH [6]]. Par contre, les fractions (III) et (V) comportent

deux raies CH_2 (elles-mêmes dédoublées, $J \simeq 1$ Hz). La comparaison des spectres à 60 et 100 MHz et l'étude du spectre relatif au substituant CH_3 confirment qu'il s'agit des deux isomères de configuration *a* et *b* présents dans les proportions respectives de 40 % pour *a* [configuration du type (II) et (IV)] et 60 % pour *b*. La présence et la proportion de ces deux isomères ont d'ailleurs été confirmées par chromatographie gazeuse. Il semble que nous soyons en présence d'eutectiques dont nous n'avons pas réussi à séparer les constituants par cristallisations fractionnées et chromatographies sur colonne d'alumine ou silicagel.

Dans le cas des composés (VII) et (VIII), la substitution en position 6 rend les deux protons méthyléniques non équivalents. Le couplage $|J_{HCH}|$ est de 8,7 Hz et l'écart $\delta_A - \delta_B$ dépend du solvant utilisé.

2° CH_3 *substitué sur le noyau cyclohexanique.* — Dans les composés (II), (III *a*) et (VII), le groupement CH_3 est caractérisé par une raie large de structure mal résolue. Cette absence apparente de couplage doit être liée à la présence, dans les systèmes couplés constitués par CH_3—CH et les protons cycliques voisins, de rapports $\Delta\nu/J$ relativement faibles ([7]). Par contre, aux radicaux CH_3 des isomères (III *b*), (IV), (V *a*) et (VI) correspondent des doublets séparés par 5,6 à 6,3 Hz. Dans la mesure où les déplacements chimiques dans le noyau cyclohexane sont surtout influencés par l'anisotropie des liaisons C—C, nous pouvons tenter une comparaison avec les diméthyleyelohexanes [([8]), ([9])]. Des structures CH_3 mal résolues caractériseraient une disposition des liaisons C—C *trans*-1.2 et *trans*-1.4 alors que les doublets seraient résolus pour les autres isomères. Dans cette hypothèse les composés (II), (III *a*) et (VII) seraient *trans* et adopteraient de préférence une conformation diéquatoriale des groupements CH_3 et CH_2; par contre, l'isomère (III *b*) serait *cis* et pourrait être mobile.

Par analogie (*voir* tableau) les composés (IV) et (V *a*) seraient *cis*-1.3 probablement diéquatoriaux et l'isomère (V *b*) serait *trans*. Pour des raisons techniques (faible solubilité des composés) les expériences à basse température n'ont pu être réalisées au-dessous de 223°K; à cette température les spectres des isomères de conformation ne sont pas séparés, ce qui ne permet pas de contrôler les interprétations avancées.

3° *Proton lié au carbone substitué* [*cas du composé* (VI)]. — Pour une solution dans $CDCl_3$, le spectre de ce proton considéré comme la partie X d'un système ABX, fournit $|JAX + JBX| = 15,6$ Hz. En l'absence de connaissances sur ν_A et ν_B (partie AB non analysable) les distances entre les raies des doublets qui atteignent 7,0 et 8,6 Hz ne permettent pas de déterminer JAX et JBX. Nous avons tenté, en modifiant la fréquence d'étude, et surtout par effet de solvants, d'augmenter le rapport $(\nu_A - \nu_B)/JAB$. Pour une solution dans le benzène, les couplages apparents sont voisins de 4,6 et 11,0 Hz; ces valeurs sont probablement assez proches des constantes de couplage réelles. Les seules structures pouvant être caractérisées par

une valeur élevée de $|JAX + JBX|$ sont du type CH_2/Cl *trans* diéquatoriaux et CH_2/Cl *cis* avec CH_2 axial et Cl équatorial. Les valeurs des couplages Jax-ax et Jax-éq. lorsqu'un proton est voisin d'un atome Cl étant de l'ordre de 12 et 4 Hz respectivement [10], l'observation de $|JAX + JBX| = 15{,}6$ Hz exige une très forte prédominance de ces structures. Eu égard aux interactions mises en jeu une géométrie *trans* diéquatoriale de (VIII) semble la plus probable.

En conclusion, il est probable que les spirodécanes (II) $\sim$ (III *a*), (V *b*), (VII) et (VIII) présentent une structure *trans* [diéquatoriale pour (II), (III *a*), (VII) et (VIII)] du substituant CH_3 ou Cl par rapport au CH_2 de l'hétérocycle, alors que les composés (III *b*), (IV) $\sim$ (V *a*) et (VI) présentent la disposition *cis*.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational analysis*, Interscience, J. Wiley, 1966, chap. 2, p. 36.

(2) R. G. Carlson et N. S. Behn, *Chem. Comm.*, 1968, p. 339.

(3) J. A. Hirsch, M. L. Allinger et E. L. Eliel, *Topics in Stereochemistry*, Interscience, J. Wiley, 1, 1967, p. 199.

(4) G. Régnier, R. Canevari et J.-C. Le Douarec, *Chim. Thérapeut.* (à paraître en 1969).

(5) Ces spectres ont été obtenus grâce aux directeurs et chercheurs du Groupe de Physicochimie structurale de la Faculté des Sciences de Rennes.

(6) L'adjonction d'une goutte de pipéridine provoque sa disparition par échange rapide.

(7) F. A. L. Anet, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2262.

(8) N. Muller et W. C. Tosch, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1167.

(9) H. Booth, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 615.

(10) H. Bodot, D. Dan Dicko et Y. Gounelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 870.

(G. H. : *Physique expérimentale moléculaire, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e;*
G. R. : *Science Union et Cie, Centre de Recherches des Laboratoires Servier, 92-Suresnes, Hauts-de-Seine;*
M. L. M. : *Chimie organique physique, Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de phényl, furyl et thiényl-6 cyclohexadiènes-1,3 substitués.* Note (*) de MM. **Gérard Lasnier** et **Joseph Wiemann** (1), présentée par M. Henri Normant.

La synthèse, par catalyse hétérogène en phase vapeur sur magnésie comme catalyseur, de cyclohexadiènes-1,3 substitués est possible en opérant sous pression réduite et à une température de 250°C. La structure des produits obtenus est déterminée par résonance magnétique nucléaire.

Les condensations entre aldéhydes de formule $R'—CH_2—CH{=}CR—CHO$ (R et R' = H, CH_3 ou C_2H_5) et respectivement l'aldéhyde cinnamique (2), la β-(furyl-2) acroléine et le (thiényl-2)-1 butène-3 one-1 sur magnésie (1) dans des conditions de vide partiel (20 mm de mercure) et à une température de 250°C conduisent à la formation de deux composés principaux :

1. Un aldéhyde ou une cétone [II] de la série du biphényle, de l'(α-furyl) benzène et de l'(α-thiényl) benzène, produit principal de la réaction, que l'on obtient en plus forte proportion en opérant à pression atmosphérique mais à plus haute température (400°C).

2. Un aldéhyde ou une cétone dihydroaromatique [I], composé intermédiaire (3) de la formation du précédent par déshydrogénation.

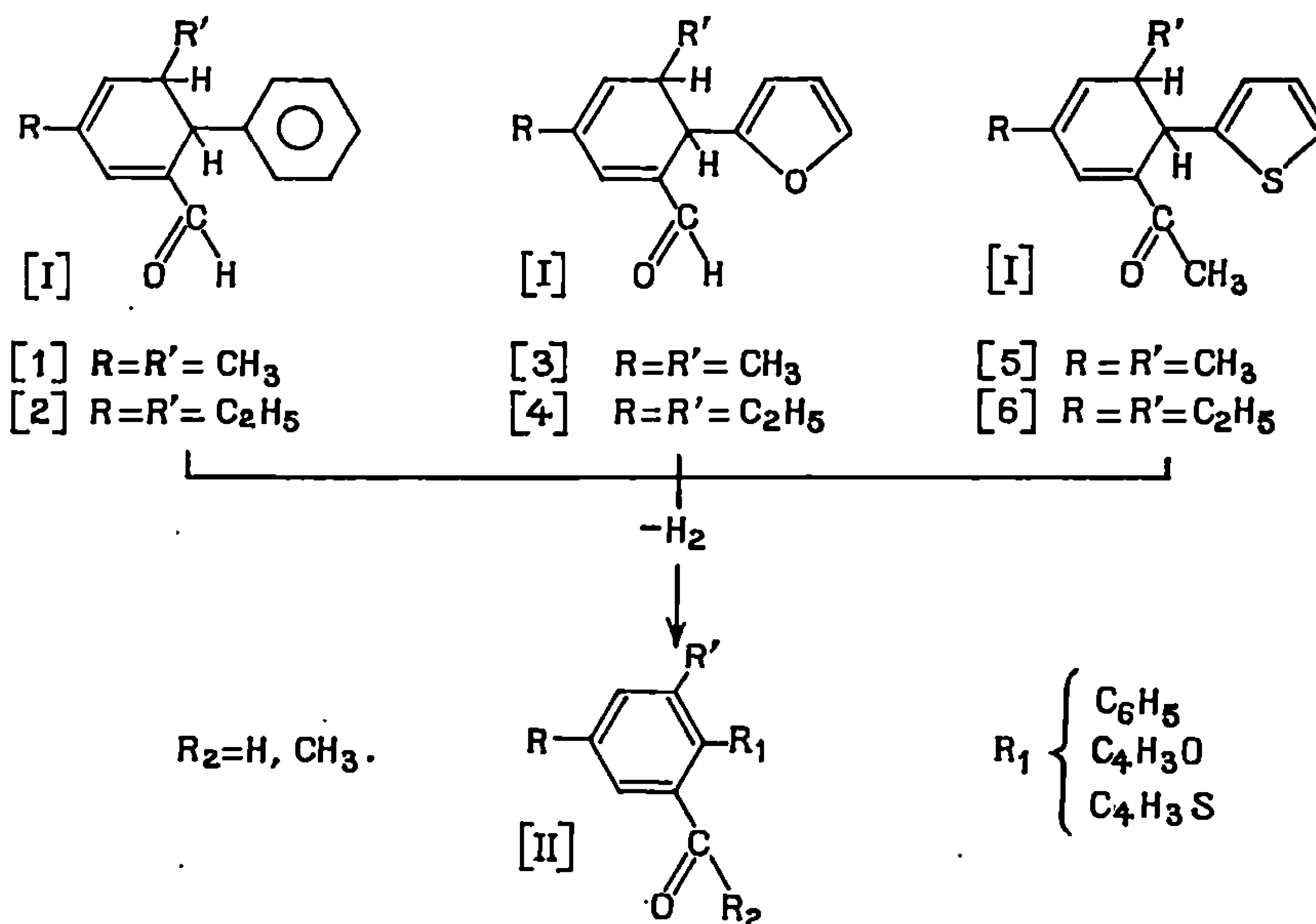
A notre connaissance, l'accès aux formyl-2 biphényles est très difficile (2), par suite, les dérivés alcoylés simples ne sont pas connus ainsi que les phényl, furyl et thiényl-6 cyclohexadiènes-1,3 substitués. Une étude pharmacologique sur certains dérivés aromatiques fait ressortir une activité importante dans le domaine fongicide (4) et œstrogène (3) et il serait intéressant de comparer les activités de ces deux composés [I] et [II].

La technique de l'injection sous pression réduite (20 mm de mercure), par abaissement de la température de réaction (250°C au lieu de 400°C), élimine les produits secondaires dus à une hydrogénation, à des cyclisations ou à des craquages. On augmente de ce fait, les proportions des composés cyclohexadiéniques [I] par rapport à l'aromatique [II]. En opérant sous 1 mm de mercure, dans le cas de la condensation méthyl-2 pentène-2 al, aldéhyde cinnamique à 250°C sur magnésie, on augmente le pourcentage en dihydroaromatique de 45 à 65 %.

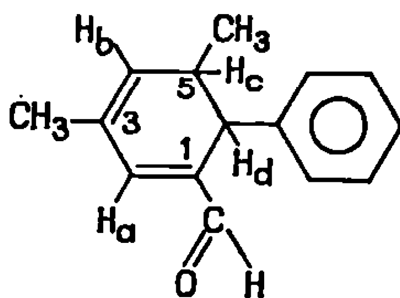
La présente publication correspond aux condensations sur magnésie à 250°C sous 20 mm de mercure, de l'aldéhyde cinnamique, la β-(furyl-2) acroléine et du (thiényl-2) butène-3 one-1 sur respectivement la méthyl-2 pentène-2 al et l'éthyl-2 hexenal. On obtient le formyl-1 diméthyl-3.5 phényl-6 cyclohexadiène-1,3 [1], le formyl-1 diéthyl-3.5 phényl-6 cyclohexadiène-1,3 [2], le formyl-1 diméthyl-3.5 (α-furyl)-6 cyclohexadiène-1,3 [3], le formyl-1 diéthyl-3.5 (α-furyl)-6 cyclohexadiène-1,3 [4], l'acétyl-1 dimé-

thyl-3.5 (α-thiényl)-6 cyclohexadiène-1,3 [5] et l'acétyl-1 diéthyl-3.5 (α-thiényl)-6 cyclohexadiène-1,3 [6].

Les produits aromatiques [II] correspondants seront décrits dans une prochaine publication.



La pureté analytique a été obtenue par chromatographie préparative en phase vapeur sur appareil « Varian Aerograph » 90 P (colonne SE 30). On a pu déterminer par résonance magnétique nucléaire la structure de ces composés. Celle-ci est caractérisée par les déplacements chimiques ([5]) des protons H_a, H_b, H_c et H_d; par exemple dans le cas du formyl-1 phényl-6 diméthyl-3.5 cyclohexadiène-1,3 [1] :



Le méthyle en 5 donne un doublet à 1.10^{-6} du fait du couplage (11 Hz) avec le proton H_c, alors que le méthyle en 3 donne pratiquement un signal unique dans lequel on distingue une structure fine due à des faibles couplages (< 0,5 Hz) avec les protons H_a et H_b. Le proton H_a subissant l'effet d'anisotropie du carbonyle voisin est fortement déplacé vers les champs faibles ($6,7.10^{-6}$) et se trouve ainsi dans la région des protons benzéniques (7.10^{-6}). Le proton H_b donne un doublet à $5,80.10^{-6}$ du fait de son couplage avec H_c(10 Hz); ce dernier couplé à la fois avec le méthyle en 5 et H_b donne un multiplet centré à $2,50.10^{-6}$; l'irradiation

du centre de gravité de ce multiplet transforme les doublets, de H_b en 4 et de CH_3 en 5, en singulets et confirme ainsi les attributions. Quant au proton H_d il donne un singulet, n'étant pas couplé avec H_c du fait de l'angle de ces deux protons qui est voisin de 90° [5], d'ailleurs l'irradiation de H_c ne modifie pas l'aspect du spectre. Tous les composés isolés ont confirmé cette interprétation.

Les détails expérimentaux et spectrographiques seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 21 avril 1969.

(1) Partie de la thèse de G. Lasnier, Attaché de Recherches à l'I. N. S. E. R. M.

(2) J. J. Godfroid, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2929.

(3) G. Lasnier, J. J. Godfroid, N. Ronzani et J. Wiemann, *Bull. Chim. Thérap.*, 1967, p. 240.

(4) J. Wiemann, J. J. Godfroid et N. Ronzani, Première addition au brevet 1.344.412 déposé le 1er juillet 1966, n° provisoire 67.876.

(5) M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 11; 64, 1960, p. 1793.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie organique structurale,
Batiment F, 9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en milieu eau-dioxanne 50 % tamponné de l'hydrolyse du chlorure de benzoyle par polarographie, par potentiométrie à électrode ionique spécifique et par mesures au pH-stat.* Note (*) de

Mme LINE BOULARES-POINSIGNON, MM. JEAN LOUIS ADAMY et PAUL FEDERLIN, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse du chlorure de benzoyle en milieu eau-dioxanne 50 % tamponné légèrement basique a été suivie par trois techniques électrochimiques différentes qui ont fourni des résultats à concordance satisfaisante. Selon ceux-ci, la constante d'hydrolyse pseudomonomoléculaire varie conformément à l'équation

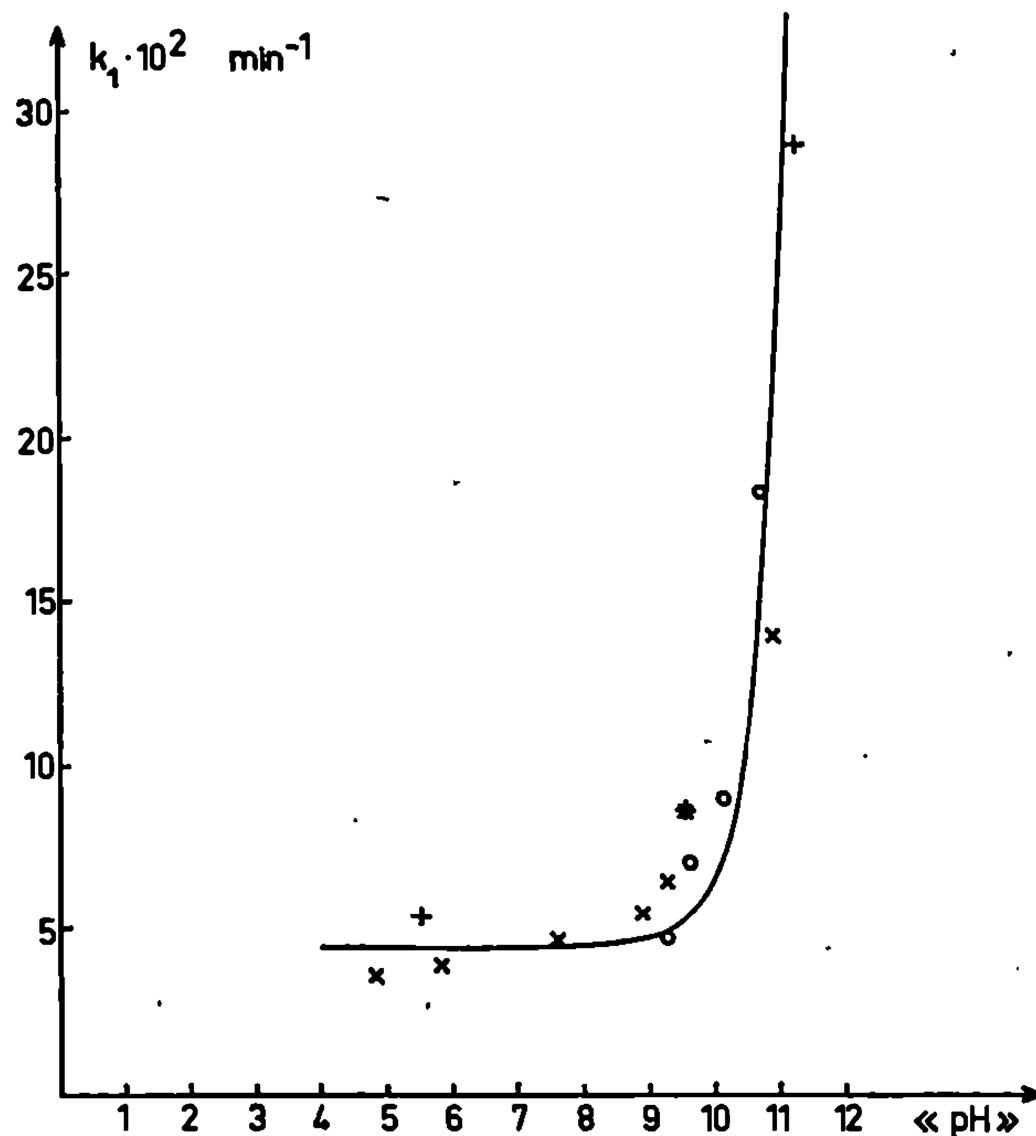
$$k_1 = k_e + k_{OH} . [OH^-].$$

L'étude polarographique du chlorure de benzoyle en milieu eau-dioxanne 50 % tamponné légèrement basique (1) nous a amenés à effectuer, en vue de la détermination de l'intensité du courant polarographique à temps d'hydrolyse nul, des mesures cinétiques à 0°C dans ce milieu, puis à examiner la cinétique d'hydrolyse en fonction de la basicité. La méthode polarographique appliquée à cette étude cinétique a consisté à enregistrer à potentiel constant, correspondant au palier de diffusion de la vague du chlorure de benzoyle, l'intensité du courant en fonction du temps d'hydrolyse. Cette intensité a été vérifiée être proportionnelle à la concentration (1), d'où exploitation simple des enregistrements.

Afin de pouvoir explorer un domaine de « pH » (1) plus vaste, notamment du côté acide, nous avons également fait appel à la technique concentrostatique à $[H^+]$ maintenue constante, donc à « pH » constant, technique déjà utilisée par d'autres auteurs pour des études cinétiques de réactions d'acylation (2). L'appareil employé comme pH-stat était un Combi-Titreur « Metrohm » 3 D à burette à piston automatique asservie par un pH-mètre branché sur une électrode de verre utilisable à basse température et une électrode au calomel saturée en KCl dans l'eau (E. C. S.). L'ensemble maintenait constant le « pH » mesuré à l'électrode de verre à la valeur de consigne par addition d'une solution hydrodioxannique de soude au milieu réactionnel tout en enregistrant le volume de base consommée pour salifier ClH (et éventuellement C_6H_5COOH à un pourcentage fonction de « pH »-« pK_a ») provenant de l'hydrolyse. Dans l'exploitation de ces enregistrements, il a été tenu compte de la légère variation de volume du mélange réactionnel.

Enfin, les mesures cinétiques polarographiques et concentrostatiques ont été complétées par des mesures potentiométriques de la concentration en ion Cl^- en fonction du temps. A cet effet, une électrode ionique « Orion » spécifique de l'ion chlorure a été employée comme électrode de mesure,

l'électrode de référence étant l'E. C. S. La réponse de cette électrode a été trouvée être suffisamment rapide pour pouvoir suivre, dans ce milieu hydro-organique, des variations rapides de concentration en ion Cl^- (temps de demi-réaction pouvant descendre jusqu'à environ 2 mn) en l'utilisant directement comme électrode de mesure. Les mesures cinétiques de libération d'ion chlorure par potentiométrie avec l'électrode Ag/AgCl classique par contre sont basées sur le principe de la cellule de



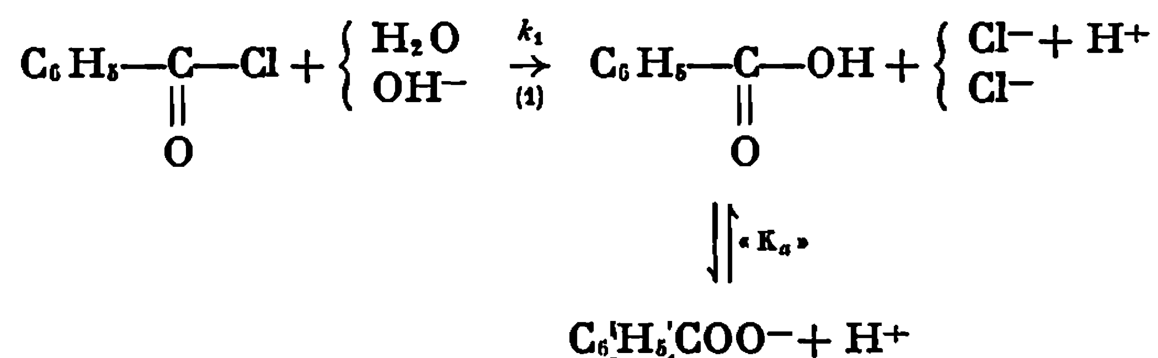
Variation de la constante de vitesse pseudomonomoléculaire d'hydrolyse du chlorure de benzoyle en milieu eau-dioxanne 50 % tamponné, $t = 0°C$.

concentration [(3), (4), (5)], deux de ces électrodes étant mises en opposition et servant à vérifier l'égalité des concentrations en Cl^- dans les deux compartiments de la cellule. Les courbes d'étalonnage de l'électrode spécifique de l'ion Cl^- ont été construites à partir des valeurs de son potentiel atteint pour différentes concentrations en C_6H_5COCl dans chaque tampon à des temps suffisamment longs pour que l'hydrolyse soit pratiquement totale. Le potentiel de l'électrode varie bien linéairement en fonction de $\log [Cl^-]$ avec une pente comprise entre — 49 et — 54 mV par décade de concentration. L'exploitation des enregistrements du potentiel de l'électrode à ion Cl^- plongeant dans le milieu réactionnel en fonction du temps a été faite à l'aide de ces courbes d'étalonnage.

Selon sa courbe de neutralisation, l'acide benzoïque a en milieu eau-dioxanne 50 % un « pK_a » égal à 5,95. Dans le cas de la plupart des essais cinétiques effectués par les trois techniques, échelonnés entre « pH » 4,9

et 11,3, l'acide benzoïque résultant de l'hydrolyse se trouve donc en solution sous forme partiellement ou totalement dissociée.

L'hydrolyse du chlorure de benzoyle a déjà fait l'objet de nombreuses études cinétiques notamment en milieu eau-acétone [(4) à (7)]. De ces études il ressort que l'hydrolyse du chlorure de benzoyle en milieu hydro-organique plus ou moins basique se fait selon deux processus simultanés, l'un consistant en la réaction avec l'eau (à constante de vitesse k_e), l'autre avec l'ion hydroxyle (constante de vitesse k_{OH}) :



Ainsi Hudson (4), confirmant des observations antérieures, précise que la vitesse d'hydrolyse n'est pas influencée par les protons du milieu mais croît avec la basicité de celui-ci.

En milieu tamponné légèrement basique, de concentration en ion OH^- constante, on doit donc observer une évolution cinétique pseudomonomoléculaire dont la constante k_1 est de la forme $k_1 = k_e + k_{OH}[OH^-]$. La cinétique obéit bien à une loi d'ordre 1, du moins jusqu'à un taux d'hydrolyse de 0,34 dans le milieu le plus basique étudié. La concentration en tampon borate de « pH » donné ne modifie pas sensiblement la valeur de k_1, comme cela a déjà été signalé pour le milieu eau-acétone (6).

En désignant par K'_e le produit ionique de l'eau en milieu eau-dioxanne 50 %, on a

$$k_1 = k_e + k_{OH} . K'_e \frac{1}{[H^+]},$$

d'où

$$\log(k_1 - k_e) = \log(k_{OH} . K'_e) + « pH » = \log k'_{OH} + « pH ».$$

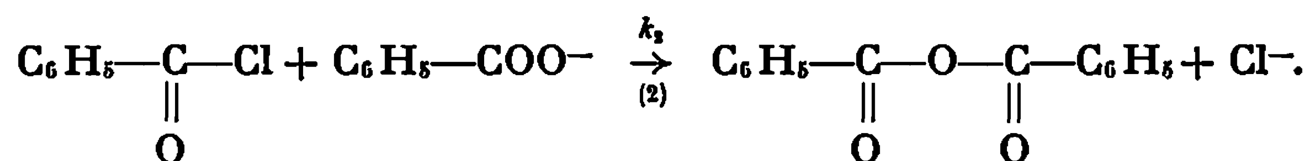
La courbe en trait plein de la figure est la courbe théorique calculée à l'aide de cette équation pour

$$k_e = 4,5 . 10^{-2}\ mn^{-1} \qquad \text{et} \qquad k'_{OH} = 2 . 10^{-12}.$$

Les points expérimentaux figurés par des cercles proviennent de mesures cinétiques polarographiques, ceux en forme de croix × de mesures au pH-stat et enfin ceux repérés par + de mesures potentiométriques. En nous inspirant de mesures de Swain et Scott (6) de « pH » à l'aide de l'électrode de verre en milieu hydroorganique sur des solutions diluées de soude, nous avons trouvé $-\log K'_e = 15,7$ pour le milieu eau-dioxanne 50 %. En adoptant cette valeur et en considérant que les points expérimentaux se situent de façon satisfaisante par rapport à la courbe calculée de la

figure, on peut évaluer $k_{OH} = 10^4$ M^{-1}.mn^{-1} pour l'hydrolyse basique du chlorure de benzoyle en milieu eau-dioxanne 50 % tamponné à 0°.

En milieu suffisamment basique pour que l'acide benzoïque provenant de la réaction 1 se trouve partiellement ou totalement à l'état d'anion, en plus de la réaction d'hydrolyse se produit la réaction consécutive 2 qui est la cause d'écarts à la loi d'ordre 1 pour des taux d'hydrolyse importants :



(Sur des polarogrammes de solutions basiques de C_6H_5COCl à hydrolyse assez avancée, une vague d'anhydride benzoïque a pu être décelée.) Cette réaction parasite peut être négligée aux faibles taux d'hydrolyse et n'affecte pas les mesures de vitesses initiales.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) L. Boulares-Poinsignon et P. Federlin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1664.
(2) J. W. Churchill, M. Lapkin, F. Martinez et J. A. Zazlowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1944.
(3) C. G. Swain et S. D. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 658.
(4) R. F. Hudson et J. E. Wardill, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1729 et 3259.
(5) D. A. Brown et R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3352.
(6) C. G. Swain et C. B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 41 et 246.
(7) V. Gold, J. Hilton et E. G. Jefferson, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2756.

*(Laboratoire de Chimie
de la Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie
et Laboratoire de Chimie organique physique I,
Institut de Chimie de la Faculté des Sciences,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude structurale de quelques azines et diimines.*

Note (*) de M. Pierre Mauret, Mme Danielle Mermillod-Blardet et M. Louis Lafaille, présentée par M. Henri Normant.

La polarité des azines et diimines, l'existence des bandes infrarouges dissymétriques ou dédoublées correspondant aux groupements C=N, peuvent s'expliquer par l'existence de conformères de structures non symétriques.

Nous allons examiner la contribution que peut apporter la mesure des moments dipolaires à l'étude des composés dérivant des systèmes hétéro-insaturés de types $>C{=}N{-}N{=}C<$ (azines) ou $N{=}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{=}N$-(diimines), à la lumière des déterminations de spectrométrie infrarouge effectuées antérieurement ([1]).

Nous sommes en présence de molécules pour lesquelles on a le plus souvent proposé des structures planes totalement symétriques [([2]), ([3])]. Cependant toutes ces substances ont des moments dipolaires non négligeables (tableaux I et II). C'est pourquoi, en ce qui concerne les azines, certains auteurs [([9]), ([11])] seraient plutôt en faveur d'une conformation non plane.

TABLEAU I.

Benzalazine.

Avec W_2 de 7,0 à 15,2.10⁻⁴

$\alpha = 1{,}2, \quad \beta = -0{,}2$

$P_{2\infty} = 105{,}55 \text{ cm}^3, \quad R_{MD} = 67{,}41 \text{ cm}^3$

$\mu = 1{,}36 \pm 0{,}02$ D

Diéthylcétazine.

Avec W_2 de 72,1 à 131,9.10^{-4}

$\alpha = 1{,}9, \quad \beta = 0{,}04$

$P_{2\infty} = 119{,}67 \text{ cm}^3, \quad R_{MD} = 54{,}64 \text{ cm}^3$

$\mu = 1{,}78 \pm 0{,}02$ D

Diimine aniline.

Avec W_2 de 4,1 à 10,1.10^{-4}

$\alpha = 1{,}57, \quad \beta = 0{,}36$

$P_{2\infty} = 107{,}51 \text{ cm}^3, \quad R_{MD} = 74{,}79 \text{ cm}^3$

$\mu = 1{,}26 \pm 0{,}02$ D

Diimine p-anisidine.

Avec W_2 de 0,6 à 5,6.10^{-4}

$\alpha = 2{,}34, \quad \beta = 0{,}24$

$P_{2\infty} = 148{,}31 \text{ cm}^3, \quad R_{MD} = 86{,}52 \text{ cm}^3$

$\mu = 1{,}74 \pm 0{,}02$ D

Diimine p-bromoaniline.

Avec W_2 de 2,1 à 6,6.10^{-4}

$\alpha = 2{,}08, \quad \beta = 0{,}36$

$P_{2\infty} = 200{,}07 \text{ cm}^3, \quad R_{MD} = 90{,}22 \text{ cm}^3$

$\mu = 2{,}32 \pm 0{,}02$ D

Diimine p-cholroaniline.

Avec W_2 de 3,3 à 11,5.10^{-4}

$\alpha = 1{,}55, \quad \beta = 0{,}26$

$P_{2\infty} = 128{,}99 \text{ cm}^3, \quad R_{MD} = 84{,}46 \text{ cm}^3$

$\mu = 1{,}47 \pm 0{,}02$ D

Diimine p-toluidine.

Avec W_2 de 4,2 à 14,6.10^{-4}

$\alpha = 1{,}8, \quad \beta = 0{,}34$

$P_{2\infty} = 124{,}74 \text{ cm}^3, \quad R_{MD} = 84{,}09 \text{ cm}^3$

$\mu = 1{,}41 \pm 0{,}02$ D

Diimine diméthyl-m, p-aniline.

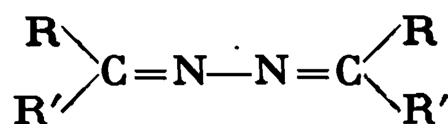
Avec W_2 de 5,7 à 13,6.10^{-4}

$\alpha = 1{,}96, \quad \beta = 0{,}31$

$P_{2\infty} = 145{,}40 \text{ cm}^3, \quad R_{MD} = 93{,}38 \text{ cm}^3$

$\mu = 1{,}59 \pm 0{,}02$ D

TABLEAU II.



Nom.	R.	R'.	μ(D).	Litt.	Solvant.
Benzalazine	H	C_6H_5	1,0	(4)	B
			1,36	–	B
Acétaldazine	H	CH_3	1,16	(5)	H
Diméthylcétazine	CH_3	CH_3	1,51	(6)	(Gaz)
Acétophénone azine	CH_3	C_6H_5	1,5	(7)	CCl_4
Diéthylcétazine	C_2H_5	C_2H_5	1,78	–	B
Azine de l'anisaldéhyde	H	$CH_3—O—C_6H_4—$	1,84	(8)	B + $CHCl_3$
Diacétate azine *p*-hydroxy-benzaldéhyde	H	$CH_3—C(=O)—O—C_6H_4—$	2,31	(8)	B + $CHCl_3$
Azine mixte de l'acétone et de la benzophénone	$(C_6H_5)_2C=N—N=C(CH_3)_2$		1,87	(7)	D

On sait que les moments dipolaires non nuls, obtenus par la méthode des solutions pour des molécules dont la symétrie ne fait aucun doute, ont été jusqu'ici expliqués par un effet de polarisation atomique particulièrement élevé :

pour la *p*-benzoquinone, μ = 0,65 D dans le benzène;

pour le fumaronitrile ou le *p*-dicyanobenzène, μ = 0,8 D dans le benzène.

On élimine cet effet en déterminant, lorsque cela est possible, le moment dipolaire en phase vapeur, par mesure de la constante diélectrique à différentes températures; pour les composés cités, on obtient alors un moment nul (10).

Sutton (6) a mesuré le moment dipolaire de la diméthylcétazine en phase vapeur; la valeur trouvée (1,51 D), comparée à la valeur que nous avons obtenue pour la diéthyleétazine (1,78 D) dans le benzène, exclut la possibilité d'un effet important de polarisation atomique.

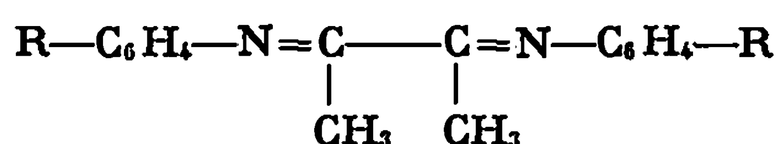
Ecartant l'hypothèse d'une rotation libre autour de la liaison N—N on pourrait admettre avec Sutton, soit « un blocage des deux parties de la molécule avec un angle différent de 180°, soit une proportion constante d'isomères de types *cis* et *trans* », le moment dipolaire ne variant pas avec la température.

Nous pensons que l'encombrement stérique exclut la forme « *cis* ». L'existence d'au moins une forme gauche en accord d'ailleurs, avec les conclusions de Penney (11) pour l'hydrazine, nous paraît plus probable.

D'autre part, l'étude infrarouge des azines montre que la bande d'absorption C=N est dissymétrique, ce qui laisse supposer l'existence de deux conformères.

Des conclusions analogues doivent être tirées de l'étude des diimines, qui présentent toutes un moment dipolaire assez important excluant une structure unique à centre de symétrie; la bande d'absorption infrarouge du groupement C=N, dans certains de ces composés, est nettement dédoublée. On peut alors admettre, avec une certitude plus grande que dans le cas des azines, l'existence de deux formes différentes, dont le pourcentage pourra varier en fonction du substituant (tableau III).

TABLEAU III.



	Diimine dérivant de	R.	μ (D).	ν (cm⁻¹) (9).
1.	*p*-toluidine	CH_3—	1,41	1638
2.	Diméthyl-*m*, *p*-aniline	*p*-CH_3— / *m*-CH_3—	1,59	1638 dissym.
3.	*p*-anisidine	CH_3O—	1,74	1636 dissym.
4.	Aniline	H	1,26	ν_m = 1637 m / 1647 m
5.	*p*-chloraniline	Cl—	1,47	ν_m = 1637 F / 1645 f
6.	*p*-bromaniline	Br—	2,32	ν_m = 1635 f / 1645 F

Ainsi, dans le cas des diimines 1, 2 et 3 pour lesquelles la bande infrarouge est peu déformée, l'une des formes peut être prépondérante. Par contre pour les diimines 4, 5 et 6 le dédoublement est en faveur de la présence de deux formes en quantité voisine, avec une inversion probable de pourcentage entre les diimines 5 et 6. La valeur élevée du moment dipolaire du dérivé *p*-bromé comparée à celle du dérivé *p*-chloré, alors que les polarités de ces composés devraient être pratiquement identiques, s'interprête très bien si l'on admet que la forme la plus polaire est en pourcentage supérieur pour le composé 6. D'après Allinger ([12]), on doit alors s'attendre à ce que la bande forte (F) corresponde à la fréquence la plus élevée; sur le tableau III on voit qu'il en est bien ainsi.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Toutes les mesures ont été effectuées dans un laboratoire climatisé à 20 ± 0,5°C avec un degré hygrométrique constamment inférieur à 50 %.

Les solides ont été recristallisés plusieurs fois dans l'alcool; avant chaque mesure, après avoir été finement pulvérisés, ils ont séjourné pendant 24 h dans un dessicateur à chlorure de calcium. La diéthylcétazine a été redistillée (193°C).

Nous avons utilisé la formule de Debye $\mu = 0{,}01281\sqrt{(P_{2\infty} - R_{MD})\,T}\,.D$, où les polarisations pour une dilution infinie ont été évaluées par la méthode Halverstadt et Kumler ([13]). Les réfractions moléculaires pour la raie D

du sodium ont été déterminées par additivité des réfractions de liaison [14]. Les constantes diélectriques ont été mesurées avec un appareil « W. T. W. » de type DM 01.

Les diimines ont été mesurées à 25°C dans le tétrachlorure de carbone, et les azines dans le benzène (tableau I) : d'après Ulich et Nespital il y aurait interaction de l'hydrazine et de ses dérivés avec CCl_4 [4].

Les conditions d'obtention des spectres infrarouges ont été publiées par ailleurs [[1], [7]].

Nota. — Dans l'article : *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 306 [1], au tableau II les fréquences des bandes C=N correspondent toutes à des solutions dans CCl_4 et non au produit pur, comme il est indiqué dans la première colonne.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) R. Mathis-Noël, L. Lafaille et A. Lattes, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 306.
(2) J. Elguero, R. Jacquier et C. Marzin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1967, p. 3005.
(3) J. Elguero, R. Jacquier et C. Marzin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1968, p. 713.
(4) L. F. Audrieth, W. Nespital et U. Ulich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 673.
(5) W. West et R. B. Killingsorth, *J. Chem. Physics*, 6, 1938, p. 1.
(6) G. I. M. Bloom et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 727.
(7) L. Lafaille, *Thèse*, Toulouse, 1967.
(8) V. N. Tsvetkov et V. Marinin, *Zhur. Eksptl. Teoret. Fiz*, 18, 1948, p. 641.
(9) B. A. Arbuzov, Yu Samitov et Yu P. Kitaev, *Bull. Acad. Se. U. R. S. S.*, 1, 1966, p. 55.
(10) A. L. Mac Clellan, *Tables of experimental dipole moments*, 1963, W. H. Freeman and Co., London.
(11) W. G. Penney et G. B. B. Sutherland, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1934, p. 898; *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 492.
(12) N. L. Allinger, J. Allinger, N. A. Le Bel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2926.
(13) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(14) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffrey et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.

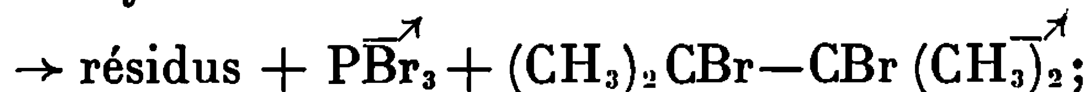
(*Laboratoire de Chimie systématique,*
Laboratoire de Chimie physique II,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la pyrolyse de quelques composés d'addition diène-trihalogénure de phosphore.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Gérard Mavel**, présentée par M. Henri Normant.

La pyrolyse d'un composé d'addition diène-trihalogénure de phosphore fournit outre des polymères, le trihalogénure de phosphore et l'hydrocarbure résultant de l'addition de deux molécules d'hydracide halogéné sur le diène utilisé.

Dans le cadre d'un travail sur les hétérocycles du type phospholène, nous avons étudié la décomposition thermique des composés d'addition diméthyl-2.3 butadiène-1.3 PBr_3; diméthyl-2.3 butadiène-1.3 PCl_3 et isoprène-PBr_3. La décomposition est conduite sous vide à une température pouvant atteindre 200°C. Les réactions principales sont schématisés comme suit :

I. diméthyl butadiène-PBr_3



$$\rightarrow \text{résidus} + PBr_3\nearrow + (CH_3)_2CBr{-}CBr(CH_3)_2\nearrow;$$

II. diméthyl butadiène-PCl_3



$$\rightarrow \text{résidus} + PCl_3\nearrow + CH_2ClCH(CH_3){-}CCl(CH_3)_2\nearrow;$$

III. isoprène-PBr_3



$$\rightarrow \text{résidus} + PBr_3\nearrow + CH_2Br{-}CH_2{-}CBr(CH_3)_2\nearrow.$$

Le trihalogénure de phosphore a été mis en évidence dans les produits volatils de la façon suivante :

a. La R. M. N. du proton fournit un spectre identique pour le distillat brut et pour la phase organique obtenue après hydrolyse de ce dernier. Cette phase ne contient pas de phosphore.

b. Le traitement du distillat brut pour le bromure de phényl magnésium fournit comme seuls dérivés phosphorés $(C_6H_5)_3P$ souillé de $(C_6H_5)_3P=O$ qui ont identifiés par leurs spectres infrarouges et leurs points de fusion.

Les réactions I et II sont beaucoup plus difficiles que la réaction III : le rendement de la transformation du diène en hydrocarbure halogéné est de l'ordre de 4 % pour la réaction I et de l'ordre de 8 % pour la réaction III avec des conditions opératoires identiques. On a pu récupérer de l'acide oxo-1 hydroxy-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 par hydrolyse des résidus de la réaction I, ce qui prouve la stabilité de cet hétérocycle particulier (stabilisation par les deux groupements méthyle).

Divers auteurs [(1), (2)] ont décrit la double addition de HBr à l'isoprène et de HCl au diméthyl butadiène. Les hydrocarbures obtenus sont ceux qui ont été mis en évidence dans ce cas précis. On constate cependant que les réactions I et II ne fournissent pas le même type d'hydrocarbure halogéné; ceci est peut-être lié aux structures différentes des deux composés d'addition (*voir* la partie R. M. N.)

Campbell et coll. ([3]) ont déjà montré que la réaction du diphényl-1.4 et du tétraphényl-1.2.3.4 butadiène avec la phényldichlorophosphine fournissait les phospholes correspondants avec départ de HCl et que le premier stade de la réaction était le composé d'addition diène-phényldichlorophosphine.

Le type de réaction décrit ci-dessus apporte la preuve que les composés d'addition diène-trichlorure ou tribromure de phosphore peuvent perdre des molécules d'acide chlorhydrique ou bromhydrique qui peuvent s'additionner sur les diènes provenant de leurs dissociations concomitantes.

Partie expérimentale. — A. Les composés d'addition sont préparés sous argon dans le réacteur où est ensuite effectué la pyrolyse ([4]). Les diènes sont distillés juste avant l'emploi et leurs puretés contrôlées par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement de la pyrolyse dépend beaucoup de la forme du réacteur. La surface de chauffe doit être maximale et l'épaisseur du solide pyrolysé minimale. On chauffe jusqu'à 200°C sous 0,1 mm de mercure. Les produits volatils sont piégés dans l'azote liquide, hydrolysés, rassemblés dans du tétrachlorure de carbone. Après séchage, on chasse le tétrachlorure sous vide à la température ordinaire.

Dans le premier cas, le produit brut précipite à froid. On le recristallise dans un mélange eau-alcool éthylique et on le sublime deux fois sous vide à 60°C. On obtient 5 g de produit à partir de 142,6 g (50 cm^3) de PBr_3 et 43,2 g de diène.

F 172-173°C (légère décomposition); masse moléculaire 246 (théorie 244). Analyse % : C 29,45; H 5,01; Br 65,49; théorie, C 29,53; H 4,96; Br 65,49.

Dans le deuxième cas, le produit est distillé, $É_{14}$ 112° (non corrigé), n_D^{20} 1,4579 [n_D^{20} 1,4559 selon ([2])]. La pureté est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse et la formule par R. M. N. du proton.

Dans le troisième cas, la solution dans le tétrachlorure est traitée au permanganate dilué avant évaporation pour éliminer des impuretés provoquant la décomposition du produit. On élimine les légers restant, en tirant sous 0,1 mm le produit brut à — 70°C. On effectue ensuite une distillation moléculaire à 0°C sous 0,1 mm. On obtient ainsi 11 g de produit pur à partir de 142,6 g de PBr_3 et 35,9 g de diène.

$É_{6,5}$ 105-106°C (avec décomposition); n_D^{20} 1,5085; masse moléculaire 234 (théorie 230). Analyse % : C 26,68; H 4,39; Br 69,37; théorie, C 26,11, H 4,38; Br 69,50 %).

B. *Spectres de R. M. N. du proton.* — Ces spectres ont été obtenus sur appareils « Perkin-Elmer » R 10 ou R 12 à la fréquence de 60 MHz.

Pour $(CH_3)_2CBr—CBr(CH_3)_2$ on note un pic simple à $2,0.10^{-6}$ [*cf.* : Le CH_3 de $(C\underline{H}_3)_2CBrCH_2Br$ est à $1,90.10^{-6}$(« Varian » 412) ([5])]. Pour $(CH_3)_2CBrCH_2CH_2Br$ on note le CH_3 simple à $1,68.10^{-6}$ et le système $CH_2—CH_2$ centré à 2,32 et $3,22.10^{-6}$ [*cf.* : Le CH_3 de $(C\underline{H}_3)_2CHBr$ est à $1,68.10^{-6}$ (Bovey 280). Le CH_2 central de $BrCH_2CH_2CH_2Br$ est à $2,36.10^{-6}$ et les CH_2 extrêmes à $3,58.10^{-6}$ (Bovey 252)]. Le spectre de

$CH_2ClCH(CH_3)—CCl(CH_3)_2$ s'explique en admettant que la libre rotation autour de la liaison $\underset{2}{C}—\underset{3}{C}$ est empêchée. Le groupement $(C\underline{H}_3)_2CCl$ fournit deux pics centrés autour de $1,57.10^{-6}$. Le groupement $C\underline{H}_2Cl$ constitue un système AB avec couplage au CH voisin. A est centré à $3,28.10^{-6}$ B à $3,92.10^{-6}$. Le $C\underline{H}_3CH—$ donne un doublet à $1,17.10^{-6}$. Le CH central fournit un multiplet complexe aux environs de 2.10^{-6}. Notons que $(C\underline{H}_3)_3CCl$ présente un pic à $1,58.10^{-6}$ (Bovey 503 *a*), que les CH_3 extrêmes et le CH_2 central de $ClC\underline{H}_2—C\underline{H}_2—CH_2Cl$ sont respectivement à 3,70 et $2,20.10^{-6}$ (Bovey 257) et que les CH_3, le CH et le CH_2Cl de $(CH_3)_2CHCH_2Cl$ sont respectivement à 1,01, 1,58 et $3,35.10^{-6}$ (Bovey 502), ce qui confirme les attributions faites.

On a également étudié en R. M. N. du proton les solutions dans le diméthylsulfoxyde deutéré des composés d'addition diméthylbutadiène PCl_3 et PBr_3. Ces solutions se font avec dégagement de chaleur et évoluent avec formation d'un précipité.

La solution fraîche du composé diméthylbutadiène-PCl_3 contient de l'acide oxo-1 hydroxy-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 dû aux traces d'eau que contient le DMSO, acide dont nous avons déjà décrit le spectre ([6]). Cela permet un étalonnage.

Le produit majoritaire a été identifié comme étant le oxo-1 chloro-1 diméthyl-3.4 phospholène-2. On note un doublet $C\underline{H}_3\underset{|}{C}H$ à $1,11.10^{-6}$ (couplage ~ 7 c/s), un singulet $C\underline{H}_3—C=$ à $1,91.10^{-6}$ et un doublet $=C\underline{H}—P$ à $5,93.10^{-6}$ (couplage 25 c/s).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Arbuzov ([7]).

La solution du composé diméthylbutadiène-PBr_3 contient elle aussi de l'acide. On note l'absence totale de protons éthyléniques et la présence d'un CH_3 simple à $1,93.10^{-6}$. La superposition des motifs $C\underline{H}_2—P$ interdit l'interprétation du massif correspondant. Il semble toutefois que l'on puisse conclure à une différence de structure des composés d'addition initiaux.

(*) Séance du 19 mai 1969.

([1]) IPATIEFF, *J. Prakt. Chem.*, (2), 55, p. 2-8.

([2]) L. F. HATCH et G. E. JOURNEAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3712-3714.

([3]) I. G. M. CAMPBELL, R. C. COOKSON, M. B. HOCKING et A. N. HUGHES, *J. Chem. Soc.* (London), mars 1965, p. 2184.

([4]) U. HASSERODT, K. HUNGER et F. KORTE, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1563-1575.

([5]) Les spectres en question sont décrits, selon le cas, et sous les numéros indiqués, dans le catalogue de spectres Varian (vol. I et II) et dans F. A. BOVEY, N. M. R. Data Tables for Organic Compounds, I, Interscience.

([6]) F. MATHEY et G. MAVEL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 855.

([7]) B. A. ARBUZOV, O. A. VIZEL, Y. Y. SAMITOV et K. M. IVANOVSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk U. S. S. R.*, (3), 159, 1964, p. 582-585 (traduction).

(*Institut National de Recherche de Chimie appliquée, 91-Vert-le-Petit, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de la décomposition d'aldéhydes polyacétyléniques conjugués.* Note (*) de MM. **Alain Gorgues** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse des acétals p-X—C_6H_4—$(C{\equiv}C)_2$—$CH(OEt)_2$ (X = Me, Cl, Br et NO_2), Bu—$(C{\equiv}C)_2$—$CH(OEt)_2$ et C_6H_5—$(C{\equiv}C)_3$—$CH(OEt)_2$ et des acides



$$p\text{-X—}C_6H_4\text{—}(C{\equiv}C)_2\text{—}CO_2H.$$

Tous les aldéhydes préparés par formolyse des acétals peuvent subir une réaction de duplication avec dégagement de CO et formation de



$$R\text{—}C{\equiv}C\text{—}CH{=}C(CHO)\text{—}(C{\equiv}C)_2\text{—}R$$

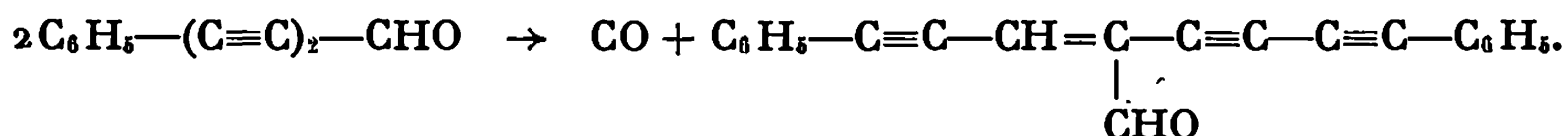
ou de



$$C_6H_5\text{—}(C{\equiv}C)_2\text{—}CH{=}C(CHO)\text{—}(C{\equiv}C)_3\text{—}C_6H_5.$$

Les aldéhydes X—C_6H_4—$(C{\equiv}C)_2$—CHO sont cependant suffisamment stables à température ordinaire pour être isolés à l'état pur.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) que l'aldéhyde diacétylénique conjugué C_6H_5—$(C{\equiv}C)_2$—CHO, préparé par formolyse de son acétal, est très peu stable et ne peut pratiquement être isolé à l'état pur car il se transforme, au bout de quelques minutes à la température ordinaire, en un solide jaune vif avec dégagement d'oxyde de carbone :



$$2\,C_6H_5\text{—}(C{\equiv}C)_2\text{—}CHO \rightarrow CO + C_6H_5\text{—}C{\equiv}C\text{—}CH{=}\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C}}\text{—}C{\equiv}C\text{—}C{\equiv}C\text{—}C_6H_5.$$

Nous avons tenté de généraliser cette curieuse réaction et dans ce but étudié la préparation et la formolyse des quatre acétals aromatiques parasubstitués



(I) $\quad$ X—C_6H_4—$(C{\equiv}C)_2$—$CH(OEt)_2$ $\quad$ avec $\quad$ X = CH_3, Cl, Br et NO_2,

de l'acétal aliphatique



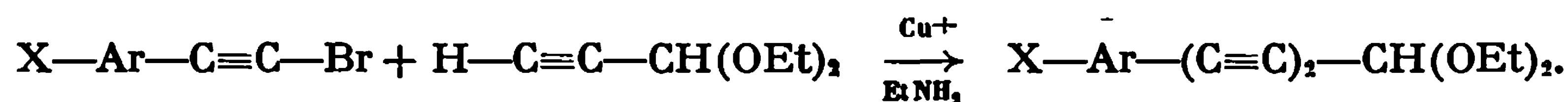
(II) $\quad$ n-Bu—$(C{\equiv}C)_2$—$CH(OEt)_2$

et de l'acétal triacétylénique



(III) $\quad$ C_6H_5—$(C{\equiv}C)_3$—$CH(OEt)_2$.

1. Préparation des acétals. — Les *acétals* (I) ont été obtenus par la réaction de couplage (réalisée à 25-30°) :



$$X\text{—}Ar\text{—}C{\equiv}C\text{—}Br + H\text{—}C{\equiv}C\text{—}CH(OEt)_2 \xrightarrow[EtNH_2]{Cu^+} X\text{—}Ar\text{—}(C{\equiv}C)_2\text{—}CH(OEt)_2.$$

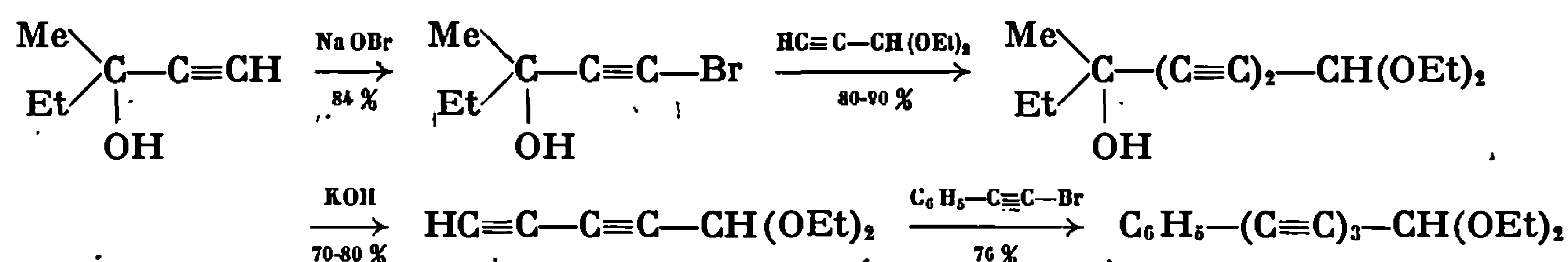
Les rendements, relativement bons dans le cas de X = CH_3 (70 %), Cl (58 %) et Br (57 %), s'abaissent à 30 % dans le cas de X = NO_2, par

suite de la formation de *p*-nitrophénylacétylène et de produits supérieurs qui résultent, comme l'a montré une étude du produit brut par chromatographie sur couche mince, d'une addition de l'éthylamine sur une partie de l'acétal diacétylénique.

Ces acétals sont des solides, F 39,5-40°,5 ($X = CH_3$), 44-45° (Cl), 63-64° (Br) et 98-100° (NO_2).

L'acétal (II) a été préparé de façon analogue à partir du bromo-1 hexyne, en maintenant la température au cours de la réaction de couplage au-dessous de 12° (Rdt 81 %). Il a déjà été préparé (²) par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien $Bu-(C\equiv C)_2-MgBr$ (Rdt 56 %); liquide $É_{0,7}$ 101,5-102°, n_D^{19} 1,4790.

L'acétal (III) a été préparé à partir d'un éthynylcarbinol commercial :



A noter que l'action de la potasse sur l'alcool diacétylénique (réalisée vers 80-90° sous une pression de 2 à 3 mm de mercure) s'accompagne d'une décomposition brutale du résidu en fin d'opération.

L'acétal (III) brut qui renferme une petite quantité de composés aminés, est purifié par chromatographie sur acide silicique; c'est un liquide jaune-pâle, brunissant rapidement à l'air même à — 20° mais que l'on peut conserver pendant plusieurs jours à 0° après dilution avec de l'éther. Sa structure a été confirmée par spectroscopie infrarouge et ultraviolette.

2. Préparation et étude de la décomposition des aldéhydes $X-Ar-(C\equiv C)_2-CHO$. — La substitution du noyau stabilise ces aldéhydes : tandis que le dérivé phénylé se décomposait au bout de quelques minutes, les aldéhydes para-substitués obtenus avec de bons rendements (90 à 94 %) par action de HCO_2H sur les acétals (I), sont des solides pouvant être conservés sans décomposition plusieurs mois à la température ordinaire et à l'obscurité ($X = NO_2$, Cl, Br) ou ne se décarbonylant que très lentement dans ces conditions ($X = Me$). Il est par suite possible d'en faire une étude classique : analyses élémentaires, spectres infrarouge, R. M. N. et ultraviolet et transformation en dinitro-2.4 phénylhydrazones.

Nous avons confirmé leur structure par oxydation chromique en acides que nous avons comparés aux produits de la réaction de couplage



obtenus avec de bons rendements : 93($X = Me$), 80(Cl), 92(Br) et 53 % (NO_2). Notons à ce sujet l'existence pour chacun de ces trois derniers

acides de deux formes allotropiques fondant avec décomposition à des températures pratiquement identiques mais de spectres infrarouges (en suspension dans le nujol) très différents : la bande C=O se situe vers 6,0 μ pour l'une des formes, généralement obtenue par évaporation d'une solution éthérée, et vers 5,79 μ pour l'autre forme préparée par recristallisation dans l'alcool dilué. Les spectres des solutions de ces deux variétés dans $CHCl_3$ sont évidemment identiques (bande C=O de 5,85 à 5,88 μ selon la nature de X).

Bien que les aldéhydes X—Ar—$(C\equiv C)_2$—CHO puissent être caractérisés par un point de fusion instantanée (au banc), ils se décomposent brutalement lorsqu'on les chauffe à l'état solide à une température comprise entre 60 et 100° avec dans certains essais, explosion avec flamme et formation d'une masse charbonneuse. Il est cependant possible de maîtriser cette décomposition et d'obtenir les dérivés


X—Ar—C≡C—CH=C(CHO)—$(C\equiv C)_2$—Ar—X

attendus en opérant en solution : ébullition pendant quelques heures d'une solution benzénique ou (cas de X = NO_2) toluénique. Ces composés de duplication sont des solides jaunes, stables à l'obscurité mais brunissant à la lumière, que l'on peut recristalliser dans l'anhydride acétique. Leur structure a été confirmée par l'analyse élémentaire et la comparaison de leurs spectres ultraviolet et infrarouge avec celui du dérivé phénylé que nous avons précédemment étudié.

TABLEAU.

Aldéhydes X—Ar—$(C\equiv C)_2$—CHO *et dérivés.*

(Point de fusion instantanée au banc.)

X.	Aldéhydes.	2.4-DNP.	Acides.	Aldéhydes de duplication (*).	
CH_3	80°	164-166°	236-238°	163-166°	(43,5 %)
Cl	115	157	226-228	228-230	(60)
Br	120	188-190	238-240 (**)	242-244	(55)
NO_2	146	–	235-238 (**)	218-222 (**)	(35)

(*) Point de fusion et rendement par rapport à l'aldéhyde diacétylénique.
(**) Avec explosion.

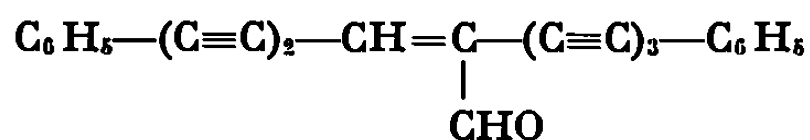
3. Décomposition de l'aldéhyde Bu—$(C\equiv C)_2$—CHO. — Cet aldéhyde n'a pu être purifié : la formolyse à température ordinaire de son acétal mène à un liquide jaunâtre, non distillable sans décomposition (dinitro-2.4 phénylhydrazone F 78-79°). Les études par R. M. N. et infrarouge montrent que ce composé ne se décarbonyle que lentement à la température ordinaire si on le dissout, dès sa préparation, dans un assez grand volume de CCl_4 ou de benzène (15 cm^3 environ par gramme) : ces

solutions fraîchement préparées permettent l'obtention par application de la réaction de Wittig, de l'ester $Bu-(C{\equiv}C)_2-CH{=}CH-CO_2Et$ déjà décrit (2).

En solution concentrée ou à chaud, la décarbonylation est beaucoup plus rapide; elle peut être suivie en R. M. N. par l'apparition et l'augmentation en intensité relative d'un deuxième signal CHO à 10.10^{-6} et d'un triplet centré à $6{,}86.10^{-6}$ attribuable au proton éthylénique couplé à longue distance avec le radical butyle (J = 2,7 c/s); cette décomposition est pratiquement terminée après 8 h d'ébullition d'une solution à 7 % environ dans CCl_4.

Comme l'aldéhyde de départ, l'aldéhyde de duplication est un liquide qui a dû être analysé sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone F 106-108° (déc.).

4. Décomposition de l'aldéhyde $C_6H_5-(C{\equiv}C)_3-CHO$. — La formolyse à température ordinaire de son acétal s'accompagne d'un dégagement d'oxyde de carbone avec formation d'un solide noirâtre duquel nous avons pu isoler (avec un rendement de 34 % par rapport à l'acétal de départ) après lavage à température ordinaire avec de l'acétate d'éthyle et recristallisation dans l'acétone, un solide jaune brun, F_{inst} 167-168° (déc.), explosant avec flamme au-dessus de 180°; l'analyse élémentaire et les études spectroscopiques montrent que l'on peut lui attribuer, en généralisant notre étude des aldéhydes diacétyléniques, la formule



Spectre infrarouge (suspension dans l'hexachlorobutadiène) : bandes C≡C à 2 177, 2 189 et 2 201, C=O à 1 701, C—H aldéhyde à 2 842 cm^{-1}.

Spectre de R. M. N. (solution dans CS_2) : CHO $\delta = 9{,}90.10^{-6}$; CH= $\delta = 6{,}93.10^{-6}$ (par rapport au T. M. S.). Il n'y a pas de couplage entre ces protons.

Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) A. Gorgues et E. Levas, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1055. Signalons une erreur typographique dans le texte de cette Note : le point de fusion du diphényl-1.8 formyl-4 octène-3 triyne-1.5.7 est de 129,5-131°,5 *au lieu de* 192,5-131°,5.

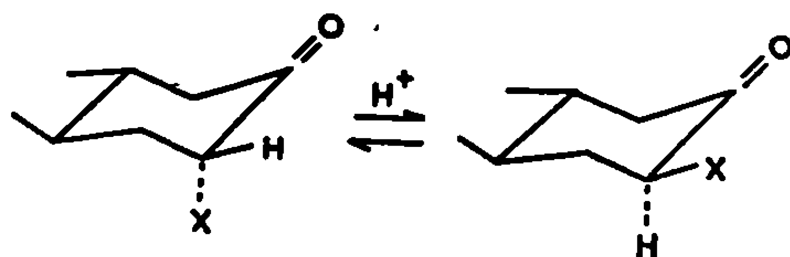
(2) B. P. Gusev et V. F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., n° 5, 1965, p. 851.

(Laboratoire de Chimie organique C,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.)

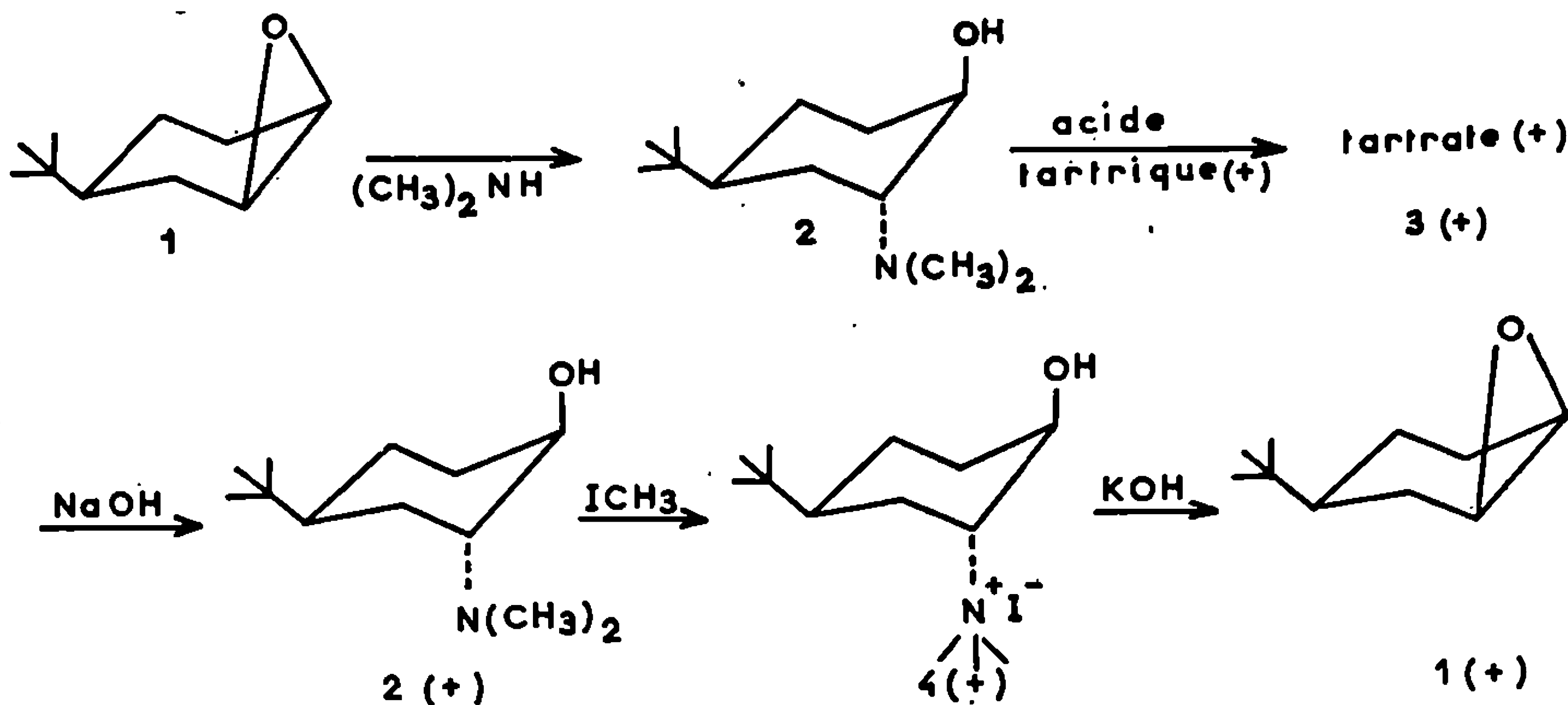
CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme d'épimérisation des cétones α-halogénés. Synthèse d'halogéno-2 t-butyl-4 cyclohexanones optiquement actives.* Note (*) de M. **Patrice Moreau** et Mme **Éliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

Dans le cadre d'une étude du mécanisme d'épimérisation des cétones α-halogénées, la synthèse des halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones épimères optiquement actives a été effectuée. Des mesures polarimétriques et de dispersion rotatoire optique permettent de montrer que l'épimérisation s'effectue sans racémisation.

En vue d'étudier le mécanisme d'épimérisation d'α-halogénocyclanones en milieu acide ([1]) nous avons été amenés à synthétiser les halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones optiquement actives.



Le dédoublement des deux antipodes optiques a été effectué par l'intermédiaire des tartrates du diméthylamino-2 *trans* *t*-butyl-4 *cis* cyclohexanol 2, suivant une technique décrite par L. Mion en série décalinique *trans* ([2]) (*schéma* 1).



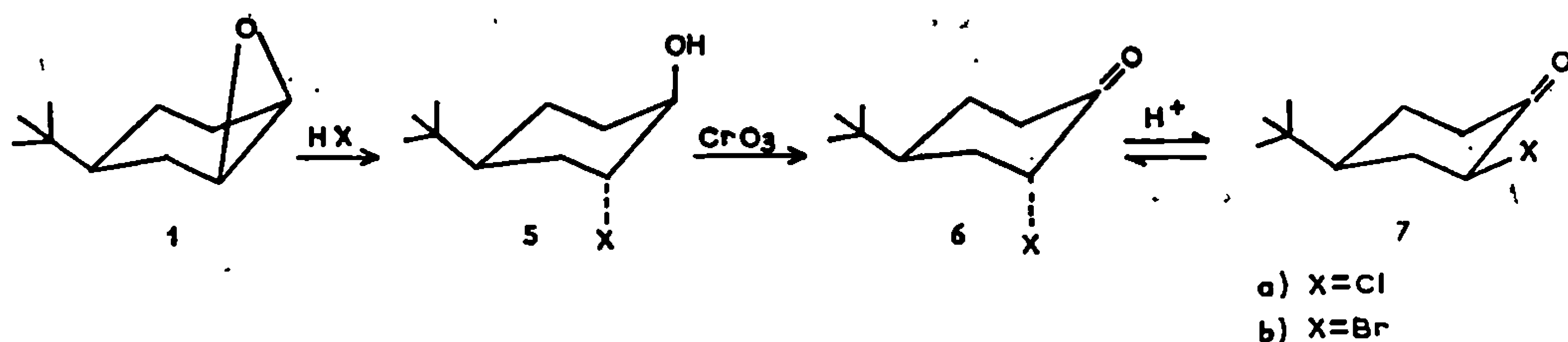
L'action de la diméthylamine en solution aqueuse à 40 % sur l'époxy-1.2 *t*-butyl-4 cyclohexane *cis* ([1]) fournit le diméthylaminoalcool 2. Le composé 2, en solution dans l'acétone anhydre est traité à chaud, mole à mole, par l'acide tartrique (+) dissous dans le minimum d'éthanol absolu. On obtient après 48 h un composé pâteux, qui, après trois recristallisations dans l'acétone anhydre, possède un point de fusion constant : F 128-129°, et

dont le pouvoir rotatoire n'évolue plus : $[\alpha]_D^{25} + 28^o$ (mesuré dans l'eau). Ce tartrate 3 (+) est très hygroscopique, très soluble dans les solvants habituels (en particulier les solvants hydroxylés) autres que l'acétone dans laquelle il est peu soluble.

Le traitement par la soude du tartrate (+) libère l'antipode droit du diméthylaminoalcool 2 (F 66°, $[\alpha]_D^{25}$ (EtOH) + 24°); qui par l'intermédiaire de son iodométhylate 4 (+) [F 203°, $[\alpha]_D^{25}$ (EtOH) + 13°,5] conduit à l'isomère droit de l'époxyde 1 (+) [$É_{15}$ 85°, $[\alpha]_D^{25}$ (EtOH) + 23°] identifié par son spectre infrarouge identique à celui de l'époxyde racémique.

Nous avons pu préparer les énantiomères gauches des différents composés de cette synthèse, à partir des queues de cristallisation du tartrate 3 (+). Ces dernières traitées par la soude, permettent de régénérer un aminoalcool, enrichi en isomère gauche. Par réaction avec l'acide tartrique (—) il conduit, après trois recristallisations dans l'acétone anhydre, au tartrate 3 (—) [F 129°, $[\alpha]_D^{25}$ (H_2O) — 28°], et finalement (*schéma* 1) à l'antipode gauche de l'époxyde 1 [$[\alpha]_D^{25}$ (EtOH) — 23°,5].

Les halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones optiquement actives épimères, + et —, ont été obtenues à partir des époxydes 1 optiquement actifs, par l'intermédiaire des halogéno-2 *trans* *t*-butyl *cis* cyclohexanols selon un processus (*schéma* 2) déjà décrit pour les composés racémiques ([1]).



HALOGÉNO-2 *trans* *t*-BUTYL-4 *cis* CYCLOHEXANOLS. — La configuration *trans* diaxiale de ces halohydrines a été mise en évidence pour les composés racémiques ([1]). Les constantes physiques des composés optiquement actifs sont les suivantes :

5 *a*. F 97°, $[\alpha]_D^{25}$ (EtOH) + 49°.

Analyse : $C_{10}H_{10}OCl$, calculé %, C 62,99; H 9,97; trouvé %, C 63,04; H 10,14.

5 *b*. F 84°, $[\alpha]_D^{25}$ (EtOH) + 60°.

Analyse : $C_{10}H_{10}OBr$, calculé %, C 51,06; H 8,08; trouvé %, C 50,97; H 7,95.

Les mêmes chiffres en valeur absolue ont été obtenus pour les pouvoirs rotatoires des énantiomères gauches.

HALOGÉNO-2 *t*-BUTYL-4 CYCLOHEXANONES OPTIQUEMENT ACTIVÉS. — Les halogénocétones axiales 6 (+ et —) obtenues par oxydation chromique des halohydrines en milieu non équilibrant, sont liquides, elles n'ont été

purifiées, ni par distillation, ni par chromatographie, afin d'éviter qu'elles ne s'épimérisent. Nous avons préparé les halogénocétones équatoriales 7 *a* et 7 *b* par épimérisation, dans l'acide acétique au moyen de l'hydracide correspondant ([1]), des halogénocétones axiales 6 *a* et 6 *b*. Recristallisées dans le pentane, elles fondent à : 7 *a*, F 52-53°; 7 *b*, F 41°.

Les données spectroscopiques et polarimétriques des énantiomères droits de ces halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones sont résumées dans le tableau. Des résultats identiques en valeur absolue ont été obtenus pour les énantiomères gauches.

TABLEAU.

	I. R. (CCl_4).	U. V. (CCl_4).			D. R. (CCl_4). Pic.		D. R. (CCl_4). Trou.			
	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	λ_{max} (nm).	ε.	$[\alpha]_D^{25}$.	[Φ].	λ (nm).	[Φ].	λ (nm).	*a*.	λ_0 (nm).
6 *a*.....	1725	309	40	+215	+ 7 430	331	— 6 730	280	+150,6	308
6 *b*.....	1725	314	87	+258	+10 480	335	—10 960	288	+203,8	314
7 *a*.....	1740	285	21	+ 35,5	+ 540	323	— 395	293	+ 9,4	307
7 *b*.....	1735	290	27	+ 36	+ 968	325	— 1 030	293	+ 20	308
8 (*).....	1715	283	18	—	—	—	—	—	—	—

(*) 8 = *t*-butyl-4 cyclohexanone.

Contrairement à ce qui est généralement observé, les courbes de dispersion rotatoire des halogénocétones équatoriales 7 *a* et 7 *b* présentent des λ_0 à 307 et 308 nm, différents des λ_{max} en ultraviolet qui sont respectivement à 285 et 290 nm. Des observations analogues ont été faites pour la bromo-2α-cholestanone-3 (U. V. : 286; D. R. : 293) ([4]) et pour certains composés de la série du camphre ([5]). Une interprétation théorique ([6]) a été donnée de ces anomalies.

L'application de la règle de l'octant ([7]) aux halogénocétones 6 et 7 permet de déterminer leur configuration absolue, à savoir, selon la notation de Cahn, Ingold et Prelog ([8]), pour les énantiomères (+) : 2 S, 4 R pour 6 *a* et 6 *b*; et 2 R, 4 R pour 7 *a* et 7 *b*.

Équilibres d'épimérisation. — Les équilibrations des chlorocétones 6 *a* et 7 *a* ont été effectuées par HCl dans AcOH et dans CCl_4, celles des bromocétones 6 *b* et 7 *b* par BrH dans les mêmes solvants. L'évolution des équilibres a été suivie par polarimétrie. A partir des halogénocétones à halogène axial, la valeur absolue de l'angle de rotation diminue puis se stabilise lorsque l'équilibre est atteint, alors qu'à partir des épimères équatoriaux, elle croît pour atteindre la valeur correspondant à l'équilibre précédent.

Les courbes de D. R. des mélanges à l'équilibre manifestent un effet Cotton de même signe que celui des halogénocétones de départ.

Les halogénocétones à halogène équatorial 7 *a* et 7 *b* obtenues par cristallisation à partir des mélanges équilibrés, présentent un effet Cotton plus faible, mais de même signe que celui des épimères axiaux dont elles sont issues (tableau). Leur pureté optique a été trouvée égale à 98 ± 2 % (9).

Ces différents résultats nous ont permis de tirer des conclusions intéressantes, en rapport avec le mécanisme de l'épimérisation des cétones α-halogénées [(10), (11)].

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) P. Moreau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) L. Mion, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2950.

(3) J. Sicher, F. Sipos et M. Tichy, *Coll. czech. chem. Comm.*, 26, 1961, p. 847.

(4) C. Djerassi, H. Wolf et E. Bunnenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 324.

(5) T. M. Lowry, *Optical Rotatory Power*, Longmans, Green et Cie, Londres, 1953, p. 405-408.

(6) W. Moffitt et A. Moscowitz, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 648.

(7) C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*, Me Graw Hill Book Cie, New York, 1960, p. 181; W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4013.

(8) R. S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog, *Experientia*, 12, 1956, p. 81; R. S. Cahn, *J. Chem. Educ.*, 1964, p. 116.

(9) C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4009. M. le Professeur Jacques et Mme Fouquey ont bien voulu effectuer pour nous ces déterminations.

(10) P. Moreau, A. Casadevall et E. Casadevall, Communication orale, *Journées de Chimie organique*, Orsay, septembre 1968.

(11) P. Moreau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 82, Faculté des Sciences de Montpellier, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de faibles teneurs en vapeur d'eau sur l'oxydation et l'hydruration des alliages zirconium-cuivre dans le gaz carbonique aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Raymond Darras**, **Pierre Baque** et **Jacques Sannier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence de vapeur d'eau dans le gaz carbonique accroît sensiblement la vitesse d'oxydation des alliages zirconium-cuivre. Cependant la pénétration de l'hydrogène reste faible dans ces alliages, contrairement au cas du zirconium non allié.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons traité de l'oxydation des alliages zirconium-cuivre, titrant 1 à 4 % de cuivre (en poids), dans le gaz carbonique sec entre 600 et 700°C.

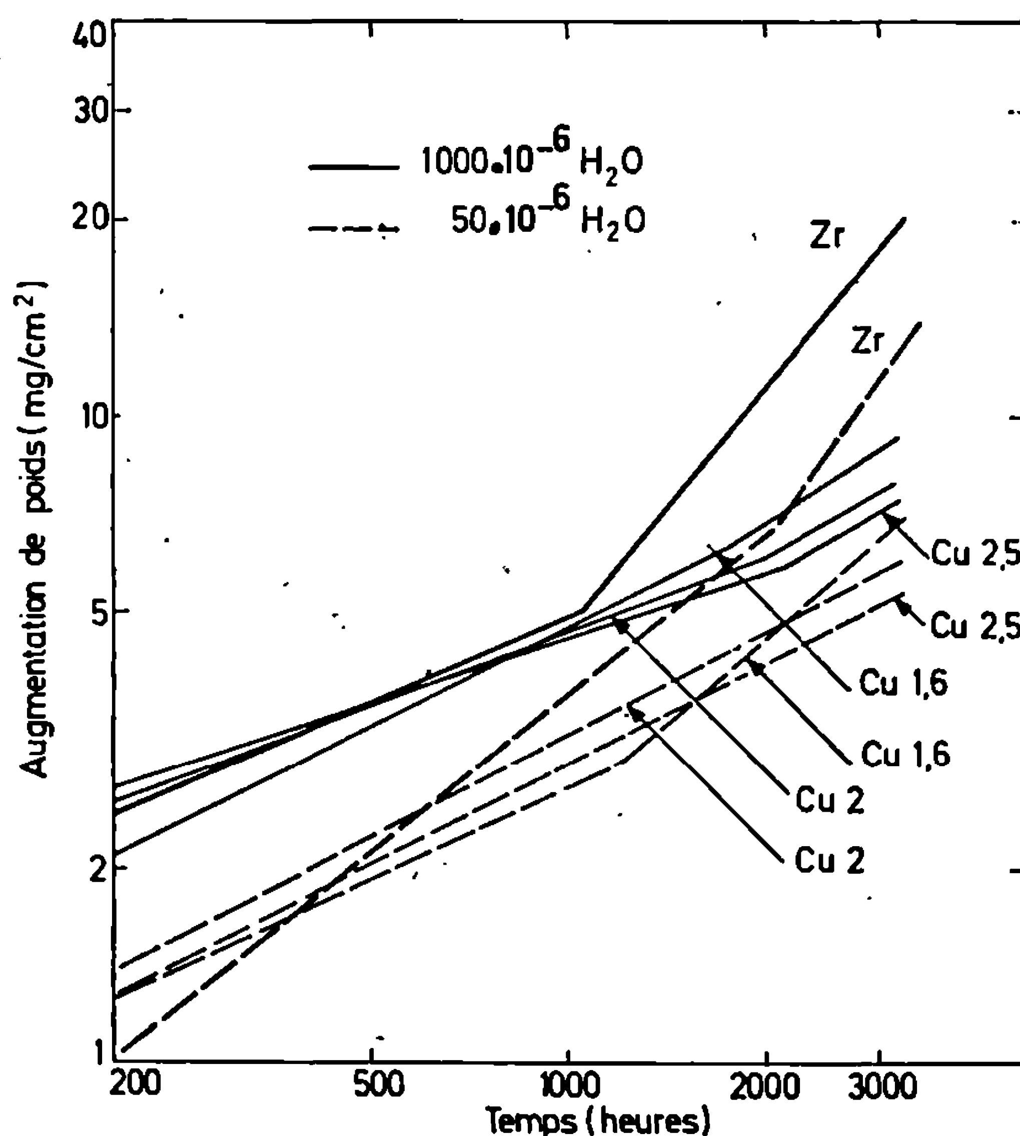


Fig. 1. — Cinétiques d'oxydation à 600°C de plaquettes en zirconium et en alliages zirconium-cuivre dans le gaz carbonique sous pression de 60 bars, renfermant 50 ou 1000.10⁻⁶ (en volume) de vapeur d'eau.

Cependant ce gaz étant fréquemment pollué par de la vapeur d'eau, notamment lors de son utilisation comme fluide vecteur de la chaleur dans les réacteurs nucléaires, il était intéressant d'examiner ce cas, d'autant que la grande réactivité du zirconium vis-à-vis de ce composé hydrogéné

est bien connue. Nous avons employé la même technique opératoire que précédemment, le gaz carbonique étant simplement humidifié convenablement par passage d'un faible débit dérivé dans un récipient rempli d'eau.

La figure 1 montre que l'élévation du degré d'humidité de 50 à 1 000.10^{-6} en volume provoque une accélération notable mais relativement faible de l'oxydation à 600°C. L'effet déterminant consiste d'ailleurs en l'apparition d'une transition sur les courbes relatives aux alliages à 2 et 2,5 % de cuivre, qui n'en présentaient pas dans le gaz à 50.10^{-6} H_2O; quant au zirconium non allié, il subit toujours le phénomène de dégradation (1), mais ce dernier apparaît prématurément, soit au bout de 1 000 h au lieu de 2 000 h.

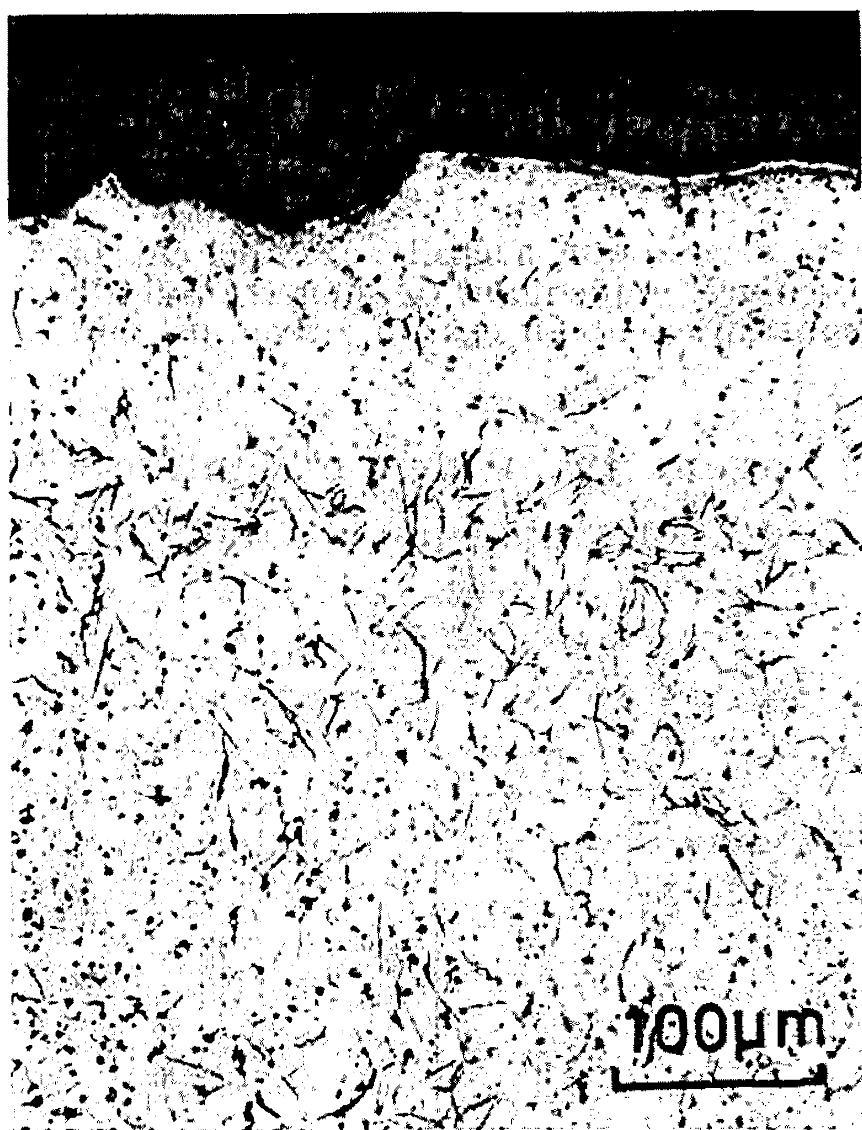


Fig. 2 *a*.

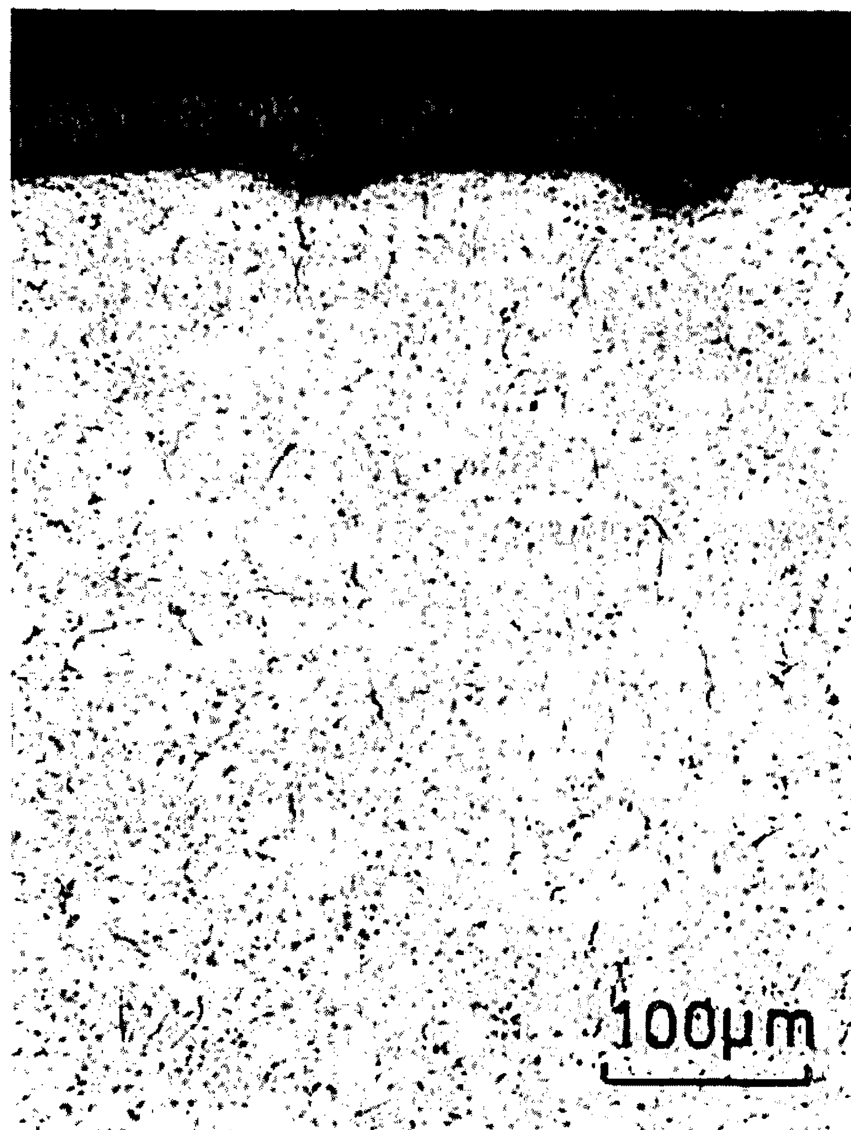


Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Coupes micrographiques d'alliages zirconium-cuivre après traitement de 5 300 h à 600°C dans le gaz carbonique sous pression de 60 bars renfermant moins de 50.10^{-6} (en volume) de vapeur d'eau. *A gauche* : alliage Zr-Cu 1,6; *à droite* : alliage Zr-Cu 2,5. Attaque au réactif fluonitrique.

Cependant, même lorsque le gaz carbonique est convenablement séché, les très faibles teneurs en vapeur d'eau résiduelles suffisent pour provoquer une certaine hydruration des alliages zirconium-cuivre, comme le montrent les micrographies en coupe (*fig.* 2) et les dosages effectués par désorption sous vide à 1 050°C (2) sur des échantillons débarrassés de leur oxyde superficiel par abrasion (tableau I). Cette hydruration, limitée à 600°C, est plus importante à 700°C; sa vitesse diminue, en même temps que la vitesse d'oxyda-

tion, lorsque la durée d'exposition augmente (tableau I). Dans certains cas, notamment lorsque la concentration en hydrogène est relativement grande, des précipités d'hydrure tendent à se concentrer à la limite interne de la zone métallique enrichie en oxygène, comme si l'hydrogène était chassé progressivement vers l'intérieur par la pénétration de l'oxygène (*fig.* 2*a*).

TABLEAU I.

Comparaison des analyses d'hydrogène (en 10^{-6} *pondéral) dans le zirconium et les alliages zirconium-cuivre à l'état initial et après oxydation dans le gaz carbonique* ($H_2O < 100.10^{-6}$ *en volume) sous pression de* 60 bars. *Influence de la durée et de la température de traitement.*

Métal ou alliage.	État initial.	A 600 °C. Après 2 000 h.	A 600 °C. Après 4 000 h.	A 700 °C. Après 2 000 h.
Zr non allié	56	83	96	324
Zr-Cu 1	36	37	41	51
Zr-Cu 1,6	27	29	29	41
Zr-Cu 2,5	24	29	26	35
Zr-Cu 4	22	26	38	42

TABLEAU II.

Comparaison des analyses d'hydrogène (en 10^{-6} *pondéral) dans le zirconium et les alliages zirconium-cuivre à l'état initial et après oxydation dans le gaz carbonique sous pression de* 60 bars. *Influence de la teneur en vapeur d'eau.*

Métal ou alliage.	État initial.	Après 3 000 h à 600 °C. CO_2 sec ($H_2O < 50.10^{-6}$ en volume).	Après 3 000 h à 600 °C. CO_2 humide ($H_2O = 1000.10^{-6}$ en volume).
Zr non allié	7	47	130
Zr-Cu 1	5	150	178
Zr-Cu 1,6	5	59	16
Zr-Cu 2	5	59	16
Zr-Cu 2,5	5	36	14
Zr-Cu 3	6	26	14
Zr-Cu 4	6	29	16

Ces résultats montrent que la vapeur d'eau, bien que présente seulement à l'état de traces dans le gaz carbonique, et dont la stabilité à 600°C est sensiblement égale à celle de ce dernier gaz, tend à réagir préférentiellement avec le zirconium. Cela peut s'expliquer par le fait que ses deux éléments constitutifs (oxygène et hydrogène) interviennent dans la réaction, avec formation d'oxyde et d'hydrure, alors que le carbone du gaz carbonique reste pratiquement inerte. En outre, il se produit vraisemblablement une certaine incorporation d'anions OH^- dans la zircone, dont la mobilité y serait plus grande que celle des anions $O^=$.

D'autre part, la formation d'hydrures n'est pas accentuée avec 1000.10^{-6} de vapeur d'eau par rapport au gaz sec, sauf dans le cas du zirconium non allié et de l'alliage à 1 % de cuivre (tableau II). En effet, les couches d'oxyde compactes issues des alliages assez riches en cuivre s'opposent à la pénétration de la vapeur d'eau, alors que dans les cas du zirconium non allié ou des alliages pauvres en cuivre elle accède directement au métal par les nombreuses fissures présentes dans l'oxyde. Il est également possible que l'enrichissement en cuivre de l'interface métal-oxyde ([3]) intervienne à cet égard, sous forme d'une barrière relativement inerte vis-à-vis de l'hydrogène. On s'explique ainsi que, toutes choses égales par ailleurs, l'absorption d'hydrogène s'amenuise lorsque la concentration en cuivre des alliages augmente.

Un faible enrichissement en hydrogène de l'alliage eutectoïde titrant 1,6 % de cuivre en poids, a d'ailleurs de même été relevé par Gulbransen et Andrew ([4]) lors d'une exposition à 575°C dans l'hélium humide, ce qui montre que la propriété de l'addition de cuivre présentement mise en évidence ne dépend pas du gaz vecteur de la vapeur d'eau.

(*) Séance du 28 avril 1969.

([1]) R. Darras, H. Loriers et P. Baque, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1317.

([2]) L. Champeix, G. Coblence et R. Darras, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 57, n° 7, 1960, p. 501.

([3]) R. Darras, H. Loriers, P. Baque et R. Caillat, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1747.

([4]) E. A. Gulbransen et K. F. Andrew, *Electrochemical Technology*, 4, nos 3-4, 1966, p. 99.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane et détermination de sa vitesse initiale à l'aide d'un ordinateur.* Note (*) de MM. **Guy-Marie Côme** et **François Baronnet**, présentée par M. Maurice Letort.

A partir des résultats d'études théoriques et expérimentales sur l'inhibition de la pyrolyse du néopentane à l'instant initial, on propose une loi de vitesse, qui permet de rendre compte, à faible avancement, de l'allure fortement auto-inhibée de la réaction. On utilise cette relation pour déterminer, à l'aide d'un calculateur numérique, la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane; cette méthode paraît plus sûre que d'autres procédés.

La pyrolyse homogène du néopentane implique l'équation stœchiométrique primaire principale [1] :



$$\text{néo}\,C_5H_{12} = i\text{-}C_4H_8 + CH_4.$$

L'expérience montre que, comme le propène [2], l'*isobutène* diminue fortement la vitesse *initiale* de cette réaction [3]. Ces effets *inhibiteurs* peuvent être interprétés à l'aide du mécanisme proposé et discuté récemment [4].

Ce mécanisme d'inhibition doit logiquement permettre de rendre compte aussi de l'allure fortement *auto-inhibée* (par l'*isobutène* formé) de la pyrolyse du néopentane.

Désignons par (YH) la concentration instantanée de l'isobutène formé, par (μH) celle du néopentane, par V la vitesse instantanée de *production de* CH_4 et par V_f celle (fictive) qu'on observerait, à même avancement, en l'absence d'auto-inhibition.

A faible avancement, le rapport V/V_f calculé à partir du mécanisme (en admettant l'approximation de l'état quasi stationnaire pour tous les atomes et radicaux libres), est sensiblement donné par une expression de la forme

$$\text{(1)} \qquad \frac{V}{V_f} = \frac{1 + a\dfrac{(YH)}{(\mu H)}}{1 + b\dfrac{(YH)}{(\mu H)}},$$

où a et b sont deux *paramètres cinétiques* (sans dimensions), fonctions de constantes de vitesse de processus élémentaires ($a < b$).

Soit α *le taux de conversion* du néopentane à l'instant t; on a

$$(\mu H) = (\mu H)_0 (1 - \alpha),$$
$$(CH_4) \simeq (YH) \simeq (\mu H)_0 . \alpha.$$

Il a été montré [4] que la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du néopentane pur s'écrit

$$V_0 \simeq k_0 (\mu H)_0^{\frac{3}{2}}.$$

Par conséquent, en l'absence d'auto-inhibition, on aurait

$$V_f \simeq k_0 (\mu H)^{\frac{3}{2}} = k_0 (\mu H)_0^{\frac{3}{2}} (1-\alpha)^{\frac{3}{2}} \simeq V_0 (1-\alpha)^{\frac{3}{2}}.$$

La relation (1) peut alors s'écrire sous la forme

$$V \simeq V_0 (1-\alpha)^{\frac{3}{2}} \frac{1+(a-1)\alpha}{1+(b-1)\alpha}. \tag{2}$$

Or on a aussi

$$V = \frac{d(CH_4)}{dt} \simeq (\mu H)_0 \frac{d\alpha}{dt}. \tag{3}$$

De (2) et (3) on déduit, en intégrant

$$t \simeq \frac{(\mu H)_0}{V_0} \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{\frac{3}{2}} \frac{1+(a-1)\alpha}{1+(b-1)\alpha}}. \tag{4}$$

Il est dès lors possible de calculer l'expression de la *vitesse moyenne d'apparition de* CH_4 :

$$\overline{V} = \frac{(CH_4)}{t} \simeq \frac{(\mu H)_0 . \alpha}{t}. \tag{5}$$

En reportant dans (5) l'expression (4) de t, on obtient la relation générale

$$\boxed{\overline{V} \simeq \frac{\alpha . V_0}{\displaystyle\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{\frac{3}{2}} \frac{1+(a-1)\alpha}{1+(b-1)\alpha}}}.} \tag{6}$$

Dans le cas $a(a-1) > 0$, on calcule

$$\overline{V} \simeq \frac{\alpha . V_0}{\frac{2b}{a}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}} - 1\right] + \frac{b-a}{a[a(a-1)]^{\frac{1}{2}}} \operatorname{Log}\left\{\frac{a+[a(a-1)(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}}{a-[a(a-1)(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}} . \frac{a-[a(a-1)]^{\frac{1}{2}}}{a+[a(a-1)]^{\frac{1}{2}}}\right\}}.$$

Si $0 \leq a \leq 1$, l'intégration conduit à des expressions analytiques différentes de $\overline{V}$.

Connaissant les valeurs expérimentales de $\overline{V}$ en fonction de α, on peut chercher à *estimer* les paramètres V_0, a et b du modèle (6). Nous avons abordé ce problème d'estimation *non linéaire* par deux procédés.

1. Étude statistique. — Ayant fixé a et b, on calcule, pour chaque couple de valeurs expérimentales $(\alpha, \overline{V})$, la valeur correspondante de V_0, à partir des expressions analytiques déduites de (6). On effectue ensuite l'analyse statistique de la série des valeurs de V_0. Cette série est caractérisée au moyen des paramètres classiques : valeur moyenne, coefficient de variation (CV), dissymétrie (β_1), aplatissement (β_2) [5]. Les valeurs

optimales de V_0, a et b sont atteintes lorsque CV, β_1 et β_2 sont voisins des valeurs d'une distribution normale théorique :

$$CV = 0\ \%; \quad \beta_1 = 0; \quad \beta_2 = 3.$$

La recherche du « meilleur » couple (a, b) a été, non pas optimisée, mais traitée par une méthode d'encadrement; en effet, nous disposions d'une *première estimation* de a et de b, grâce aux résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'inhibition, par l'isobutène, de la pyrolyse du néopentane à l'instant initial (3).

Nous avons généralement obtenu des valeurs de CV ($\simeq 1\ \%$), β_1 ($\simeq 10^{-2}$) et β_2 ($\simeq 3$), voisines des valeurs théoriques. On parvient donc à adapter correctement le modèle aux résultats expérimentaux.

L'étude de l'influence des variations de V_0, a et b sur CV, β_1 et β_2 permet de montrer que a (qui est très inférieur à b) est déterminé avec une précision beaucoup moins bonne que b et V_0 (5).

2. AJUSTEMENT PAR LA MÉTHODE DES MOINDRES CARRÉS. — Cette méthode consiste à rechercher le minimum de la fonction objet :

$$S = \Sigma(\overline{V}_{\text{calculée}} - \overline{V}_{\text{expérimentale}})^2$$

par rapport aux variables de décision : V_0, a et b, la sommation (Σ) étant étendue à tous les résultats expérimentaux et $\overline{V}_{\text{calculée}}$ étant obtenue à partir des expressions analytiques déduites de (6).

Nous avons utilisé à cet effet l'algorithme de Rosenbrock, déjà employé dans un autre travail (7). Le minimum de la fonction objet conduit à des valeurs de V_0, a et b, qui sont en bon accord avec celles obtenues par le procédé précédent (§ 1). Les déviations relatives entre les vitesses moyennes calculées et celles déterminées expérimentalement sont de l'ordre de 3 %, ce qui indique une excellente adaptation du modèle à l'expérience.

Nous avons également évalué la précision individuelle des estimateurs de V_0, a et b, par une méthode décrite précédemment [(5), (6)]. Cette étude confirme les conclusions obtenues au paragraphe 1.

La loi de vitesse proposée rend donc bien compte de l'allure fortement *auto-inhibée* de la pyrolyse du néopentane.

De plus, cette relation permet de déterminer, au moyen d'un ordinateur, la vitesse *initiale* V_0 de la réaction.

La mesure graphique directe de V_0 (tracé de la tangente à l'instant initial) serait en effet très imprécise, en raison de l'allure fortement auto-inhibée de la décomposition thermique du néopentane.

D'autres méthodes de détermination de V_0, fondées sur une extrapolation, à avancement nul, et utilisant des formules empiriques ou semi-empiriques, seraient peu sûres dans le cas présent. L'un de nous l'a montré dans le cas d'une régression polynomiale (7). Avec Blakemore et Hoerl (8),

nous pensons, par contre, qu'on peut extrapoler des résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle *fondé théoriquement*, si les hypothèses qui ont permis de l'établir demeurent valables; c'est précisément le cas ici, le mécanisme à l'instant initial n'étant qu'un cas particulier du mécanisme au cours du temps.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) F. Baronnet, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 937.
(2) F. Baronnet, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 355.
(3) F. Baronnet, Résultats non encore publiés.
(4) F. Baronnet, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1744.
(5) *Cf.* par exemple : G. M. Côme, 2e *thèse de Doctorat*, Nancy, 1968.
(6) G. M. Côme et F. Baronnet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 18.
(7) G. M. Côme, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1093.
(8) J. W. Blakemore et A. E. Hoerl, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, 59, (42), 1963, p. 14.

(Laboratoire de Chimie Générale,
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du comportement de l'interphase (électrodes planes monocristallines de chrome d'orientations* (100), (110) *et* (111)/*solutions d'acide sulfurique) par enregistrement simultané des courbes admittance-potentiel et intensité-potentiel.* Note (*) de M. **Jean de Becdelièvre**, Mme **Anne-Marie de Becdelièvre** et M. **Gérard Bouyssoux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'enregistrement simultané des courbes admittance-potentiel et intensité-potentiel sur des électrodes planes monocristallines de chrome d'orientations (100), (110) et (111) au contact de solutions d'acide sulfurique normal, permet de mettre en évidence un comportement électrochimique différent selon l'orientation cristallographique de l'électrode.

L'étude de l'interphase métal/solution peut se faire par la mesure de son admittance, en fonction du potentiel. La méthode donne de bons résultats dans le cas d'électrodes idéalement polarisables et peut s'étendre aux métaux nobles [(1), (2)], dans certaines zones du domaine de polarisation.

Nous avons étudié simultanément les variations de l'admittance et de l'intensité en fonction du potentiel pour l'interphase électrodes monocristallines de chrome/acide sulfurique normal. Le phénomène est ici compliqué par l'existence de courants faradiques provoquant la corrosion puis la passivation de l'électrode.

Nous avons réalisé un dispositif expérimental identique à celui décrit en (3). L'électrode, constituée par un disque de chrome monocristallin de diamètre 5 mm et d'orientation (100), (110) ou (111) et de pureté 99,995 %, est placée dans une cellule de téflon (4). Les solutions sont préparées à partir d'eau tridistillée et d'acide sulfurique Merck « Supra pur », et sont constamment désaérées et agitées par barbotage d'hydrogène pur.

On a vérifié par diffraction des rayons X et par diffraction électronique que l'orientation cristallographique des électrodes n'est pas modifiée par le traitement de polissage effectué avant chaque essai : polissage mécanique sur pâtes de diamant (6 à 0,25 μ) puis électrolytique dans un bain d'acide sulfurique (6 N).

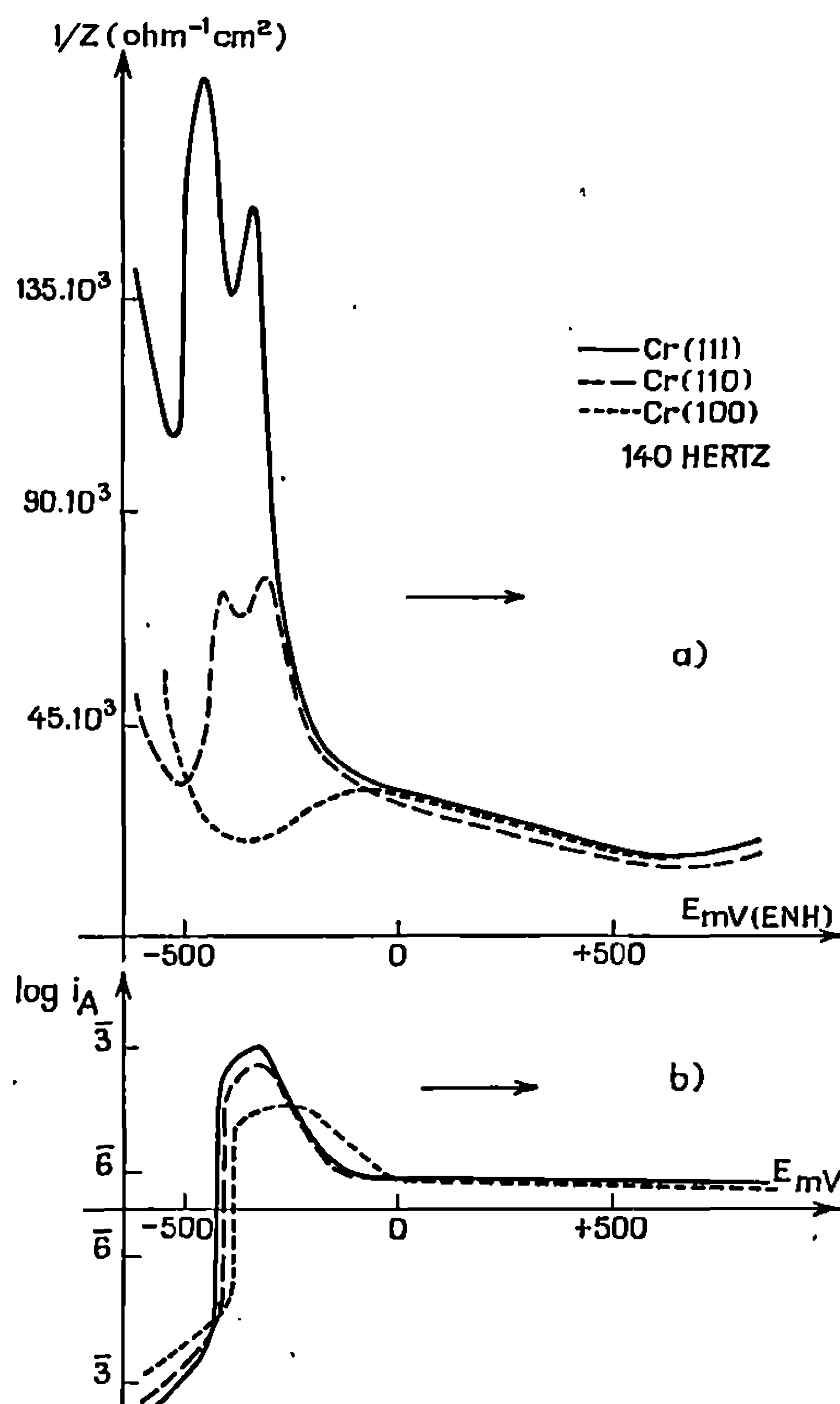
Nous avons étudié l'influence de l'orientation cristallographique sur les courbes admittance-potentiel et intensité-potentiel au cours d'un balayage anodique (*fig.* 1 *a* et *b*) et du balayage cathodique qui le suit (*fig.* 2 *a* et *b*). Ces figures correspondent au premier cycle de balayage imposé à l'électrode. (acide sulfurique normal, vitesse de balayage 10 mV/s).

L'électrode (100) a un comportement très différent de celui des deux autres orientations.

a. Au cours du balayage anodique (de — 650 à + 950 mV/E. N. H.) (*fig.* 1) pour l'électrode (100) l'intensité anodique maximale et la valeur de

l'admittance dans la zone de corrosion sont beaucoup plus faibles que pour les orientations (110) et (111).

Les valeurs plus élevées observées pour ces dernières proviennent probablement d'une réaction faradique importante qui se produit à l'interphase



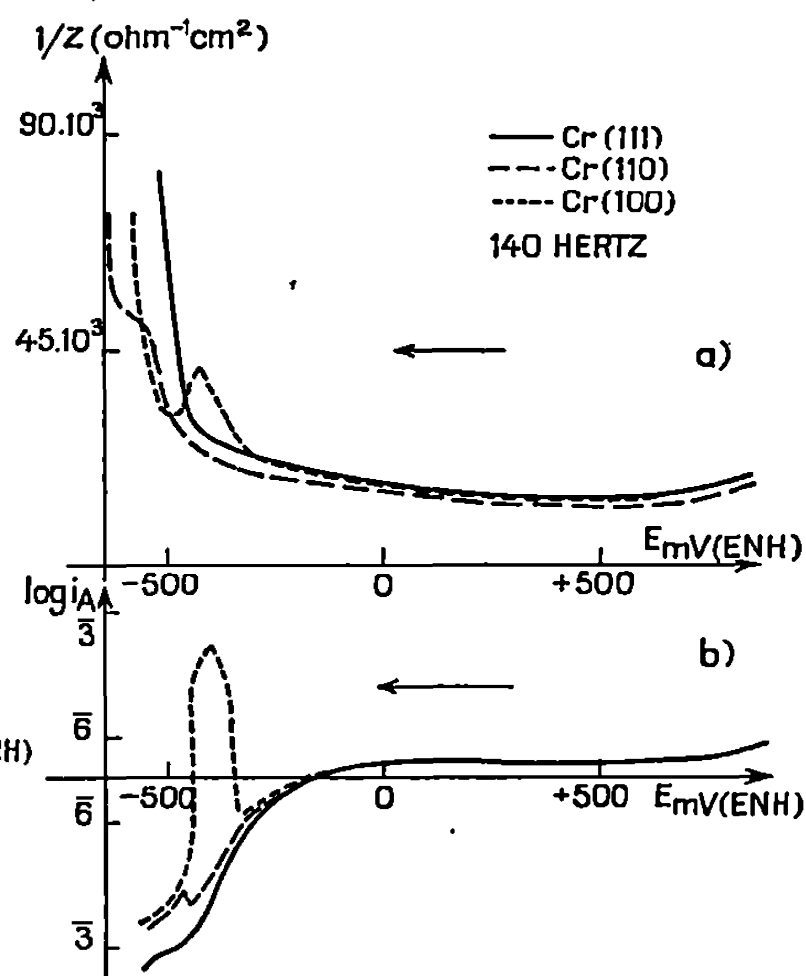


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes admittance-potentiel (*a*) et intensité-potentiel (*b*).
Influence de l'orientation cristallographique
de l'électrode de chrome;
solution sulfurique normale.
Balayage anodique, vitesse de balayage : 10 mV/s.

Fig. 2. — Courbes admittance-potentiel (*a*) et intensité-potentiel (*b*).
Influence de l'orientation cristallographique
de l'électrode de chrome;
solution sulfurique normale.
Balayage cathodique, vitesse de balayage : 10 mV/s.

à ces potentiels. Les deux pics observés à — 430 et — 310 mV sembleraient pouvoir être attribués par exemple à la désorption et à la réoxydation de l'hydrogène fixé sur le métal; ce phénomène est à rapprocher des résultats obtenus sur le platine (³). En même temps que l'oxydation de l'hydrogène adsorbé, le fort courant anodique de dissolution du chrome entraîne, au

voisinage immédiat de l'électrode, une augmentation du pH [5] qui pourrait expliquer que cette oxydation de l'hydrogène ait lieu dans un domaine de potentiel plus cathodique que celui où on s'attendrait à la trouver en milieu sulfurique normal.

Ce phénomène ne se produisant pas pour l'orientation (100), dans ce domaine de potentiel l'admittance mesurée pourrait peut-être être confondue avec la capacité différentielle de couche double sur métal nu (23 $\mu F/cm^2$). Ceci serait confirmé par l'étude de l'admittance en fonction

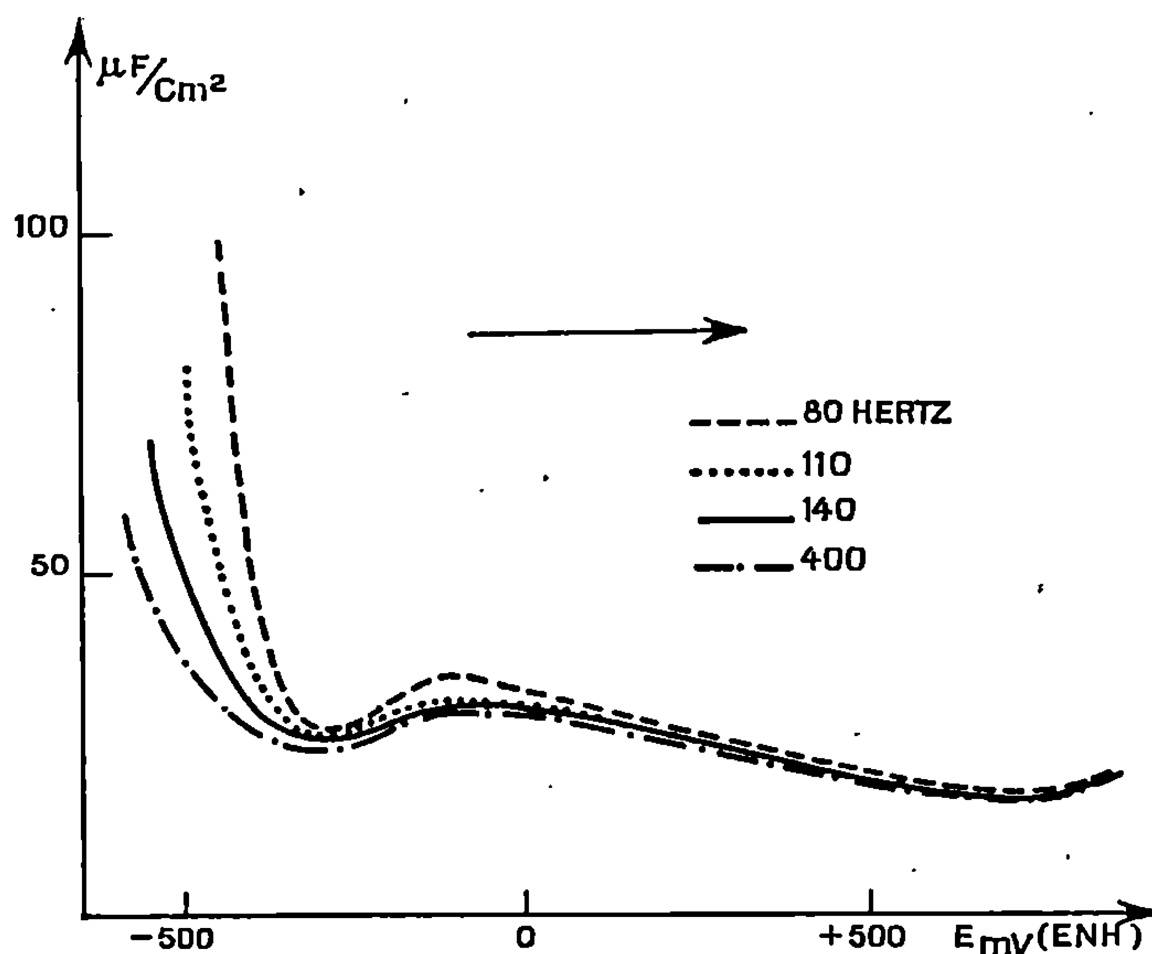


Fig. 3. — Chrome (100) dans H_2SO_4(N).
Courbes capacité différentielle-potentiel.
Influence de la fréquence, vitesse de balayage : 10 mV/s.

de la fréquence du signal de mesure (de 80 à 480 Hz) (*fig.* 3) : une faible dispersion (6 %) au minimum d'admittance, est observée.

Par contre, dès que l'électrode est passive (pour des potentiels supérieurs à 0 mV), les trois orientations ont le même comportement. La couche formée est sans doute identique et les valeurs de l'admittance obtenues dans ces conditions pourraient être attribuées à la capacité différentielle de la couche double de l'électrode passive. Au-delà de 750 mV/E. N. H., une augmentation de l'admittance correspond au début de la dissolution de cette couche.

b. Lors du balayage cathodique (de + 950 à — 650 mV/E. N. H.) (*fig.* 2), la couche passive continuant à croître, les valeurs d'admittance diminuent, ne devenant tributaires de l'orientation qu'à partir de la dépassivation.

Par contre, au cours de balayages permanents, l'enregistrement des mêmes courbes a permis de mettre en évidence l'évolution de l'interphase dans le temps. Les intensités cathodiques maximales à — 650 mV/E. N. H.

sont plus faibles au début du cycle de polarisation qu'à la fin. La surface n'est pas revenue à son état initial. La formation et la destruction successives de la couche passive peuvent expliquer ce phénomène, par création de défauts superficiels, qui abaisseraient localement le travail d'extraction des électrons [6]. Nous avons donc limité notre étude au premier balayage.

La vitesse de dissolution du métal v est différente selon les faces : $v_{(100)} < v_{(110)} < v_{(111)}$. Cette progression ne correspond pas à l'ordre des densités atomiques d : $d_{(111)} < d_{(100)} < d_{(110)}$. Les plans les plus denses sont généralement les plus stables. Il semble cependant, qu'il y ait des exceptions dans le cas des métaux de transition [7]. Il faudrait connaître les énergies de surface de chaque orientation pour expliquer l'inversion constatée.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(2) J. Clavilier, *Thèse*, Paris, 1968.
(3) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(4) Y. Gillet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7, 1961, p. 1268.
(5) K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967, p. 775.
(6) J. O'M. Bockris, A. Damjanovic et R. J. Mannan, *J. Electroanal. Chem.*, 18, 1968, p. 349.
(7) J. J. Lander, *Surface Science*, 1, 1964, p. 125.

(*Laboratoire de Chimie physique-Électrochimie,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *La chronopotentiométrie et les processus d'électrode quasi réversibles.* Note (*) de M. René Bennes, présentée par M. Georges Champetier.

Le traitement mathématique ainsi que le dépouillement des courbes $E = f(t)$ sont donnés. Ces résultats sont appliqués à la décharge du zinc en milieu KNO_3 1 M.

Pour une réduction $O + ne^- \rightleftharpoons R$, la résolution des équations de Fick dans le cas d'une diffusion linéaire vers une électrode plane donne [1] :

$$(1) \qquad C_O(x, t) = C^* - \frac{2\lambda D_O^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_O t}\right) + \lambda x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 D_O^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}\right),$$

$$(2) \qquad C_R(x, t) = \frac{2\lambda D_O t^{\frac{1}{2}}}{(D_R \pi)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_R t}\right) - \frac{\lambda x D_O}{D_R} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 D_R^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}\right),$$

avec $\lambda = i_0/nFD_O$, lorsque les conditions initiales (à une distance infinie de l'électrode) sont : $C_R(x, 0) = 0$, $C_O(x, 0) = C^*$ pour $t = 0$ et $C_R \to 0$ et $C_O \to C^*$ pour $x \to \infty$. Dans ces équations C^* est la concentration de la forme oxydée dans le corps de la solution et les indices O et R se rapportent respectivement à la forme oxydée et à la forme réduite; D, le coefficient de diffusion; i_0, la densité de courant; x, la distance à l'électrode et les autres termes ont leur signification habituelle.

Les concentrations à l'électrode sont [2] :

$$(3) \qquad C_O(0, t) = C^* - \frac{2\lambda D_O^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} = \mathring{C}_O,$$

$$(4) \qquad C_R(0, t) = \frac{2\lambda D_O t^{\frac{1}{2}}}{D_R^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} = \mathring{C}_R.$$

Dans ce qui suit, nous supposerons que la réaction électrochimique est du premier ordre par rapport au dépolarisant, que les deux espèces O et R sont solubles, et qu'aucune réaction chimique lente ne complique le phénomène.

Le courant qui traverse la cellule peut être exprimé dans ces conditions par

$$(5) \qquad \frac{i}{nFA} = k_f^0 \mathring{C}_O \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha FE}{RT}\right) - k_b^0 \mathring{C}_R \exp\left(\frac{\beta n_\alpha FE}{RT}\right).$$

En introduisant les valeurs $\mathring{C}_0$ et $\mathring{C}_R$ tirées de (3) et (4) :

$$(6)\qquad \frac{i}{n\mathrm{FA}} = k_f^0 \mathrm{C}^* \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha \mathrm{FE}}{\mathrm{RT}}\right) - \mathrm{C}^*\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \times \left\{ k_f^0 \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha \mathrm{FE}}{\mathrm{RT}}\right) + k_b^0 \left(\frac{\mathrm{D_O}}{\mathrm{D_R}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\beta n_\alpha \mathrm{FE}}{\mathrm{RT}}\right)\right\}.$$

Pour $t = \tau$, $\mathring{C}_0 = 0$; E, le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E. N. H.) et k_f^0 et k_b^0 sont les constantes de vitesse → et ← à $\mathrm{E} = 0$.

Si l'on pose

$$(7)\qquad \frac{k_b^0}{k_f^0}\left(\frac{\mathrm{D_O}}{\mathrm{D_R}}\right)^{\frac{1}{2}} = \exp\left(-\frac{n_\alpha \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} \mathrm{E}_e^0\right)$$

et

$$(8)\qquad \frac{i_0}{n\mathrm{FC}^* k_f^0} = \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} \mathrm{E}_i\right).$$

On obtient une équation générale qui s'écrit

$$(9)\qquad 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{n_\alpha \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(\mathrm{E} - \mathrm{E}_e^0)\right) + \exp\left(\frac{\alpha n_\alpha \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(\mathrm{E} - \mathrm{E}_i)\right),$$

où E_e^0 est le potentiel à l'équilibre et $\mathrm{E}_i = \mathrm{E}_{t=0}$.

Trois cas se présentent dont les deux premiers seulement semblent avoir été envisagés et étudiés jusqu'ici.

1° Le processus est réversible : le deuxième membre de l'équation (9) est négligeable devant le premier :

$$(10)\qquad \mathrm{E} = \mathrm{E}_e^0 + \frac{\mathrm{RT}}{n\mathrm{F}} \ln\left(\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right), \qquad n_\alpha = n \quad \text{et} \quad \mathrm{E}_e^0 = \mathrm{E}_{\frac{\tau}{4}}.$$

2° Le processus est totalement irréversible : le premier terme est négligeable devant le deuxième dans le deuxième membre [(3), (4)] :

$$(11)\qquad \mathrm{E} = \mathrm{E}_i + \frac{\mathrm{RT}}{\alpha n_\alpha \mathrm{F}} \ln\left(1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}}\right).$$

3° Le processus est quasi-réversible : aux potentiels les plus positifs pour une réduction le premier terme prédomine et

$$(12)\qquad \mathrm{E} = \mathrm{E}_e^0 + \frac{\mathrm{RT}}{n_\alpha \mathrm{F}} \ln\left(\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right), \qquad \text{d'où } n_\alpha.$$

Aux potentiels les plus négatifs, c'est le deuxième terme qui prédomine et

$$(13)\qquad \mathrm{E} = \mathrm{E}_i + \frac{\mathrm{RT}}{\alpha n_\alpha \mathrm{F}} \ln\left(1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}}\right).$$

Pour $E \to -\infty$ et $t \to \tau$,

$$\left(1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \to \left(\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right).$$

Donc pour $E \to -\infty$,

$$E \to E_i + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln\left(\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right). \tag{14}$$

Pour $t=0$, l'équation (13) permet d'extrapoler $E_i = E_{t=0}$ et pour $t=\tau/4$ l'équation (12) donne $E = E_e^0 = E_{\tau/4}$. Par ailleurs des équations (14) et (12) on peut tirer αn_α ainsi que α et n_α, alors qu'on obtient k_f^0 et k_b^0 respectivement à partir de E_i et $E_{\tau/4}$. On peut donc ainsi relier la quasi réversibilité en chronopotentiométrie et en polarographie. $\tau^{1/2}$ est donné dans tous ces cas par l'équation (3), $\tau^{1/2} = nFAC\pi^{1/2} D_0^{1/2}/2i$.

Dans le but de vérifier ce qui précède, une étude chronopotentiométrique de la décharge quasi réversible du Zn^{2+} en milieu KNO_3 1 M a été entreprise comme il a été fait en polarographie classique ([5]).

Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous ($Zn^{2+} = 5.10^{-4}$ M; température $25{,}0 \pm 0{,}1$°C).

$i.10^4$ (A).	$D_0.10^6$ (cm².s⁻¹).	$-E_i$ (ENH) (mV).	α ($E \to -\infty$).	$-E_{\frac{\tau}{4}}$ (ENH) (mV).	$-\log k_f^0$.	$\log k_b^0$.	τ (s).
1,05...	9,73	746	0,47	770	15,30	10,68	63,8
1,33...	9,36	746	0,48	772	15,38	10,40	38,3
1,54...	9,49	747	0,48	773	15,34	10,77	28,9
1,82...	9,60	749	0,44	773	15,30	10,81	21,3
2,00...	8,41	750	0,48	773	15,28	10,83	15,2
	$(0{,}932 \pm 0{,}091).10^{-5}$ cm².s⁻¹,				$15{,}32 \pm 0{,}06$;	$10{,}66 \pm 0{,}26$.	

On trouve ainsi $n_\alpha = 2$ et $k_s = k_f^{0(1-\alpha)}.k_b^{0\alpha} = 1{,}4.10^{-3}$ pour $\alpha = 0{,}48$. Cette valeur est comprise entre 2.10^{-1} et 4.10^{-6} et elle correspond donc bien à un processus d'électrode quasi réversible [Matsuda ([6])]. Les courbes $E = f(\log((\tau/t)^{1/2}-1))$ et $f(\log(1-(t/\tau)^{1/2}))$ tendent l'une vers l'autre quand $E \to -\infty$ et $t \to \tau$, ce qui est en accord avec les équations (13) et (14).

La chronopotentiométrie constitue donc une méthode complémentaire de la polarographie non seulement dans le cas des processus polarographiquement réversible ou irréversibles [([2]), ([7])] mais également, comme il a été démontré dans les cas de quasi réversibilité.

(*) Séance du 28 mai 1969.

([1]) Z. Karaoglanoff, *Z. Elektrochem.*, 5, 1906, p. 12.

([2]) P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience, New York, 1954, p. 179.

(3) P. Delahay et G. Mamantov, *Analytical-Chem.*, 27, 1955, p. 478.
(4) C. N. Reilley, G. W. Everett et R. H. Johns, *Analytical Chem.*, 27, 1955, p. 483.
(5) J. Heyrovsky et J. Kuta, *Principles of Polarography*, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1965, p. 216.
(6) H. Matsuda et Y. Ayabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 1955, p. 422.
(7) H. Monien, *Electroanal. Chem.*, 20, 1969, p. 119.

(Équipe polarographique C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

PHOTOCHIMIE. — *Photo-oxydation du biacétyle en phase liquide.* Note (*) de MM. **André Cicolella, Xavier Deglise, Michel Bouchy, Jean-Claude André, Jacques Lemaire** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

Une étude analytique de la photo-oxydation du biacétyle excité dans son premier état singulet $S_1(n, \pi^*)$ ou dans son deuxième singulet S_2 permet de montrer que l'anhydride acétique est formé lors de l'oxydation en solution. Une étude cinétique de cette même réaction permet d'atteindre les rendements quantiques de consommation de l'oxygène.

L'oxydation photochimique du biacétyle en phase gazeuse ou liquide a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(1) à (4)]. Dans le cadre plus général d'une étude des états excités singulets et triplets du biacétyle [(5), (6)] nous avons été amenés à examiner l'interaction entre l'oxygène et ces états excités. Il nous a paru intéressant d'étudier analytiquement, par spectrophotométrie infrarouge, la photo-oxydation du biacétyle excité dans l'un ou l'autre de ses deux premiers états singulets, car, dans les études précédentes, seuls les produits légers, de masse moléculaire inférieure à celle du biacétyle, avaient été détectés et dosés. Nous avons entrepris en outre une étude cinétique de cette réaction d'oxydation en phase liquide. Cette note rassemble les premiers résultats obtenus, à savoir l'identification de l'anhydride acétique dans les produits finals de la photo-oxydation et les valeurs du rendement quantique de cette oxydation photochimique.

Techniques expérimentales. — Des distillations, sous pression réduite, du biacétyle « Fluka purissimum » employé, ne modifient pas les propriétés photochimiques de cette substance. Le biacétyle en solution dans le *n*-décane (ou éventuellement le tétrachlorure de carbone) est excité sélectivement dans l'un ou l'autre de ses états singulets S_1 et S_2, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure du type « basse pression », équipée de filtres photochimiques. Une solution de sulfate de nickel à 145 g/l est utilisée pour limiter le domaine d'excitation entre 2 900 et 3 200 Å, ce qui permet d'atteindre le deuxième singulet S_2 ; une deuxième solution de sulfate de cuivre à 4,4 g/l et d'ammoniaque à 2,7 mole/l permet de limiter l'excitation entre 3 500 et 5 000 Å et donc d'atteindre uniquement le premier singulet S_1.

L'étude analytique a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge « Perkin-Elmer » modèle 221, travaillant généralement en simple faisceau. Un montage permettant de mesurer la consommation d'oxygène à pression constante, déjà décrit dans de précédentes publications (7), a été utilisé pour l'étude cinétique. Il est possible d'établir un bilan de l'oxygène consommé lors de la photo-oxydation en solution dans le

n-décane en dosant l'anhydride formé par spectrophotométrie infrarouge et en déterminant la somme (anhydride + acide acétique) par une méthode chimique. Cette technique chimique est basée sur la réaction quantitative [8] :



$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOCOCH_3 \rightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + CH_3COOH.$$

Après addition d'aniline au mélange réactionnel, on dose l'acide acétique provenant de l'anhydride et l'acide directement formé dans l'oxydation.

Résultats expérimentaux. — 1. Le biacétyle en solution diluée dans le *n*-décane ou dans le tétrachlorure de carbone (2 % en volume) est irradié en présence d'oxygène, dont la pression est maintenue constante et voisine de 300 mm de mercure. Cette photo-oxydation est effectuée à 20°C. L'analyse spectrophotométrique montre que, quels que soient le singulet initialement excité et le solvant, il y a formation d'*anhydride acétique*. Il y a, en outre, apparition d'*acide acétique* quand le biacétyle est dissous dans le *n*-décane et très vraisemblablement de *chlorure d'acétyle* quand il est dissous dans CCl_4.

Récemment, il a été signalé que la photo-oxydation d'autres α-dicétones conduisait également à la formation de l'anhydride correspondant [9].

Deux domaines de fréquences ont été tout particulièrement examinés, à savoir de 3 800 à 2 500 cm^{-1} et de 1850 à 1500 cm^{-1}. Le tableau résume nos principales observations.

Tableau.

Solvant.	Fréquences observées (cm^{-1}).	Évolution en cours de photo-oxydation.	Attribution.
n-décane	3 425	↘	$2\nu_{CO-CO}$ du biacétyle
	3 000–2 500	↗	ν_{OH} dimère de CH_3COOH
	1 832	↗	$\nu_{CO-O-CO}$ de $CH_3COOCOCH_3$
	1 764	↗	$\nu_{CO-O-CO}$ de $CH_3COOCOCH_3$
	1 720	↗	ν_{CO} dimère de CH_3COOH
	1 710	↘	ν_{CO-CO} du biacétyle
CCl_4	3 425	↘	$2\nu_{CO-CO}$ du biacétyle
	1 822	↗	$\nu_{CO-O-CO}$ de $CH_3COOCOCH_3$
	1 768	↗	$\nu_{CO-O-CO}$ de $CH_3COOCOCH_3$
	1 793	↗	ν_{CO} de CH_3COCl (?)
	1 710	↘	ν_{CO-CO} du biacétyle

L'identification du chlorure d'acétyle CH_3COCl est à confirmer. Quand CCl_4 est utilisé comme solvant, l'*acide acétique* n'apparaît pas parmi les produits de réaction; cela semble signifier que le mécanisme de formation de cet acide implique une attaque du solvant (*n*-décane) avec abstraction d'hydrogène. De même le *chlorure d'acétyle* résulte aussi d'une attaque du solvant (CCl_4) avec extraction de chlore.

2. Le rendement quantique global Φ de la photo-oxydation du biacétyle défini comme le rapport du nombre de molécules d'oxygène consommé au nombre de photons initialement absorbés par le biacétyle en solution dans le *n*-décane a été mesuré.

— Quand le biacétyle est excité dans son premier singulet :

$$\Phi_1 \simeq 1 \pm 0,05.$$

— Quand le biacétyle est excité dans son deuxième singulet :

$$\Phi_2 \simeq 0,27 \pm 0,05.$$

La première valeur du rendement quantique est en accord avec celle déterminée précédemment par G. Porter ([3]). Il n'y a pas de point de comparaison avec la deuxième valeur de ce rendement quantique ($\Phi_2 \simeq 0,27$) dans la littérature.

En conclusion, compte tenu de ces premiers résultats et de ceux obtenus dans le cadre plus général de l'étude des états excités du biacétyle, il nous semble maintenant possible d'entreprendre l'étude du mécanisme d'interaction de l'oxygène avec les états excités du biacétyle, et tout particulièrement avec le premier triplet du biacétyle.

(*) Séance du 28 mai 1969.

([1]) R. P. Taylor et F. E. Blacet, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1956, p. 1505.
([2]) N. Padnos et W. A. Noyes Jr, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 464.
([3]) G. Porter, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1587.
([4]) R. Stevens et J. T. Dubois, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2813.
([5]) J. Lemaire, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2653.
([6]) J. Lemaire, M. Niclause, X. Deglise, J. C. André, G. Persson et M. Bouchy, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 33.
([7]) J. Lemaire, M. Niclause et M. Dzierzynski, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1249.
([8]) H. Caron et D. Raquet, *Analyse chimique quantitative*, 2e éd., Vuibert éd., 1947, p. 33.
([9]) C. W. Bird, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1537.

(*Laboratoire de Chimie générale,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle
et Laboratoire de Photochimie,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la très haute pureté du cuivre sur la préparation d'échantillons à gros grains, exempts de macle, par laminage à 77°K suivi d'un recuit à haute température.* Note (*) de M. **Jacques Le Héricy**, présentée par M. Georges Chaudron.

La préparation de gros cristaux de cuivre dans l'état solide est très délicate et conduit à des cristaux maclés. Nous indiquons ici une méthode d'obtention aisée d'échantillons à gros grains exempts de macle. Cette caractéristique est particulièrement intéressante dans de nombreuses expériences, où les macles sont souvent jugées indésirables. Toutefois, seul le cuivre de zone fondue permet, par sa très haute pureté, d'atteindre ce résultat. Après laminage à 77°K, un recuit à haute température provoque une recristallisation secondaire de ce cuivre. Nous avons déterminé les relations d'orientation des gros cristaux (du type {011} ⟨311⟩) avec la structure de recristallisation primaire.

Nous avons étudié dans une Note antérieure [1], la recristallisation primaire du cuivre après laminage unidirectionnel de 91 % dans un bain d'azote liquide (77°K). Les grains de recristallisation primaire obtenus par recuit à la température ambiante présentaient à l'observation micrographique des orientations variées avec une prépondérance nette de certaines d'entre elles. Lücke et coll. [2] ont montré par diffraction des rayons X que la texture de recristallisation primaire obtenue dans ces conditions est effectivement complexe et constituée principalement de la double composante (011) $[14\bar{4}]$ et (011) $[\bar{1}4\bar{4}]$. Ces orientations correspondent à celles que nous avons observées micrographiquement. Nous avons étudié l'évolution de cette structure primaire par des recuits à haute température et rapportons l'existence d'une recristallisation secondaire du cuivre très sensible à la présence d'impuretés [3].

Après le laminage à 77°K, les échantillons se présentent sous forme de plaquettes de 6/10 de millimètre d'épaisseur (soit 9 % de l'épaisseur initiale). Les éprouvettes sont recristallisées à 100°C, puis portées lentement à 1050°C sous un vide de 10^{-5} mm de mercure. Après un recuit de 15 h à cette température, elles sont refroidies lentement dans le four. La taille des grains est alors revélée par une attaque macrographique.

Le cuivre de haute pureté (99,999 %), avec une taille de grains de 2 à 3 mm avant laminage, fournit des échantillons à petits cristaux (0,5 mm de diamètre). Une fusion sous vide préalable et une taille de grains initiale de 3 à 4 mm permettent d'obtenir quelques cristaux exempts de macle et de taille un peu supérieure à la moyenne pour pouvoir être orientés par diffraction des rayons X (méthode de Laue). Ces orientations se situent entre les orientations (011) [100] et (011) $[31\bar{1}]$.

Par contre, avec du cuivre de plus grande pureté [4] (cuivre de zone fondue verticale, dénommé ici Z. F. V. 11), et de même taille de grains initiale que précédemment, on obtient des échantillons à gros cristaux de 4 à 5 mm de diamètre environ et pour ainsi dire sans macle. Le cuivre de

haute pureté et le cuivre O. F. H. C. purifiés par fusion de zone en nacelle de graphite présentent le même comportement. La figure de pôle (111), relative aux cristaux obtenus avec le cuivre Z. F. V. 11 (*fig.* 1), montre la répartition des orientations suivant les deux composantes (011) $[3\bar{1}1]$ et (011) $[31\bar{1}]$. Nous avons constaté que la croissance de ces grains commence à des températures très modérées (250°C) alors que le grain primaire ne subit pas de croissance normale importante avant d'être consumé.

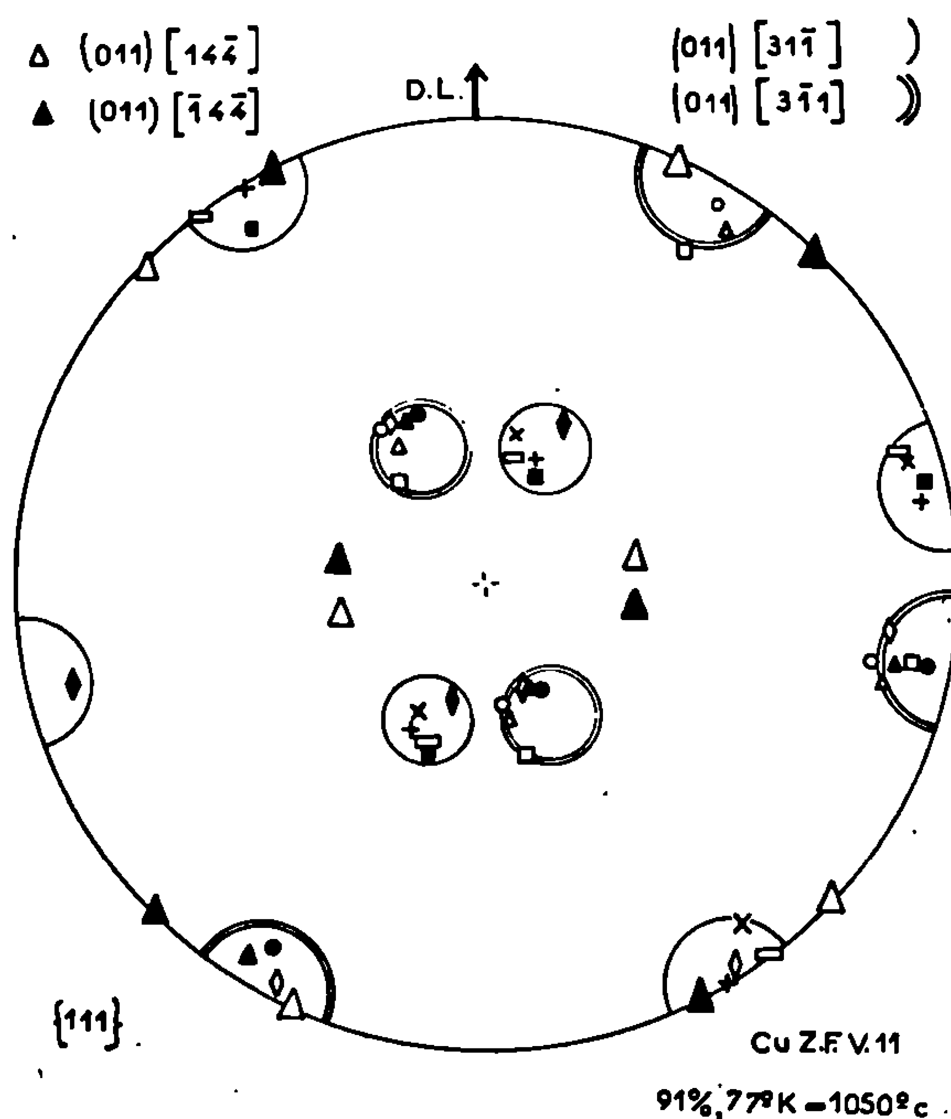


Fig. 1. — Figure de pôle (111) des cristaux obtenus sur le cuivre de zone fondue verticale Z. F. V.11 par recuit à haute température d'un échantillon laminé à 91 % à la température de 77°K.

Pour déterminer les relations d'orientation qui régissent la croissance de ces gros cristaux, nous avons supposé pour simplifier que tous les grains primaires ont la double orientation (011) $[14\bar{4}]$ et (011) $[\bar{1}4\bar{4}]$. Ces cristaux primaires et secondaires ont en surface le même plan cristallographique (011) Un primaire (011) $[14\bar{4}]$ et un secondaire (011) $[3\bar{1}1]$ sont reliés de façon approchée par une relation de macle (rotation de 70°5 de sens horaire autour de la normale [011] à l'échantillon, ou rotation de 60° autour de l'axe [111] commun situé dans le plan de l'échantillon). Le même grain primaire peut cependant conduire à l'autre orientation secondaire (011) $[31\bar{1}]$ par une rotation de 55° de sens inverse au sens horaire autour de la normale à l'échantillon : on définit ainsi une relation presque idéale de Kronberg-Wilson (50°5 $\langle 011 \rangle$) à moyenne densité de sites en coïncidence (1 atome

sur 11). Ce cristal secondaire est alors en relation de macle approchée avec la deuxième composante primaire (011) $[\bar{1}4\bar{4}]$. Ces observations suggèrent les mécanismes suivants :

1° les cristaux secondaires peuvent provenir de la croissance de quelques grains primaires d'orientation {011} ⟨311⟩, ou de quelques macles des grains primaires (011) $[14\bar{4}]$ et (011) $[\bar{1}4\bar{4}]$;

2° le cristal secondaire peut croître dans la première composante primaire avec une relation du type 60° ⟨111⟩, ou dans la seconde avec une relation 50°5 ⟨011⟩, ou dans les deux ensemble avec les relations précé-

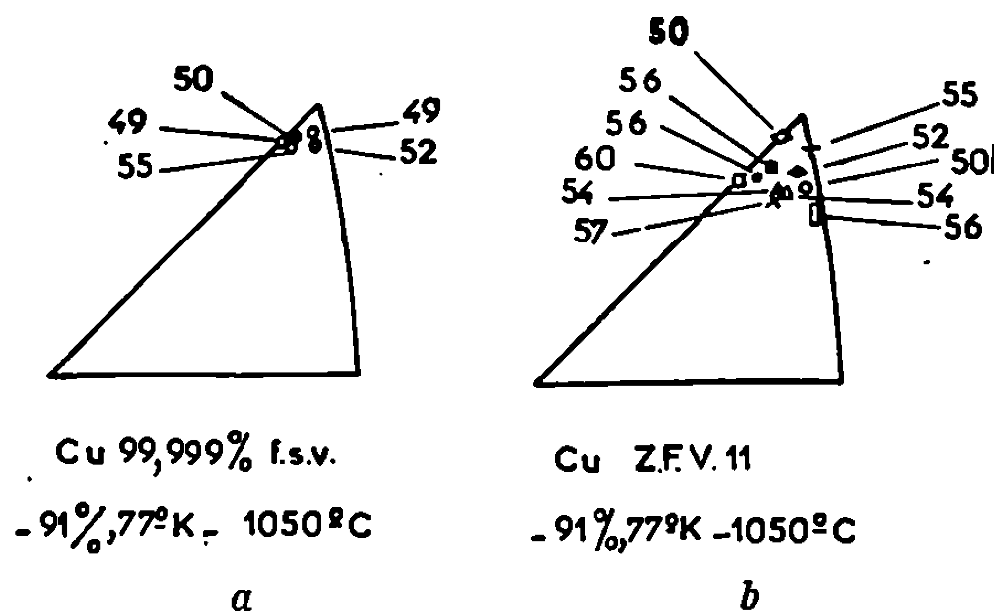


Fig. 2. — Axes et angles de rotation permettant de passer par la rotation minimale de l'orientation du cristal secondaire à l'orientation de l'une ou l'autre des composantes de la texture primaire (triangle stéréographique).

(*a*) Cuivre de haute pureté;

(*b*) Cuivre de zone fondue verticale Z. F. V.11.

dentes si les conditions de croissance sont possibles. La force motrice de la croissance est fournie par la diminution de l'énergie de joints de grains.

La vérification de ces hypothèses nous a conduit aux conclusions suivantes :

— Dans le cas du cuivre de haute pureté, la relation 50°5 ⟨011⟩ n'est pas observée et la loi la plus probable correspond à une relation de macle approchée (*fig.* 2). Dans le cas du cuivre de zone fondue verticale, les deux relations sont suivies. Les axes de rotation s'écartant jusqu'à 12° d'un pôle ⟨111⟩ avec des angles de 50 à 60° (*fig.* 2). La rotation observée autour d'un axe commun voisin de ⟨011⟩ est de 57° environ, soit un écart de 6°5 avec la relation idéale 50°5 ⟨011⟩, conférant à ce joint une mobilité plus élevée que celle du joint idéal ([5]). La relation ∼ 51° ⟨011⟩ est donc plus probable que la relation de macle, d'autant plus que sur de nombreux métaux les joints de ce dernier type se caractérisent toujours par une faible mobilité. Son observation sur le cuivre de zone fondue et son absence sur le cuivre de haute pureté expliqueraient que seul le premier présente des gros cristaux secondaires. L'effet de la pureté est donc d'augmenter

la vitesse de croissance des grains d'un facteur 10 environ et d'accroître la mobilité des joints à densité moyenne de coïncidence aux dépens de ceux à forte et à faible densité. Ces résultats sont en accord avec la théorie de Gordon et Vandermeer sur la migration des joints (4).

Des macles sont observables dans les cristaux secondaires en cours de croissance à des températures modérées (250°C), mais disparaissent après des recuits à haute température. Nous pensons que cette évolution de la structure est due à une diminution de l'énergie superficielle, associée à une diminution de l'énergie de joint de grains. Nous avons en effet constaté que, dès 250°C, le joint de grain de deux cristaux secondaires d'orientations voisines de (110) migre en s'éloignant de son centre de courbure, ce qui suggère que les cristaux secondaires les plus gros seront ceux qui auront l'énergie superficielle la plus faible. Parmi les quatre macles possibles d'un cristal secondaire, deux possèdent l'orientation (110). La première correspond à l'une des deux orientations primaires, envahies par les cristaux secondaires. La seconde, dont on peut noter au passage la relation approchée de macle de deuxième ordre avec l'orientation primaire, peut disparaître pour ne laisser qu'un seul cristal, si l'énergie superficielle est plus faible. L'énergie superficielle apparaît alors comme une force motrice supplémentaire dont il faut tenir compte (7). Celle-ci pouvant être très sensible à la présence d'impuretés, nous cherchons maintenant à augmenter la taille du grain secondaire par des recuits sous ultra-vide ou sous atmosphères contrôlées.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1814.
(2) H. D. Mengelberg, M. Meixner et K. Lucke, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 835.
(3) Ces résultats, non encore publiés, ont toutefois été présentés le 19 octobre 1967 au « Fall Meeting of the Metallurgical Society », à Cleveland, Ohio (U. S. A.), au cours d'une communication sur *Le cuivre de zone fondue et étude de quelques propriétés du métal pur*. Résumé paru dans *Abstract Bulletin of the Institute of Metals Division*, 2, n° 2, 1967, p. 116.
(4) J. Le Héricy, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 129.
(5) P. A. Gordon et R. A. Vandermeer, *Recrystallization, grain growth and textures*, American Society for Metals, 1965, p. 205.
(6) P. G. Shewmon, *Recrystallization, grain growth and textures*, American Society for Metals, 1965, p. 165.
(7) C. G. Dunn et J. L. Walter, *Recrystallization, grain growth and textures*, American Society for Metals, 1965, p. 461.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude cinétique des transformations de l'alliage de titane* TA 6 V *en conditions isothermes*. Note (*) de MM. **Bernard Hocheid**, **René Klima**, **Claude Beauvais** et **Michel Rapin**, présentée par M. Paul Bastien.

Les courbes T. T. T. relatives aux transformations de l'alliage de titane TA 6 V ont été déterminées par dilatométrie, mesures de dureté, rayons X et micrographie. Au-dessus de 780°C, c'est la transformation β CC → α HC qui est mise en jeu; au-dessous de 780°C, l'alliage subit une transformation martensitique β → α' après trempe depuis 1025°C. La martensite se décompose ensuite par maintien isotherme (α' → α + β). D'autres transformations, sur la nature desquelles nous ne pouvons fournir aucune précision, ont été mises en évidence au cours de maintiens isothermes prolongés.

L'étude cinétique des transformations de l'alliage de titane TA 6 V (6 % Al, 4 % V) en conditions isothermes a déjà été effectuée par divers auteurs [(1), (2), (3)] mais dans des conditions expérimentales qui ne leur permettaient pas de préciser l'allure des courbes T. T. T. dans les premiers instants de la transformation. C'est pourquoi nous avons entrepris ce travail.

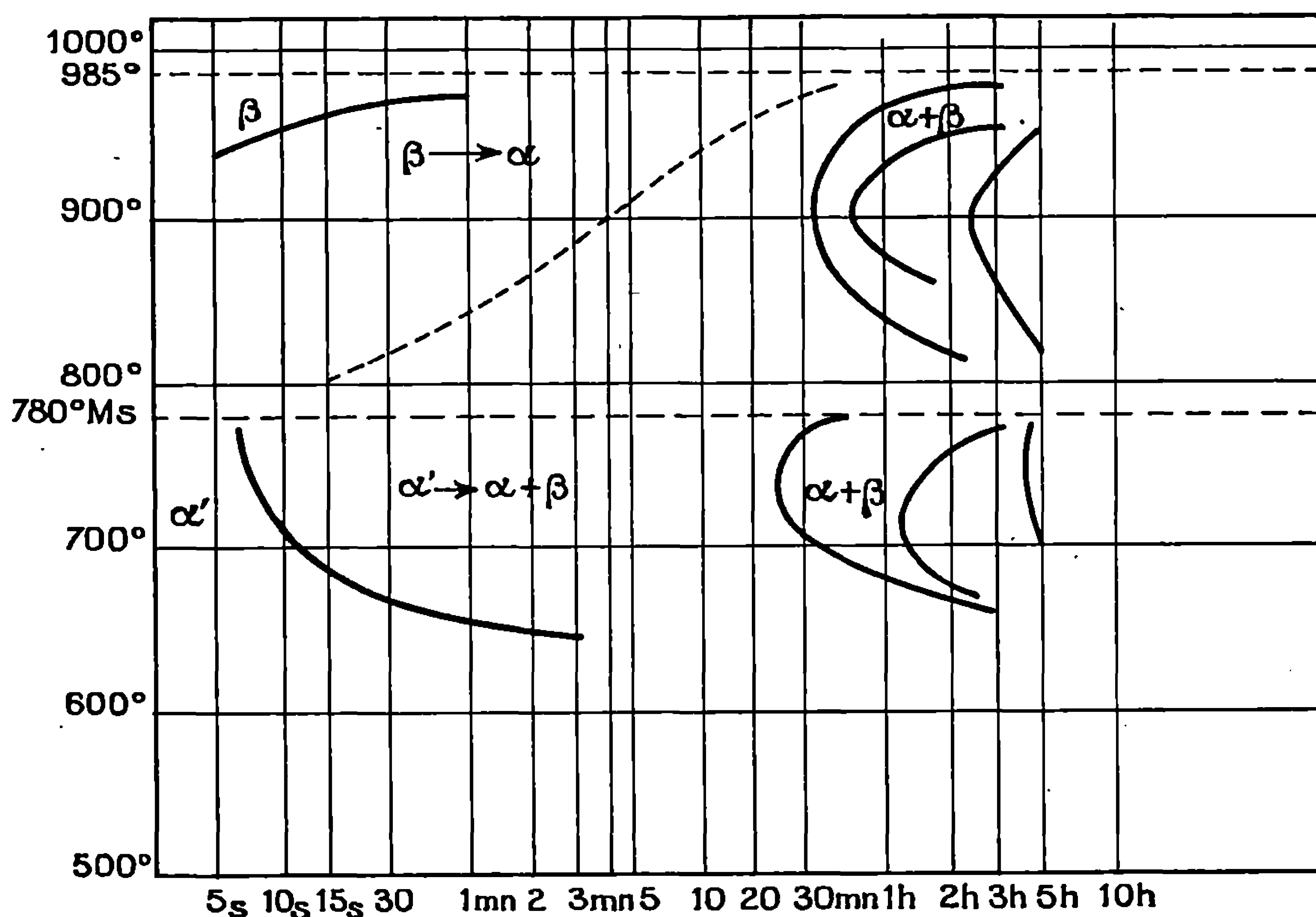
Nous rappelons qu'au-dessus de 985°C, cet alliage est monophasé et possède la structure β cubique centrée et qu'à l'équilibre, au-dessous de cette température, apparaît une seconde phase α, hexagonale, pauvre en vanadium, qui devient largement majoritaire à l'ambiante. Une trempe énergique, à partir du domaine β, lui confère la structure martensitique α' hexagonale très proche de la structure α.

Étude des transformations en conditions isothermes. — Les courbes T. T. T. ont été déterminées à l'aide d'échantillons de très faible masse (2 g) après mise en solution totale à 1025°C. Deux domaines distincts apparaissent nettement :

1. *Au-dessus de* 780°C. — La courbe de début de transformation β → α, déterminée par micrographie et mesures de dureté, montre qu'en dessous de 900°C, les temps d'incubation sont inférieurs à 5 s. La courbe de fin de transformation déterminée par dilatométrie isotherme présente un nez vers 900°C. Entre ces deux courbes figure une ligne en pointillé. Les rayons X, la micrographie et la dureté montrent, qu'à gauche de cette ligne, la phase β résiduelle se transforme en martensite α' par arrêt de maintien isotherme à l'eau. A droite, la phase β résiduelle, enrichie en vanadium, est maintenue à l'état métastable après trempe à l'eau.

2. *Au-dessous de* 780°C. — Une trempe à partir de 1025°C jusqu'à une température située dans ce domaine provoque la transformation marten-

sitique $\beta \rightarrow \alpha'$. Ceci a été montré par divers essais et notamment par des dilatométries effectuées sur une machine Gleeble pour toute une gamme de vitesses de refroidissement extrêmement élevées permettant d'amener les échantillons de 1025°C à la température ambiante sans déclencher sensiblement la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Ces essais ont permis de fixer le point M_S à 780°C; ceci est en accord avec un autre auteur [3].



Courbes T. T. T. après mise en solution à 1025°C, 30 mn.

Cette martensite est très instable jusqu'à 650°C; sa décomposition $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ commence au bout de quelques secondes vers 750°C et de quelques minutes vers 650°C. La courbe correspondante a été déterminée par micrographie, dureté et rayons X. Nous avons reporté la courbe de fin de transformation mise en évidence par dilatométrie isotherme.

Dans chacun des deux domaines de température, nous avons également reporté des courbes de transformation mises en évidence uniquement par dilatométrie pour des temps de maintien prolongés. Il nous a été impossible de déterminer la nature de ces transformations à l'aide des moyens à notre disposition.

Conclusions. — Les courbes T. T. T. relatives à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ sont assez différentes de celles établies par d'autres auteurs; elles confirment cependant que les temps d'incubation sont très courts.

Les courbes relatives à la transformation $\alpha' \rightarrow \beta + \alpha$ constituent un fait nouveau qui semble assez bien vérifié.

La détermination de la nature des transformations mises en évidence pour des temps très longs demanderait probablement une étude approfondie au microscope électronique.

(*) Séance du 14 avril 1969.

(1) R. Castro et L. Seraphin, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 63, nº 12, 1966, p. 1025-1055.

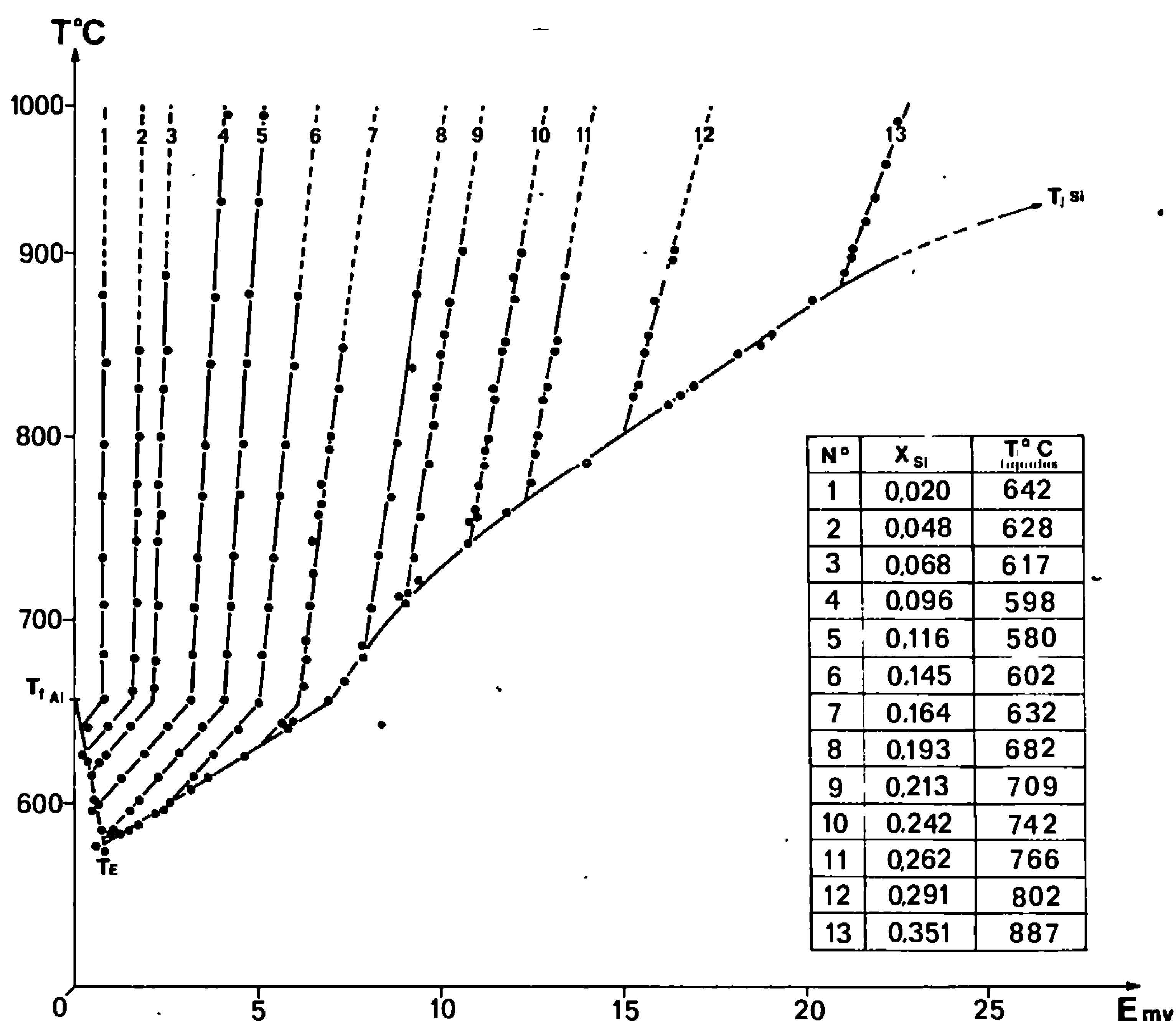
(2) L. E. Tanner (U. S. A.), D. M. I. C. Report 46 G (octobre 1959).

(3) R. Lignon, *La Recherche aérospatiale*, nº 111, mars-avril 1966, p. 8.

(*C. E. A.*, B. P. nº 61,
92-*Montrouge, Hauts-de-Seine.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Thermodynamique des alliages aluminium-silicium contenant de 2 à 35 at. % de silicium.* Note (*) de M. **Olivier Berthon**, Mme **Georgette Petot-Ervas**, MM. **Claude Petot** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont déterminé par voie électrochimique l'activité de l'aluminium dans les alliages (Al, Si). Les mesures, effectuées dans l'intervalle de température 580-980°C, ont permis d'atteindre l'enthalpie et l'entropie partielles de l'aluminium et de préciser le liquidus du diagramme de phases.



N°	X_{Si}	T_l °C liquidus
1	0,020	642
2	0,048	628
3	0,068	617
4	0,096	598
5	0.116	580
6	0.145	602
7	0.164	632
8	0.193	682
9	0.213	709
10	0.242	742
11	0,262	766
12	0,291	802
13	0.351	887

Fig. 1.

La détermination de l'activité de l'aluminium a été faite à l'aide des piles de concentration d'électrodes où la chaîne électrochimique réalisée est la suivante :



$$(Al) \text{ ou } \langle Al \rangle / Al^{+3} \text{ dans l'eutectique} / ((Al, Si))$$
$$KCl - LiCl$$

La rigueur avec laquelle on prépare l'électrolyte conditionne le bon fonctionnement de la cellule électrochimique. Au mélange eutectique

KCl-LiCl préalablement bien desséché, puis fondu à 400°C sous atmosphère d'argon, sont ajoutés 3 % en poids de chlorure d'aluminium déshydraté. Après décantation des impuretés, l'électrolyte est transféré dans la cellule de travail, contenant les électrodes, le thermocouple et les

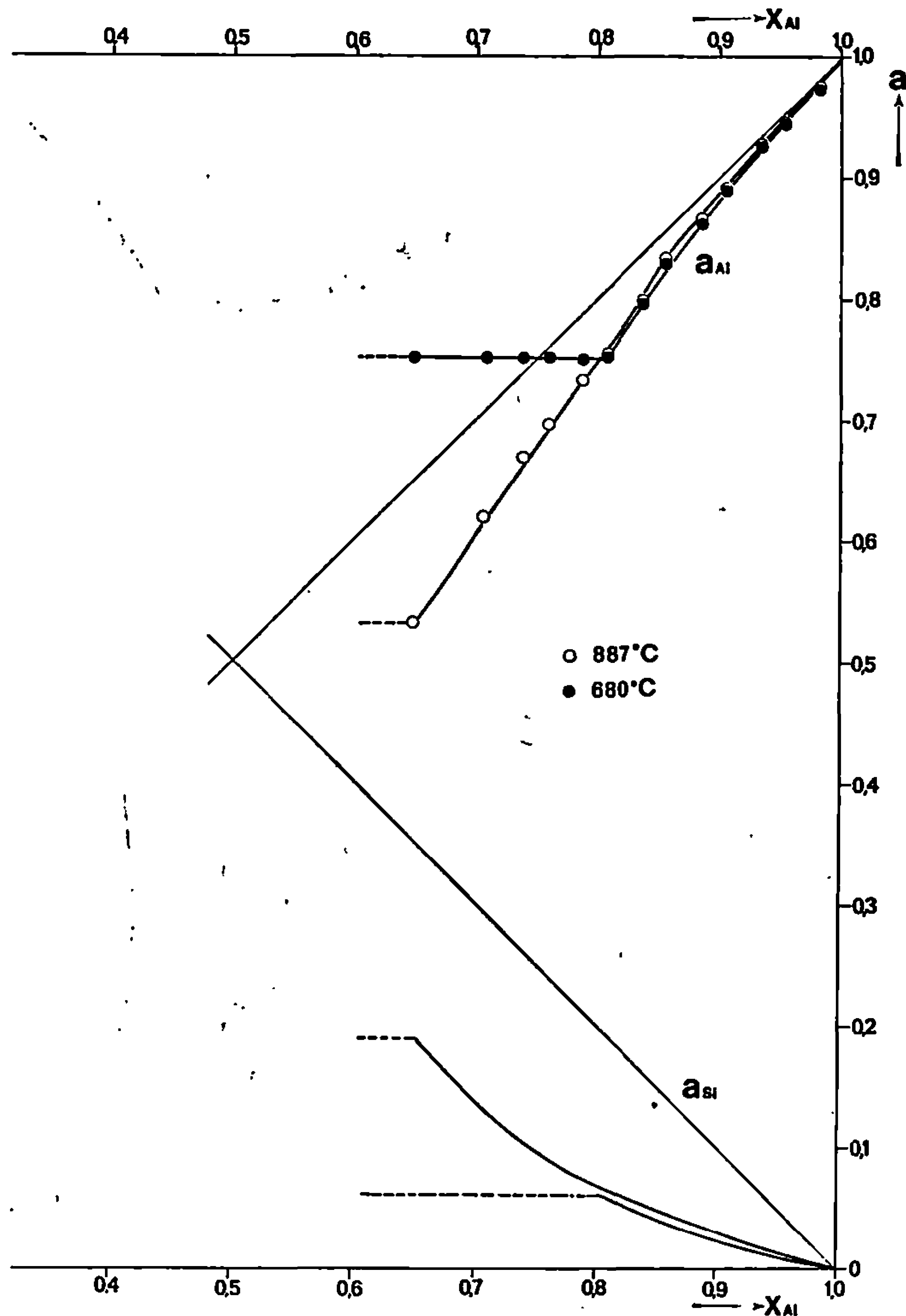


Fig. 2.

guides de jonction. Afin d'homogénéiser les alliages, l'ensemble est porté à une température supérieure à leur point de fusion. Puis les jonctions électriques en tantale sont introduites dans les électrodes.

Les mesures sont alors effectuées au cours de paliers de température décroissante, de 30 en 30°C, dans l'intervalle 980-580°C. Une deuxième série de mesures est conduite dans les mêmes conditions lors de la montée en température. Les valeurs des f. é. m. mesurées (*fig.* 1) sont reproductibles dans le temps et les tensions entre électrodes de référence (aluminium pur) sont toujours inférieures à 0,1 mV.

Nous avons déduit de la relation $\Delta\overline{G}_{((Al))} = -3\ F\ E$, les valeurs de l'activité de l'aluminium. La figure 2 représente les variations de l'activité de l'aluminium référée à l'état liquide, en fonction de la composition en aluminium, pour les isothermes 680 et 887°C. Nous constatons que l'activité de l'aluminium présente un écart négatif à la loi de Raoult, ce qui avait déjà été signalé par Kozuka et coll. ([1]). L'activité du silicium, référée

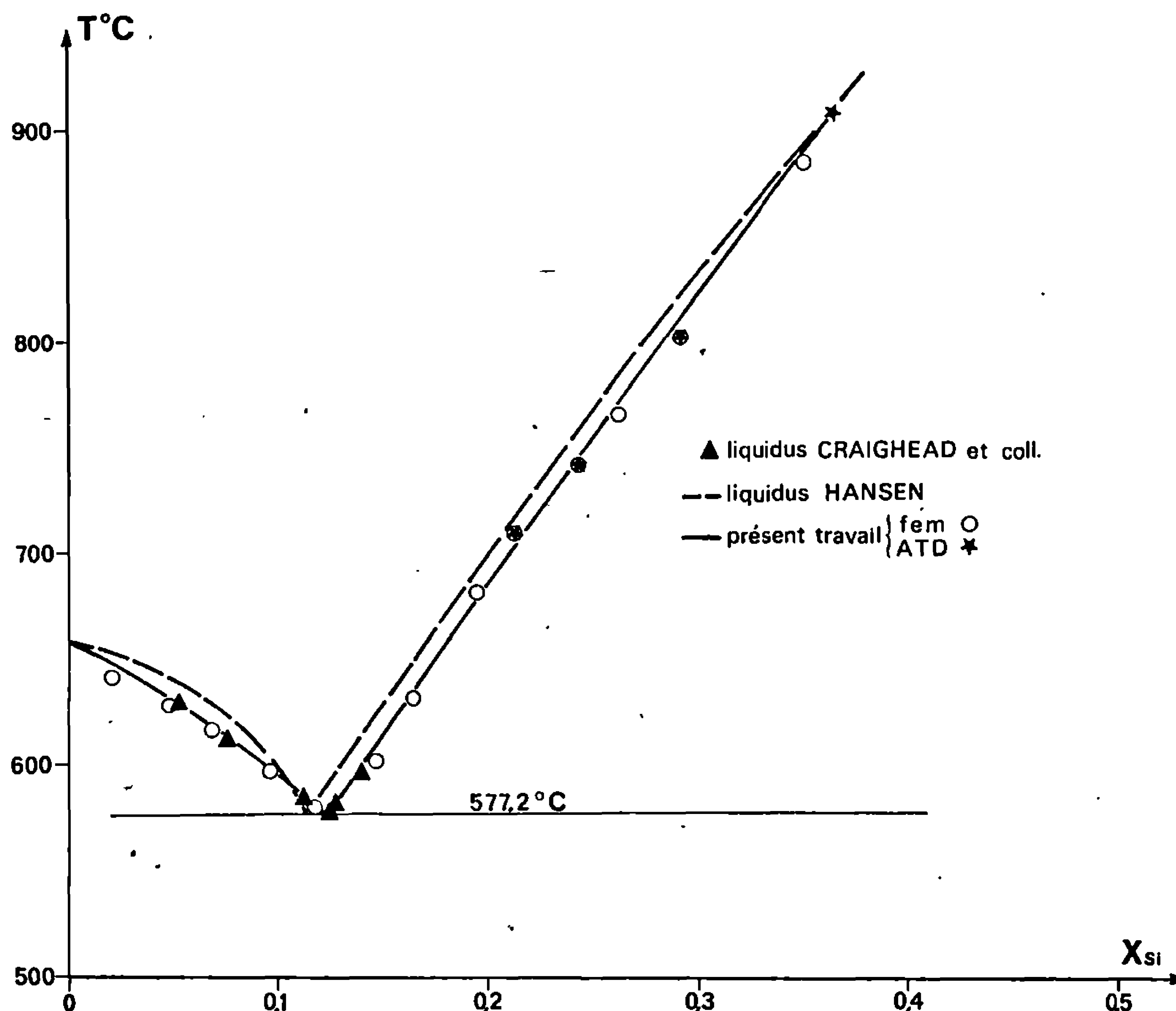


Fig. 3.

au silicium liquide pur, est déduite de nos mesures par intégration graphique de la relation de Gibbs-Duhem; elle est également représentée sur la figure 2.

Pour un alliage liquide de composition donnée, $E = f(T)$ est linéaire jusqu'à la température de solidification. L'entropie et l'enthalpie partielles de l'aluminium se déduisent respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites obtenues. Les grandeurs thermodynamiques ainsi déterminées et présentées dans le tableau sont référées à l'aluminium liquide pur.

D'autre part, pour tout alliage liquide dont la température de solidification est inférieure à celle de l'aluminium, la représentation $E = f(T)$

conduit à deux segments de droite qui se coupent à la température de solidification de l'aluminium. Nous avons déduit de la différence des pentes au point d'intersection, la chaleur de fusion de l'aluminium : $L_f = 2\,520$ cal.at-g^{-1}. Cette valeur est en bon accord avec celle de la

TABLEAU.

x_{Si}.	$\Delta\bar{H}_{Al}$ (cal.).	$\Delta\bar{S}_{Al}$ (u. e.).	x_{Si}.	$\Delta\bar{H}_{Al}$ (cal.).	$\Delta\bar{S}_{Al}$ (u. e.).
0,020	— 24	0,036	0,193	—202	0,509
0,048	— 74	0,054	0,213	—251	0,529
0,068	— 89	0,139	0,242	—297	0,608
0,096	— 97	0,215	0,262	—326	0,625
0,116	—108	0,254	0,291	—392	0,911
0,145	—133	0,328	0,351	—416	1,185
0,164	—148	0,421			

littérature (2 570 cal.at-g^{-1}) et justifie ainsi le processus électrochimique adopté.

Enfin, nous avons pu déduire de l'intersection des droites $E = f(T)$ avec la courbe de saturation $T_{f_{Al}} - T_E - T_{f_{Si}}$ (*fig.* 1) le liquidus du diagramme de phases entre 2 et 35 at. % de silicium. Nos résultats, reportés sur la figure 3, sont en bon accord avec ceux de Graighead et coll. [2] et présentent un certain écart par rapport au liquidus retenu par Hansen [3]. Un recoupement, effectué par A. T. D. (sur analyseur Netzsch) par M. Marcon [4], montre un bon accord avec nos résultats déduits de mesures électrochimiques (*fig.* 3).

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) Z. KOZUKA, S. YASUGI, W. NAKAJIMA et J. MORIYAMA, *Denki Kagaku*, 34, n° 1, 1966, p. 35-39.
(2) G. M. GRAIGHEAD, E. W. CAWTHORNE et R. I. JAFFEE, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 81-82.
(3) HANSEN, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1958.
(4) Communication privée.

(*Laboratoire de Thermodynamique et de Physicochimie métallurgiques, associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.*)

MÉTALLURGIE. — *Contribution à l'étude du système niobium-soufre.* Note (*) de M. DANIEL HODOUIN, présentée par M. Georges Chaudron.

Un sous-sulfure a été mis en évidence dans ce système entre 800 et 1100°C au voisinage de la composition NbS.

Pour la compréhension des propriétés mécaniques à haute température des superalliages Fe-Ni, il est souhaitable de connaître la nature et les propriétés des précipités susceptibles de se former et, en particulier, des sulfures de niobium. Ceux-ci ont été élaborés dans le domaine de composition $NbS_{0,7}$ à $NbS_{1,2}$ entre 800 et 1100°C.

Biltz et Köcher ([1]) mentionnent l'existence d'une phase dont le domaine d'homogénéité s'étend de $NbS_{0,5}$ à NbS. Puis Schönberg ([2]) trouve un monosulfure hexagonal ($NbS_{0,9}$ à $NbS_{1,2}$; $a = 3{,}32$ Å, $c = 6{,}46$ Å). Les expériences de Jellinek [([3]), ([4]), ([5])] révèlent l'existence des composés suivants :

— Un sulfure l. t. NbS (NbS à $Nb_{0,85}$ S; $a = 3{,}32$ Å, $c = 12{,}92$ Å) qui se décompose au-dessus de 800°C.

— Un sous-sulfure NbS_{1-x} ($x \geqq 0{,}1$) de structure type NiAs ($a = 3{,}32$ Å, $c = 6{,}39$ Å).

— Deux variétés d'un sulfure $Nb_{1+x}S_2$: l'une hexagonale $2s$ $Nb_{1+x}S_2$ ($a = 3{,}31$ Å, $c = 12{,}53$ à $12{,}65$ Å), l'autre rhomboédrique $3s$ $Nb_{1+x}S_2$ ($x = 0{,}12$ à $0{,}5$).

— Un sulfure Nb_3S_4 hexagonal ($a = 9{,}583$ Å, $c = 3{,}3755$ Å).

Enfin, Franzen ([6]) décrit un sulfure quadratique ($a = 16{,}794$ Å, $c = 3{,}359$ Å) de formule $Nb_{21}S_8$.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Les composés sont synthétisés par chauffage de niobium et de soufre purs en ampoule de quartz scellée sous vide. Les produits sont ensuite broyés pour homogénéisation et recuits pendant plusieurs jours à la température désirée. Un creuset de protection en alumine placé dans une ampoule en quartz scellée sous vide évite la recristallisation de SiO_2 et la pollution de l'échantillon. Après trempe, les sulfures sont étudiés aux rayons X à l'aide d'une chambre de Guinier-De Wolff (rayonnement $CoK\alpha$).

Trois phases distinctes ont été observées :

— Un composé $NbS_{1,2}$ qui est, malgré la légère différence de composition, le sulfure Nb_3S_4 décrit par Jellinek ([5]).

— Un composé NbS_{1+x} ($x \simeq 0$ à $x \geqq 0{,}2$) qui est vraisemblablement la phase l. t. NbS ([3]), mais la variation importante du paramètre c en fonction de la composition jusqu'à une valeur voisine de 12,6 Å fait penser que l'on passe de façon continue de l. t. NbS à $2s$ $Nb_{1+x}S_2$.

— Un composé NbS_{1-x} pour $x \geq 0$ qui, à notre connaissance, ne figure pas dans la littérature et dont le groupe de symétrie est orthorhombique ($a = 3{,}34$ Å; $b = 5{,}86$ Å; $c = 6{,}37$ Å). Son existence semble cependant être en contradiction avec celle du sulfure type NiAs décrit par Jellinek.

Pour l'instant les limites de phases sont encore mal connues, mais nous poursuivons l'étude du diagramme binaire Nb-S en mettant en œuvre une pile électrochimique.

(*) Séance du 28 avril 1969.

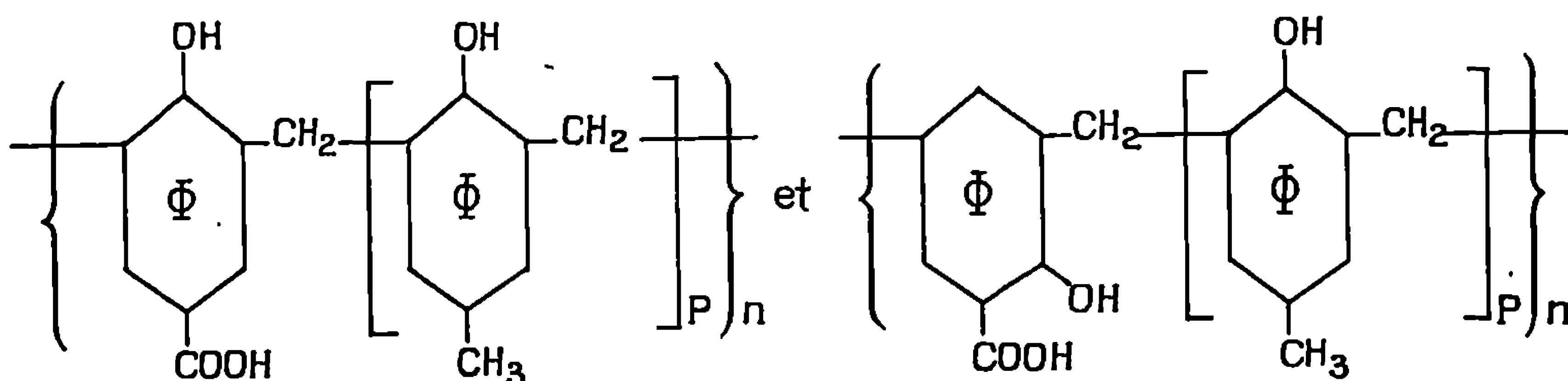
(1) W. Blitz et A. Köcher, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 237, 1938, p. 369.
(2) G. Hägg et N. Schönberg, *Arkiv för Kemi*, 7, 1954, p. 376.
(3) F. Jellinek, G. Brauer et H. Müller, *Nature*, 185, 1960, p. 376.
(4) F. Jellinek, *Arkiv för Kemi*, 20, 1963, p. 447.
(5) R. Huisman, F. Kadijk et F. Jellinek, *J. Less. Com. Met.*, 12, 1967, p. 423.
(6) H. F. Franzen, T. A. Beinecke et B. R. Conard, *Acta Cryst.*, 24, 1968, p. 412.

(*Centre des Matériaux, École des Mines de Paris,*
Locaux de la S. N. E. C. M. A., R. N. 7,
91-*Corbeil-Essonnes, Essonne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'influence de la structure des résines échangeuses d'ions sur leurs propriétés.* Note (*) de MM. **Henri Jullien**, **François Henry** et **Jean Petit**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mesures effectuées sur deux séries de polycondensats formophénoliques linéaires, à base d'acide *p*-hydroxybenzoïque d'une part et d'acide salicylique d'autre part, ont montré que les modifications de structure des résines échangeuses d'ions permettent d'obtenir d'intéressantes variations de leurs propriétés de sélectivité.

Dans une Note précédente, l'un de nous [1] a exposé les premiers résultats d'une étude de polymères échangeurs d'ions formophénoliques de structure bien définie, à base d'acide *p*-hydroxybenzoïque. Poursuivant nos travaux dans cette voie, et suivant les mêmes principes, nous avons préparé d'autres polycondensats du même type, à base d'acide *p*-hydroxybenzoïque et d'acide salicylique :



p pouvant prendre les valeurs 0, 1, 2 ou 3, mais toujours la même dans une résine donnée.

Nous étudions ensuite les variations de capacité d'échange et de sélectivité pour divers ions d'une résine à l'autre quand *p* varie.

Préparation des résines. — Nous avons préparé, outre les résines B et BC déjà décrites [1], les cinq polycondensats suivants :

Acide *p*-hydroxybenzoïque :

Résine BC_2 : $p = 2$
» BC_3 : $p = 3$

Acide salicylique :

Résine B'C : $p = 1$
» $B'C_2$: $p = 2$
» $B'C_3$: $p = 3$

Ces polycondensats sont tous obtenus par réaction, en présence d'acide *p*-toluènesulfonique, de quantités équimoléculaires d'acide *o*- ou *p*-hydroxy-

benzoïque et, suivant le cas, de dihydroxyméthyl-2.6 *p*-crésol ($p = 1$), de dihydroxy-2.2′ dihydroxyméthyl-3.3′ diméthyl-5.5′ diphénylméthane ($p = 2$) ou de bis-(hydroxy-2 hydroxyméthyl-3 méthyl-5) benzyl-2.6 *p*-crésol ($p = 3$) [(2), (3)]. 0,05 mole d'acide-phénol, 0,05 mole de dihydroxyméthyl-phénol et 2,5 g d'acide *p*-toluène sulfonique sont dissous dans 400 cm³ de dioxanne sec, distillé sur hydrure de calcium. Ce mélange est purgé de l'oxygène par barbotage de gaz inerte, puis chauffé à ébullition sous courant de gaz inerte. Le solvant est ensuite distillé lentement jusqu'à obtention d'un gel de consistance sirupeuse. Le réacteur est alors mis sous pression réduite de gaz inerte et chauffé ainsi 2 à 3 h pour achever la polycondensation à 110°.

Le solide friable obtenu, coloré en vert ou en brun, est broyé, lavé abondamment à l'eau et séché à l'étuve à 60°.

Analyse élémentaire. — Toutes ces résines présentent une certaine rétention d'eau, que nous n'avons pas cherché à éliminer pour éviter une dégradation de la macromolécule; nous l'avons dosée par la méthode de K. Fischer, et les résultats obtenus par analyse élémentaire ont été corrigés en conséquence.

Tableau.

		C %.	H %.	O %.	H_2O %.
BC_2.	Calculé	73,83	5,68	20,49	–
	Trouvé	73,54	5,74	20,47	2,71
BC_3.	Calculé	75,28	5,92	18,80	–
	Trouvé	74,39	5,96	18,76	2,86
B′C.	Calculé	71,10	5,22	23,68	–
	Trouvé	71,21	5,05	–	3,00
$B'C_2$.	Calculé	73,83	5,68	20,49	–
	Trouvé	73,83	5,93	19,14	1,47
$B'C_3$.	Calculé	75,28	5,92	18,80	–
	Trouvé	75,07	5,92	18,61	1,92

Propriétés. — Ces résines sont sensibles à de nombreux paramètres (pH, excès de réactif, etc.). Pour obtenir des résultats comparatifs, nous avons mesuré leur capacité d'échange par la méthode statique, en mettant en équilibre, à la température ambiante, 1 g de chaque résine avec 25 cm³ d'une solution titrée 0,1 M dans l'ammoniaque 1,5 M de chacun des ions suivants : Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}(pH 11,3). Après 3 h de mise en contact avec agitation, filtration de la résine et dosage complexométrique de l'excès de réactif, nous avons calculé la quantité d'ions fixés dans les conditions précitées, ainsi que le coefficient apparent de sélectivité K_H^{Me} pour l'échange considéré.

Les mêmes essais ont été également faits sur les résines B et BC.

TABLEAU.

		Cations.						
		Ca^{++}.	Sr^{++}.	Ba^{++}.	Cu^{++}.	Ni^{++}.	Zn^{++}.	Cd^{++}.
Ions fixés (méquiv/g de résine sèche).	Résine B	3,6	2,7	2,5	2,4	2,4	2,7	3,1
	» BC	1,2	2,1	1,3	0,6	0,4	0,6	0,4
	» BC_2	2,2	2,0	2,0	3,0	2,9	3,0	2,8
	» BC_3	2,0	1,8	1,8	2,7	2,4	2,7	2,7
	» B'C	3,9	2,0	3,1	4,4	1,1	0,8	3,2
	» $B'C_2$	2,8	2,5	2,5	3,6	2,9	3,1	3,0
	» $B'C_3$	2,9	2,5	2,5	3,6	2,7	3,2	3,0

		Cations.						
		Ca^{++}.	Sr^{++}.	Ba^{++}.	Cu^{++}.	Ni^{++}.	Zn^{++}.	Cd^{++}.
K_{H}^{Mo}.	Résine B	6,1	3,5	2,9	3,0	3,0	3,5	4,8 $.10^{-3}$
	» BC	1,5	3,5	1,6	0,59	0,36	0,62	0,40 $.10^{-3}$
	» BC_2	1,4	1,1	1,0	2,5	2,3	2,7	2,0 $.10^{-2}$
	» BC_3	1,9	1,4	1,4	3,7	2,4	3,7	4,3 $.10^{-2}$
	» B'C	20	3,5	10	26	1,6	1,1	11 $.10^{-3}$
	» $B'C_2$	2,6	1,8	1,8	5,1	2,3	2,9	3,2 $.10^{-2}$
	» $B'C_3$	6,0	3,4	3,3	9,9	3,7	6,3	6,1 $.10^{-2}$

La comparaison entre ces différents résultats amène les remarques suivantes :

1° Les résines dont les groupes carboxyles sont les plus rapprochés (B, BC, B'C) présentent une sélectivité pour les ions alcalinoterreux, Ca^{++} principalement. Lorsque ces groupes sont plus éloignés, cette sélectivité diminue, et celle pour les métaux usuels augmente.

2° L'ordre de sélectivité pour les ions alcalinoterreux est presque toujours Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, avec deux exceptions notables : pour la résine BC, fortement sélective pour Sr^{++}, et pour la résine B'C, au contraire faiblement sélective pour ce même ion.

3° Les résines à base d'acide salicylique sont sélectives pour Cu^{++} et à un degré moindre pour Cd^{++}, et peu sélectives pour Ni^{++}, quelle que soit la distance séparant les groupes carboxyles, mais la sélectivité pour Zn^{++} augmente quand ces groupes sur la macromolécule s'éloignent les uns des autres.

4° Nous notons enfin quelques variations intéressantes de sélectivité, notamment celle pour Cd^{++}, qui apparaît comme un ion très sensible aux changements de structure des résines : leur sélectivité pour cet ion est grande lorsque les groupes fonctionnels sont rapprochés, puis diminue pour augmenter ensuite au fur et à mesure que ces groupes s'écartent.

En conclusion, l'effet le plus remarquable de ces modifications de structure apparaît dans les variations de sélectivité pour les familles d'ions, mais il peut être contrebalancé par la forte sélectivité d'un groupe complexant ou chélatant (acide salicylique pour Cu^{++}). Cependant, des variations intéressantes, dont on peut tenir compte pour d'éventuelles séparations, apparaissent même dans les familles d'ions.

(*) Séance du 5 mai 1969.
(1) H. JULLIEN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1514.
(2) F. ULLMANN et K. BRITTNER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 2539.
(3) A. ZINKE et F. HANUS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 74, 1941, p. 205.

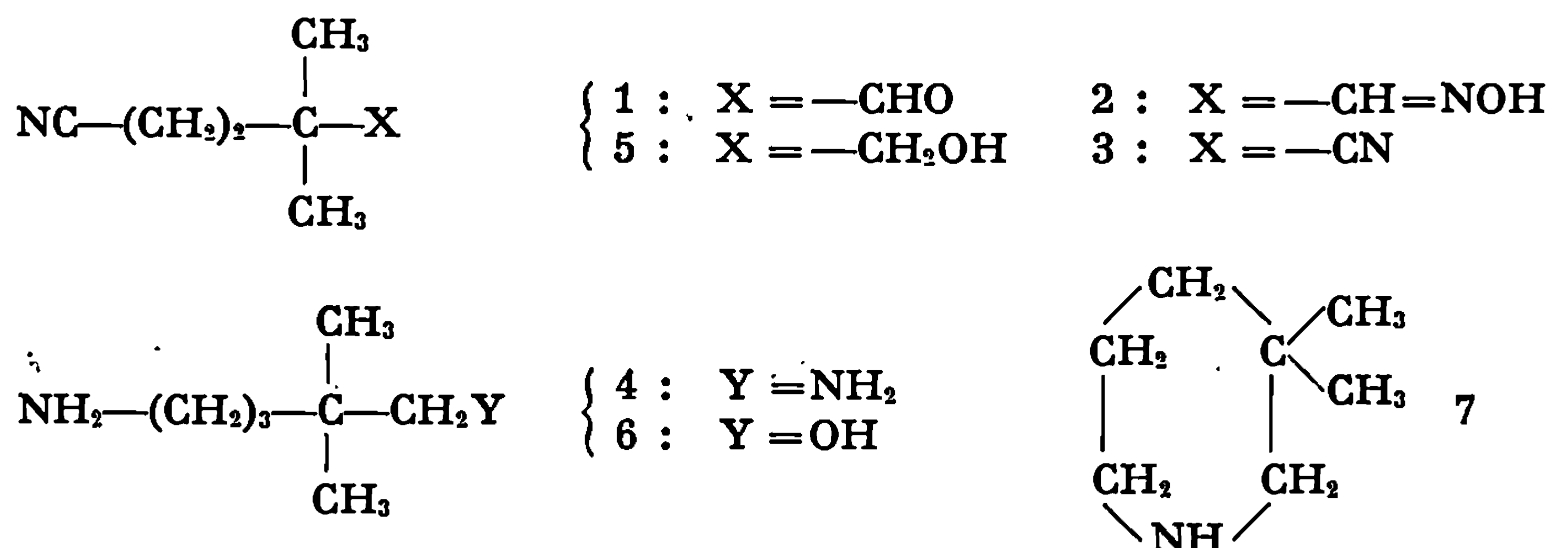
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
2-8, *rue Henry-Dunant,*
94-*Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Monomères et polymères dérivés du cyano-4-diméthyl-2.2-butyraldéhyde. Synthèse du diamino-1.5-diméthyl-2.2-pentane et de polyamides à motifs aromatiques.* Note (*) de MM. JEAN-CLAUDE MILEO, BERNARD SILLION et GABRIEL DE GAUDEMARIS, transmise par M. Louis Néel.

Le diamino-1.5-diméthyl-2.2-pentane est préparé à partir du diméthyl-2.2-glutaronitrile, du cyano-4-diméthyl-2.2-butyraldéhyde et de la cyano-4-diméthyl-2.2-butyraldoxime. Des polyamides à motifs aromatiques, de structure amorphe, ont été obtenus par polycondensation de cette diamine avec des dichlorures d'acides aromatiques, suivant la méthode interfaciale et la méthode en solution à température ambiante.

On relève dans la littérature récente de nombreux brevets et publications concernant la préparation de polyamides amorphes et transparents. La méthode la plus utilisée, avec la polycondensation mixte, fait appel à des monomères caractérisés par une chaîne principale substituée au moyen d'un ou plusieurs groupements alcoyles [(1) à (4)]. Dans le cadre de nos travaux sur les dérivés du cyano-4-diméthyl-2.2-butyraldéhyde (5), nous avons synthétisé à partir du diamino-1.5-diméthyl-2.2-pentane une série de polyamides à motifs aromatiques.

1. PRÉPARATION DU DIAMINO-1.5-DIMÉTHYL-2.2-PENTANE (DADMP) 4. — Nous l'avons obtenu directement à partir du cyanoaldéhyde 1, par réduction aminative, ou encore à partir de son oxime 2, et enfin à partir du dinitrile 3.



Schreyer (7) n'avait obtenu, par hydrogénation aminative du cyano-aldéhyde 1, que la diméthyl-3.3-pipéridine 7 avec un rendement de 25 % (16 moles NH_3 par mole de 1; 100°; 700 bars; nickel de Raney). En opérant sous haute pression, en présence de cobalt de Raney, en milieu éthanol ammoniacal, nous avons isolé, à côté du composé 7, la diamine attendue 4 (6a) avec un rendement de 34 %, et, en présence de nickel de Raney avec un rendement d'environ 13 % (8,5 moles NH_3, en solution 4,2 N dans l'éthanol, par mole de 1; 100°; 650 bars). A plus basse pression (50 bars) le rendement est abaissé si l'on emploie le cobalt et, dans le cas du nickel, on observe en plus la formation d'aminoalcool 6.

L'aminoalcool 6 ([6b]), préparé directement par réduction catalytique du cyanoalcool 5, se forme aussi uniquement à partir de 1, avec un rendement voisin de 50 %, en présence de nickel de Raney et d'un excès d'ammoniac, mais en solution hydroalcoolique (4 à 5 moles NH_3 par mole de 1, en solution 4,7 N dans un mélange 1/1 eau-éthanol; 30-80°; 90 bars) : $É_{10}$ 118°,5, n_D^{20} 1,4660; dérivé cristallisé obtenu par action d'un excès de chlorure de *p*-toluène sulfonylc : F 87°.

L'oximinonitrile 2 se réduit par le sodium et l'alcool en diamine 4 avec 40 % de rendement.

Les meilleurs rendements en diamine ont été obtenus par réduction du dinitrile 3; ce dernier, pour la première fois, a été synthétisé par déshydratation de l'oxime 2 : $É_{11}$ 127-129°, n_D^{20} 1,4350; $\nu(C{\equiv}N)$: 2 235 et 2 250 cm^{-1} [litt. ([8]), $É_9$ 127-129°; n_D^{20} 1,4352].

On peut noter que la méthode directe de passage d'un aldéhyde au nitrile due à Findlay et Tang ([9]), ne conduit dans ce cas particulier qu'à un produit non identifié ([10]).

Le dinitrile hydrogéné en présence de cobalt de Raney (1 volume d'éthanol par volume de 3; 18 moles NH_3 par mole de 3; 100°; 200 bars) conduit à la diamine 4 avec 70 % de rendement : $É_{13}$ 87-89°, n_D^{20} 1,4619; dibenzamide : F 136°,5.

TABLEAU.

$$(CO—R—CO—NH—(CH_2)_3—C(CH_3)_2—CH_2—NH)_n.$$

—R—	(1)	η_{inh} (2) (dl/g).	T_R (3) (°C).	T_G (4) (°C).	Stabilité thermique $T_{0,05}$ (5) (°C). Argon.	Air.	Analyse N (%). Calc.	Tr.
m-phénylène.	*c*...	0,33	178	–	–	–	–	–
	a...	0,50	185	153	348	302	10,76	10,25
p-phénylène.	*a*...	0,53	210	157	365	285	10,76	10,26
	b...	0,61	–	–	–	–	–	–
	c...	0,23	–	–	–	–	–	–
	d...	0,43	191	–	–	–	–	–
-4.4'-diphényléther :	*a*...	0,33	202	155	374	316	7,95	7,52

(1) Méthode : *a*, interfaciale avec agitation; *b*, interfaciale sans agitation; *c*, solution; *d*, à partir du sel de nylon, en solution dans le *m*-crésol, puis en masse, à température égale, puis supérieure à 200°C. — (2) Mesurée à 30°C, en solution à 0,5 g/100 cm^3 dans le *m*-crésol. — (3) Point de ramollissement mesuré au banc Kofler : température à laquelle l'échantillon en poudre commence à adhérer à la surface chauffante, 1 mn après son dépôt. — (4) Température de transition vitreuse, déterminée par analyse thermique différentielle. — (5) Température correspondant à une perte de poids de 5 % (vitesse : + 1°C/mn).

2. Préparation des polyamides. — La diamine 4 a été polycondensée avec des dichlorures d'acides aromatiques suivant les méthodes classiques de polycondensation interfaciale et en solution [11] (tableau).

En réaction interfaciale, nous avons employé le chlorure de méthylène comme solvant du chlorure d'acide et la potasse comme base.

Les essais en solution ont été réalisés à la température ambiante dans le diméthylacétamide, en présence de triéthylamine comme base.

3. Propriétés des polyamides. — *a. Cristallinité.* — Les clichés de diffraction des rayons X, enregistrés selon Debye-Scherrer [12], révèlent le caractère amorphe de ces polymères. D'autre part, on ne distingue dans les diagrammes d'analyse thermique différentielle [12] aucun pic de fusion ou de cristallisation, même après recuit.

b. Stabilité thermique. — Elle a été appréciée par thermogravimétrie. On peut remarquer que, même à l'air, la zone de ramollissement des polymères est située largement en deçà des débuts de décomposition.

c. Solubilité. — Ces polyamides sont solubles non seulement dans les solvants habituels comme le *m*-crésol et l'acide formique, mais encore dans le diméthylacétamide, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Ils sont en outre gonflés dans l'éthanol froid et le chloroforme chaud.

d. Spectres infrarouges. — Ils présentent les bandes caractéristiques amide I, II et III respectivement vers 1635, 1535 et 1270-1310 cm^{-1} et une bande de vibration de valence NH vers 3 300 cm^{-1}.

L'effet stérique du groupement gemdiméthyle, qui s'oppose à l'empilement régulier des chaînes et à l'établissement de fortes liaisons intermoléculaires, réduit donc suffisamment la cohésion moléculaire pour donner naissance à des polyamides entièrement amorphes [3]. Il en résulte aussi des modifications assez nettes des principales propriétés de ces derniers (point de fusion, solubilité, etc.) par rapport à celles habituelles de leurs homologues non substitués [13].

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) Scholven-Chemie Aktiengesellschaft, Brevets français nos 1.476.146 et 1.476.147 du 27 février 1967.

(2) R. Gabler (W. R. Grace Co), Brevets britanniques n° 948.189 du 29 janvier 1964 (*Chem. Abst.*, 60, 1964, p. 12136 *h*) et n° 914.456 du 2 janvier 1963 (*Ibid.*, 58, 1963, p. 8112 *a*); R. Gabler, H. Müller, G. E. Ashby, E. R. Agouri, H. R. Meyer et G. Kabas, *Chimia*, 21, 1967, p. 65.

(3) A. J. Yu et R. D. Evans, *J. Polymer Sci.*, 42, 1960, p. 249.

(4) Shell Developt Co, U. S. Patent n° 2.442.958 du 8 juin 1948 (*Chem. Abst.*, 42, 1948, p. 6583 *f*).

(5) J. C. Mileo, B. Sillion et G. de Gaudemaris, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 93.

(6) (*a*) J. R. Caldwell (Eastman Kodak Co), Brevet germanique n° 1.254.347 du 16 novembre 1967; (*b*) J. J. Brezinski, D. G. Kubler et J. K. Rose (Union Carbide), U. S. Patent n° 3.294.744 du 27 décembre 1966 (*Chem. Abst.*, 66, 1967, p. 56685 *g*).

(7) R. C. Schreyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3194; Eastman, Technical Data TDS n° X-176.

(8) R. H. Hasek, E. U. Elam et J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1822; R. F. Brown et G. H. Schmid, *Ibid.*, 27, 1962, p. 1288.

(9) J. A. Findlay et C. S. Tang, *Canadian J. Chem.*, 45, 1967, p. 1014.

(10) B. Haemmerle, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Grenoble, 1968.

(11) P. W. Morgan, *Condensation Polymers*, Interscience Publishers, New-York, 1965, p. 486-493 et 502-505.

(12) Réalisés par les soins de Mme M. T. Chenebaux et de M. J. Prévé.

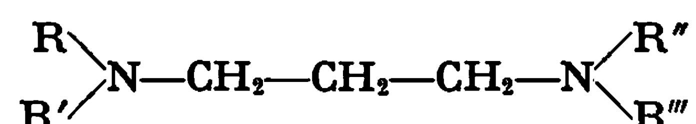
(13) G. Champetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 853.

(*Institut Français du Pétrole,*
Département de Recherche,
Centre d'Études nucléaires
de Grenoble,
CEDEX n° 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Constantes d'acidité et fonctions thermodynamiques des acides conjugués à quelques propanediamines.* Note (*) de MM. **Claude Tissier** et **Pierre Barillier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés basiques de huit propanediamines ont été étudiées à 15, 20, 25, 30, 35 et 45°C. Les fonctions thermodynamiques $\Delta G^\ominus$, $\Delta H^\ominus$ et $\Delta S^\ominus$ des réactions de dissociation des diacides ont été calculées.

Nous avons mesuré à diverses températures les constantes de dissociation des acides conjugués à huit diamines aliphatiques de formule générale



La nature des substituants R, R′, R″, R‴ est indiquée tableau I. Les diamines sont numérotées de I à VIII.

TABLEAU I.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
R....	H	H	H	CH_3	H	H	H	H
R′....	H	H	H	CH_3	C_2H_5	H	H	H
R″....	H	CH_3	C_2H_5	CH_3	H	H	C_4H_9n	H
R‴...	H	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	C_3H_7n	C_4H_9n	C_4H_9n

Les constantes de dissociation apparentes K'_{A1} et K'_{A2} des acides conjugués aux deux fonctions basiques sont déterminées par la relation de Speakman [1]. Cette relation est de la forme

$$Y = K'_{A2}.X + K'_{A1}.K'_{A2}.$$

Si R représente la molécule de diamine, K'_{A1} est la constante d'acidité apparente du couple RH^+/R et K'_{A2} celle du couple RH_2^{2+}/RH^+.

Les expressions X et Y sont :

$$X = \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n}}(H^+), \qquad Y = \frac{2 - \bar{n}}{\bar{n}}(H^+)^2,$$

$\bar{n}$ est le nombre moyen d'ions H^+ liés à R [2].

X et Y sont calculés lors du titrage, à force ionique constante, d'une solution acide de la diamine par la potasse.

Les constantes thermodynamiques K_{A1} et K_{A2} sont obtenues par extrapolation à force ionique nulle. Les mesures effectuées à six températures donnent les résultats du tableau II.

L'examen de ces valeurs montre que l'écart entre les pK des deux fonctions ($pK_{A1} - pK_{A2}$) est d'environ 2 unités de pH. Pour les diamines symétriques (I, IV et V), à 25°C, cet écart est respectivement de 1,96, 2,20 et 1,94. L'influence réciproque des deux groupes amines d'une même molécule est assez importante. Rappelons que lorsqu'il n'y a pas d'interac-

TABLEAU II.

t (°C). pK_{A_1}	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
15	10,64	10,48	10,66	9,91	10,87	10,92	10,78	10,94
20	10,48	10,37	10,56	9,82	10,74	10,57	10,60	10,83
25	10,34	10,23	10,44	9,74	10,63	10,45	10,43	10,66
30	10,22	10,08	10,37	9,66	10,47	10,32	10,33	10,38
35	10,13	9,94	10,28	9,52	10,38	10,16	10,25	10,36
45	9,97	9,73	10,19	9,47	10,18	9,92	10,04	10,13

t (°C). pK_{A_2}	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
15	8,65	8,17	8,52	7,70	8,97	8,80	8,75	8,83
20	8,54	8,02	8,44	7,65	8,77	8,53	8,45	8,74
25	8,44	7,98	8,34	7,51	8,68	8,42	8,35	8,58
30	8,23	7,80	8,24	7,43	8,51	8,30	8,24	8,41
35	8,12	7,67	8,09	7,36	8,42	8,19	8,11	8,35
45	7,88	7,55	7,83	7,21	8,24	7,89	7,86	8,05

tion entre les deux groupes, statistiquement l'écart est de 0,60. D'autre part, les deux fonctions de l'éthylène-diamine sont séparées par 3,1 unités ([3]).

D'après les valeurs des pK_A des diamines symétriques (I, IV et V), l'ordre des basicités croissantes est : amine tertiaire, amine primaire, amine secondaire. Cette classification peut être généralisée aux autres diamines :

pK_{A_1} (25°C)	Amine secondaire :	10,61 (V),	10,46 (VI),	10,62 (VIII)	
	» primaire :	10,35 (I),	10,22 (II),	10,43 (III),	10,46 (VII)
	» tertiaire :	9,72 (IV)			
pK_{A_2} (25°C)	Amine secondaire :	8,67 (V)			
	» primaire :	8,39 (I),	8,44 (VI),	8,58 (VIII)	
	» tertiaire :	7,52 (IV),	7,97 (II),	8,34 (III),	8,36 (VII)

Pour représenter les variations de pK_A avec la température, nous avons choisi l'expression de Harned et Robinson ([4]) :

$$pk_A = \frac{A}{T} - B + C.T.$$

Les coefficients A, B et C sont calculés à partir des résultats précédents à l'aide d'une calculatrice. Nous avons obtenu les valeurs du tableau III (les indices 1 et 2 se rapportent respectivement aux dissociations de RH^+ et RH_2^{2+}).

TABLEAU III.

Diamines.	A_1.	B_1.	C_1.	A_2.	B_2.	C_2.
I	8 436	38,76	$6,98.10^{-2}$	1 928	— 3,62	$0,57.10^{-2}$
II	2 748	0,26	0,42	5 286	20,66	3,63
III	6 819	29,90	5,84	—4 875	—47,80	7,64
IV	5 336	20,91	4,27	2 524	4,12	1,06
V	4 123	9,70	2,17	7 877	36,23	6,19
VI	12 150	60,49	10,1	4 411	12,24	1,97
VII	8 174	36,40	6,52	7 856	35,29	5,80
VIII	8 810	39,17	6,78	2 013	—15,08	—2,40

Les fonctions thermodynamiques $\Delta G^\ominus$, $\Delta H^\ominus$ et $\Delta S^\ominus$ des réactions de dissociation des acides sont :

$$\Delta G^\ominus = 2{,}3\,R\,(A - BT - CT^2),$$
$$\Delta H^\ominus = 2{,}3\,R\,(A - CT^2),$$
$$\Delta S^\ominus = 2{,}3\,R\,(B - 2\,CT),$$

Appliquées à 25°C, ces formules donnent les résultats suivants (tableau IV) où $\Delta G^\ominus$ et $\Delta H^\ominus$ sont exprimées en kcàl.mole^{-1} et $\Delta S^\ominus$ en cal.°K^{-1}.mole^{-1}.

TABLEAU IV.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$\Delta G^\ominus_1$...	14,12	13,93	14,26	13,26	14,48	14,28	14,28	14,50
$\Delta G^\ominus_2$...	11,46	10,81	11,39	10,27	10,84	11,52	11,41	11,72
$\Delta H^\ominus_1$...	10,20	10,85	7,42	7,0	10,0	14,5	10,9	12,7
$\Delta H^\ominus_2$...	11,2	9,4	8,8	7,2	10,9	12,2	12,4	10,7
$\Delta S^\ominus_1$...	—13,2	—10,4	—23,1	—21,0	—15,0	—23,5	—11,5	— 6,0
$\Delta S^\ominus_2$...	— 1,0	— 4,8	— 8,7	—10,3	— 3,3	2,2	3,1	— 3,4

(*) Séance du 19 mai 1969.

(¹) J. C. S. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 850.

(²) M. TISSIER et C. TISSIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1251.

(³) R. A. ROBINSON et R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, Londres, 1959, p. 519.

(⁴) H. S. HARNED et R. A. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 973.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale du composé* $Cu_{2/3}Fe_{2/3}Cr_{2/3}MnO_4$ *en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ce ferrite complexe, de structure spinelle jusqu'à 1300°C, présente une forte variation de maille entre 1030 et 1300°C. Cette variation liée à une perte de cuivre et au changement du degré d'oxydation de celui-ci, et sans doute du fer et du manganèse, s'accompagne de variations notables de la distribution, sauf en ce qui concerne le chrome. Celle-ci a été déterminée par diffraction de rayons X et de neutrons.

Certains ferrites complexes à nombre élevé de cations, de structure spinelle, ont été préparés en vue d'étudier leurs caractéristiques physiques et magnétiques. La présence de manganèse et de cuivre pouvant exister sous plusieurs états d'oxydation, peut donner lieu à des propriétés variables avec la température [(1) à (6)]; en particulier Mn^{3+} et Cu^{2+} provoquent des distorsions du type Jahn-Teller. Dans cette étude, nous essayons de relier l'importante variation de maille d'un ferrite spinelle de cuivre, chrome et manganèse de formule chimique



$$Cu_{2/3}Fe_{2/3}Cr_{2/3}MnO_4 \quad \text{ou} \quad 1/3\, CuFe_2O_4 + 1/3\, CuCr_2O_4 + 1/3\, Mn_3O_4,$$

à la distribution des ions à l'intérieur du réseau. Cette variation ne se produit que dans un petit domaine de composition au-delà duquel les produits ou bien sont biphasés ou bien présentent une distorsion tétragonale.

Pour le préparer, nous avons utilisé la technique usuelle des réactions en phase solide à partir d'un mélange approprié d'oxydes spectroscopiquement purs CuO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_3O_4 ou des composés binaires de base $CuCr_2O_4$, $CuFe_2O_4$, Mn_3O_4. Ces mélanges subissent un préchauffage de 24 h à 850°C, un broyage et un recuit à la même température pendant 100 h, suivi d'une trempe à l'air.

De la même façon, les traitements de recuit à des températures variant de 300 à 1300°C, de durées variant entre 20 et 100 h, entrecoupés de broyages, sont suivis d'une trempe à l'air.

Étude du composé en fonction de la température. — La diffraction X montre que ce composé est spinelle dans tout le domaine de température étudié (300 à 1300°C). Si la température de recuit est supérieure à 1080°C, il y a une variation brusque de la maille (*fig.* 1) qui pourrait ne pas être indépendante de la transformation



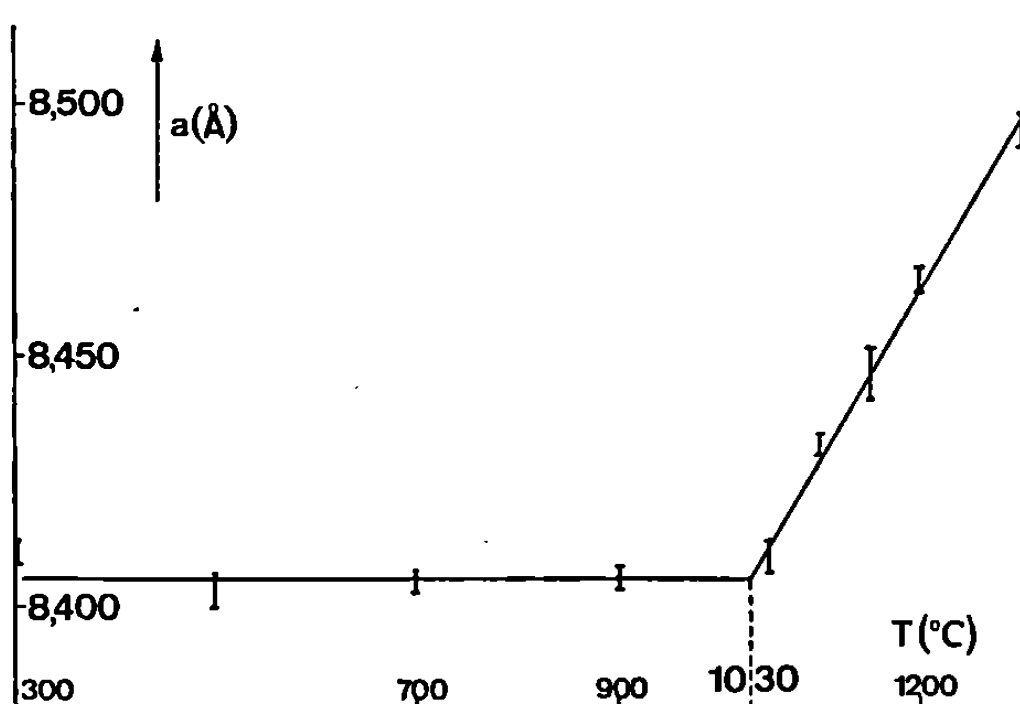
$$2\,CuO \rightleftharpoons Cu_2O + 1/2\, O_2.$$

Cette hypothèse est rendue plausible par l'analyse thermique différentielle de l'oxyde de cuivre CuO (*fig.* 2 *a*), et du composé (*fig.* 2 *b*). Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un dispositif semi-micro,

les thermogrammes réalisés sur des masses d'environ 5 mg avec des vitesses de chauffe de l'ordre de 12°C/mn.

La transformation commence vers 1040°C, température pour laquelle débute la brusque variation de maille. Cette température correspond aux études de Rigdon et Grace sur la dissociation de l'oxyde CuO ([7]). La maille varie de 8,405 Å pour des échantillons recuits à une température inférieure à 1000°C à 8,495 Å pour un échantillon recuit à 1300°C.

Les analyses chimiques des différents produits ont été effectuées par la méthode classique et par spectroscopie d'absorption atomique. Si la



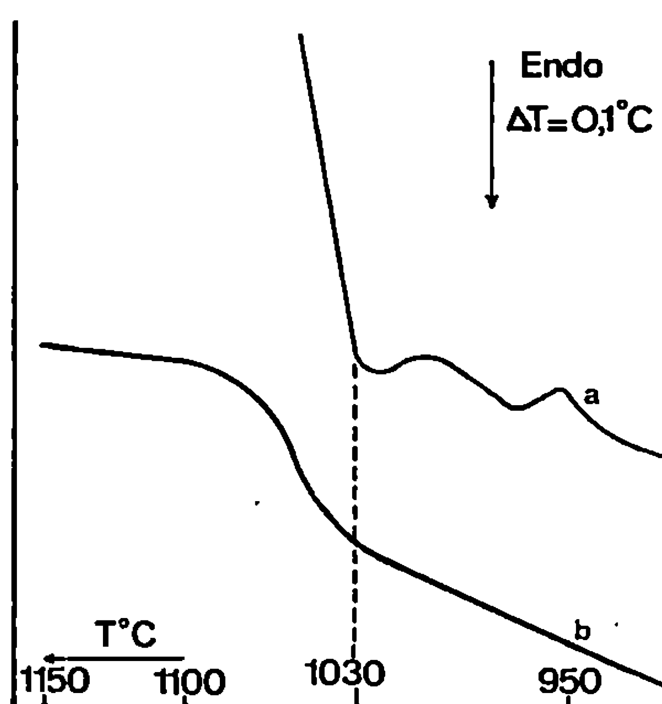


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la maille en fonction de la température.

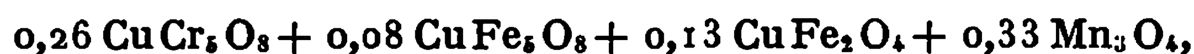
Fig. 2.

a. Thermogramme de CuO.

b. Thermogramme de $Cu_{2/3}Fe_{2/3}Cr_{2/3}MnO_4$.

composition de l'échantillon recuit à 850°C, correspond bien à la formule stœchiométrique de départ, celle de l'échantillon traité à 1300°C révèle une perte en cuivre de 42 %. Les mesures de densités effectuées sur les composés de basse et haute température impliquent la présence au plus de 0,4 lacune par maille.

L'absence de $CuCrO_2$ et de Cr_2O_3 produits de décomposition de $CuCr_2O_4$ [([8]), ([9]), ([10])], l'incertitude sur la réalité du composé $CuFe_5O_8$ [([9]) à ([15])], la température de Curie du composé ($T_c = 435°C$) mesurée par A. T. D. intermédiaire entre celle de $CuFe_2O_4$ (490°C) et celle de $CuFe_5O_8$ (370°C) nous conduisent à préférer la formule globale $Cu_{3,0}Fe_{5,0}Cr_{5,0}Mn_{8,8}\square_{0,4}O_{32}$ correspondant à une structure qui ne précise pas le degré d'oxydation du cuivre plutôt que l'écriture :



$$0{,}26\ CuCr_5O_8 + 0{,}08\ CuFe_5O_8 + 0{,}13\ CuFe_2O_4 + 0{,}33\ Mn_3O_4,$$

apparemment quantitative, mais qui suppose l'existence de $CuFe_5O_8$ et $CuCr_5O_8$, que certains auteurs contestent en tant que tels.

ÉTUDE DES VARIATIONS DE LA DISTRIBUTION PAR MESURES D'INTENSITÉS. — Dans un précédent travail ([16]) nous avons montré comment l'utilisation de deux longueurs d'onde X convenablement choisies, en l'occurrence CoK_α et FeK_β, et des neutrons permettait d'atteindre la distribution d'un mixte de ce type.

Trois déterminations ont été faites : sur le composé I préparé à 850°C de formule $Cu_{10/3}Fe_{16/3}Cr_{10/3}Mn_8O_{32}$, sur le même composé II recuit à 300°C et sur l'échantillon III recuit à 1300°C de formule



$$Cu_{3,0}Fe_{5,9}Cr_{5,9}Mn_{8,8}\square_{0,4}O_{32}.$$

La nature tétraédrique ou octaédrique des lacunes n'a pu être déterminée dans le cas du composé de haute température, car elles sont en trop petit nombre pour influencer notablement les intensités de diffraction.

Pour le composé II, recuit à 300°C, nous n'avons effectué que les mesures au cobalt.

Les distributions, exprimées en nombre d'atomes pour chaque sorte de site et en pourcentage individuel, sont consignées dans les tableaux A et B.

TABLEAU A.

Composés.	Tétraèdres. Cu.	Fe.	Mn.	Cr.	Octaèdres. Cu.	Fe.	Mn.	Cr.	U°.
I..........	2,6	2,6	2,8	0,0	2,7	2,7	5,3	5,3	94
II.........	1,4	6,6		0,0	3,9	6,8		5,3	94
III........	1,3	1,6	5,0	0,0	1,7	4,3	3,8	5,9	95

TABLEAU B.

Composés.	Cu_{oct}/Cu_{tot}.	Mn_{oct}/Mn_{tot}.	Fe_{oct}/Fe_{tot}.	Cr_{oct}/Cr_{tot}.
I........	50 % ± 5 %	66 % ± 5 %	50 % ± 5 %	100 %
II.......	75 ± 5	–	–	100
III......	55 ± 5	43 ± 5	75 ± 5	100

L'évolution des valeurs obtenues appelle un certain nombre de remarques :

— la stabilité du chrome en position octaédrique est complète;

— malgré la variation importante de la concentration, l'inversion partielle du cuivre est constante de 830 à 1300°C, et voisine de 50 %. Cette valeur est à rapprocher de celle obtenue par Ohnishi et Teranishi ([17]) lors de l'étude du composé $(Cu_xFe_{1-x})(Cu_{1-x}Fe_xC)O_4$, pour lequel $x = 0{,}42 \pm 0{,}05$. Il y a sans doute compensation des distorsions dues à la présence des ions cuivre également partagés sur les sites 16 *d* et sur les sites 8 *a*.

Entre 830 et 1300°C cependant, on constate une migration du cuivre dans les sites octaédriques sans que toutefois l'inversion partielle du cuivre dépasse la valeur 80 % qui pourrait entraîner la distorsion.

— à haute température, il y a migration du manganèse dans les sites tétraédriques, peut-être accompagnée d'un changement de valence du type $2Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + Mn^{4+}$, ce qui rejoint les conclusions avancées par Grenot ([18]), lors de l'étude des séries :



$$MgGa_{2-x}Mn_xO_4 \quad \text{et} \quad MgCr_{2-x}Mn_xO_4;$$

— de même à haute température, on constate une migration du fer dans les sites octaédriques due en partie à la présence de Fe^{2+}, en accord avec les études menées sur le ferrite de cuivre [([15]), ([17])].

Bien que notables, les variations de la distribution ne peuvent être responsables de l'importante variation de la maille. C'est la perte en cuivre accompagnant la transformation chimique du composé avec changement des degrés d'oxydation du cuivre, du fer, et du manganèse et la présence éventuelle d'un petit nombre de lacunes qui sont à l'origine de ce phénomène, évidemment rendu irréversible par l'élimination d'une partie du cuivre.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) Blasse, *Phil. Res. Rep.*, 20, 1965, p. 528.
(2) Robbins et Darcy, *J. Phys. Chem. Sol.*, 29, 1968, p. 171.
(3) Simsa, *J. Phys. Chem. Sol.*, 28, 1967, p. 2435.
(4) Cervinka et Vetterkind, *J. Phys. Chem. Sol.*, 29, 1968, p. 171.
(5) Bertaut et Delorme, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 504.
(6) Miyanara et Ohnishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 11, 1956, p. 1296.
(7) Rigdon et Grace, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 242, n° 5, 1968, p. 822.
(8) Stroupe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 569.
(9) Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.
(10) Kordes et Rottig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 34.
(11) Bertaut et Delorme, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 74.
(12) Théry et Collongues, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 685.
(13) Jefferson, *J. Appl. Phys.*, 4, 1965, p. 310.
(14) Miyahara et Kino, *Jap. J. Appl. Phys.*, 4, 1965, p. 310.
(15) Kitzinger et Simsa, *Cz. J. Phys.*, 4, 1965, p. 310.
(16) Baffier et Huber, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1521.
(17) Ohnishi et Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, n° 1, 1961, p. 35.
(18) Grenot, *Thèse*, Paris, 1966.

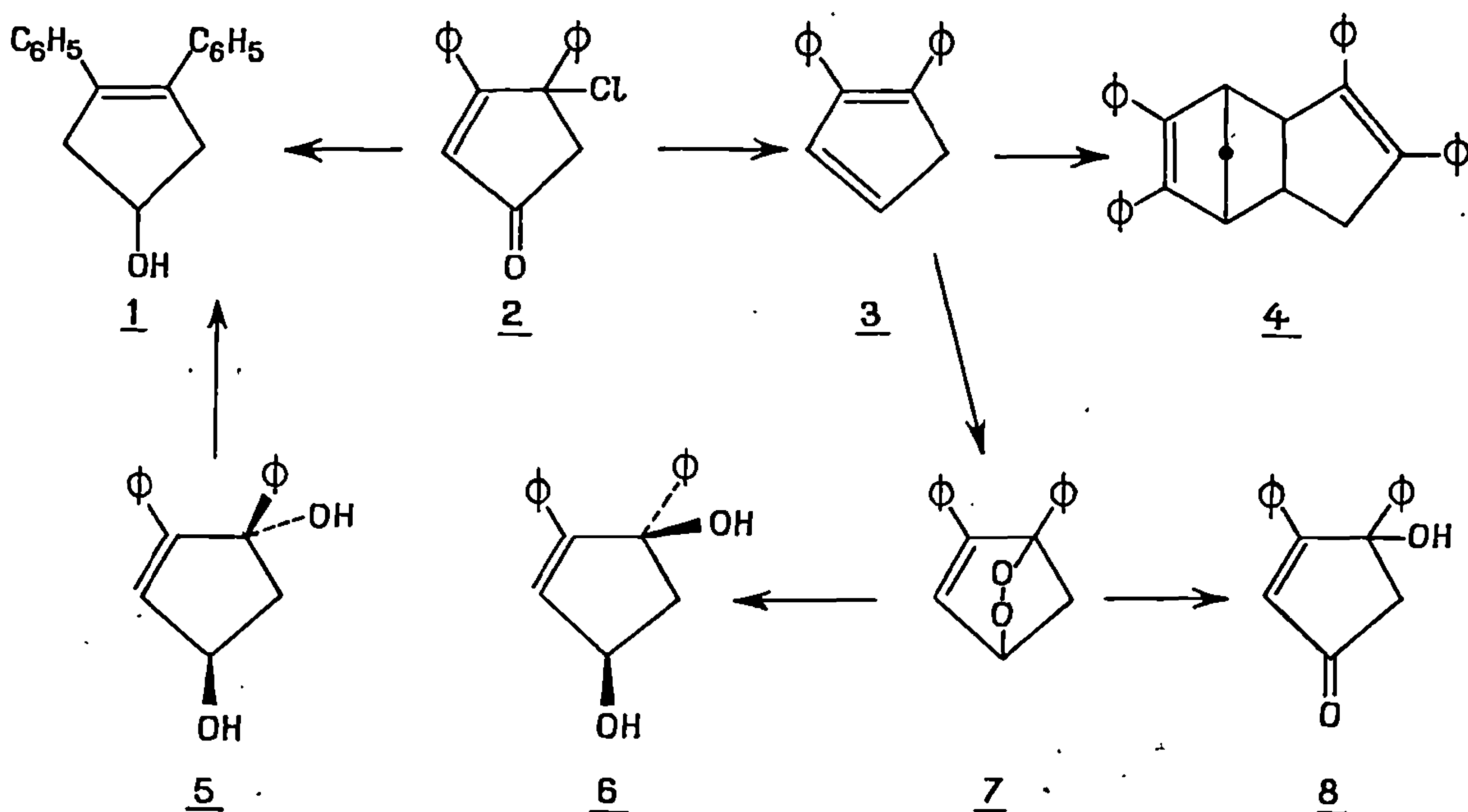
(Laboratoire de Chimie appliquée,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le diphényl-1.2 cyclopentadiène et ses dérivés substitués en 4 par un méthyle ou un carboxyle; photoxydation.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **Mahmoud Charifi**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparations diverses de ces corps. Obtention des photoxydes des hydrocarbures et de l'ester méthylique de l'acide, mais non de celui de l'acide, trop instable (nouveau mode de scission avec ouverture du cycle). Propriétés des photoxydes, notamment, suivant les cas, isomérisation en diépoxydes, réduction en *cis*-diols, dégradation alcaline.

A la suite d'études antérieures [(1), (2)] dans la série du cyclopentadiène, nous nous sommes intéressés au cas du diphényl-1.2 cyclopentadiène, 3, qui était encore inconnu, malgré plusieurs tentatives de préparation [(2), (3), (4)].

1° On l'obtient, en faible rendement, par réduction directe de la chlorocétone 2, à l'aide de $LiAlH_4$. Le produit principal est l'alcool 1, formé par une réaction semblable à la réduction du diol *trans* 5 (2).

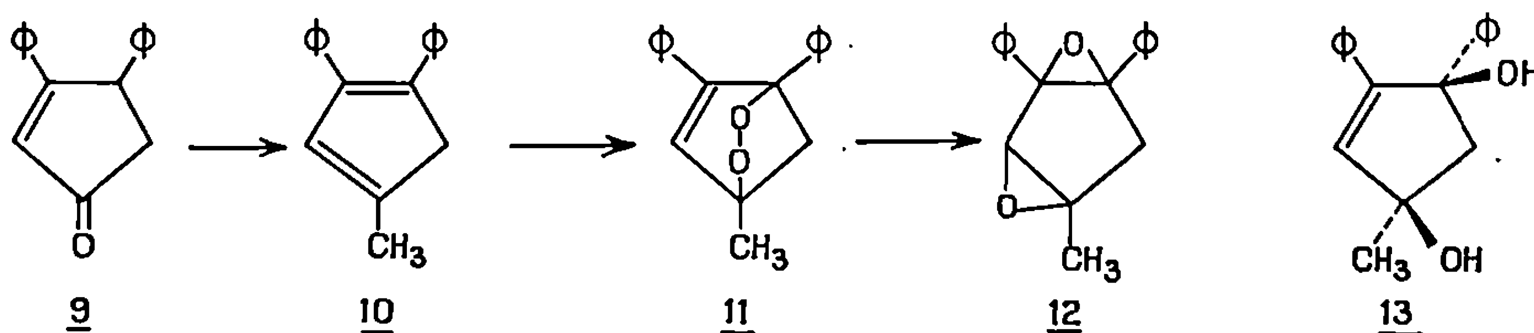


L'hydrocarbure 3, $C_{17}H_{14}$, F_{inst} 72-74° (5), se résinifie facilement à température ambiante, surtout en présence d'acides (même $CuSO_4$ anhydre). Il forme des dimères par chauffage; l'un a été isolé, 4, $C_{34}H_{28}$, F_{inst} 171-172° (6).

La photoxydation sensibilisée de 3 (éther, dinaphtylènethiophène) donne l'épidioxyde 7, $C_{17}H_{14}O_2$, F_{inst} 102-103°, peu stable à température ordinaire.

Ce photoxyde est isomérisé (KOH-CH_3OH) en cétol 8 [*cf.* ([6])]; il est réduit par $LiAlH_4$ en diol *cis*, 6, $C_{17}H_{16}O_2$, F_{inst} 156-157° ([5]).

2° Le méthyl-4 diphényl-1.2 cyclopentadiène, 10, $C_{18}H_{16}$, F_{inst} 79-82° ([5]), est obtenu par action de CH_3MgI sur la cétone 9, l'alcool intermédiaire se déshydratant dans le milieu réactionnel.



Il forme aussi (chloroforme, bleu de méthylène) un photoxyde, 11, $C_{18}H_{16}O_2$, F_{inst} 143-144° ([5]). Celui-ci s'isomérise par chauffage en diépoxyde 12, $C_{18}H_{16}O_2$, F_{inst} 116-117° ([5]). Il est réduit ($LiAlH_4$) en diol *cis*, 13, $C_{18}H_{18}O_2$, F_{inst} 147-148° ([5]).

3° L'acide diphényl-3.4 cyclopentadiène carboxylique-1, 18, $C_{18}H_{14}O_2$, F_{inst} 237-238° ([5]), est obtenu par déshydratation (H_2SO_4-CH_3CO_2H) des deux dihydroxyacides 15 ([7]). A côté, se forme également de l'hydroxy-lactone 14, $C_{18}H_{16}O_3$, F_{inst} 212-214° ([5]), apparentée à l'un des deux dihydroxyacides 15.

La décarboxylation de l'acide 18 (en solution dans Na_2CO_3, en tube scellé sous vide) conduit à des dimères du carbure 3; le dimère 4 a été isolé du mélange.

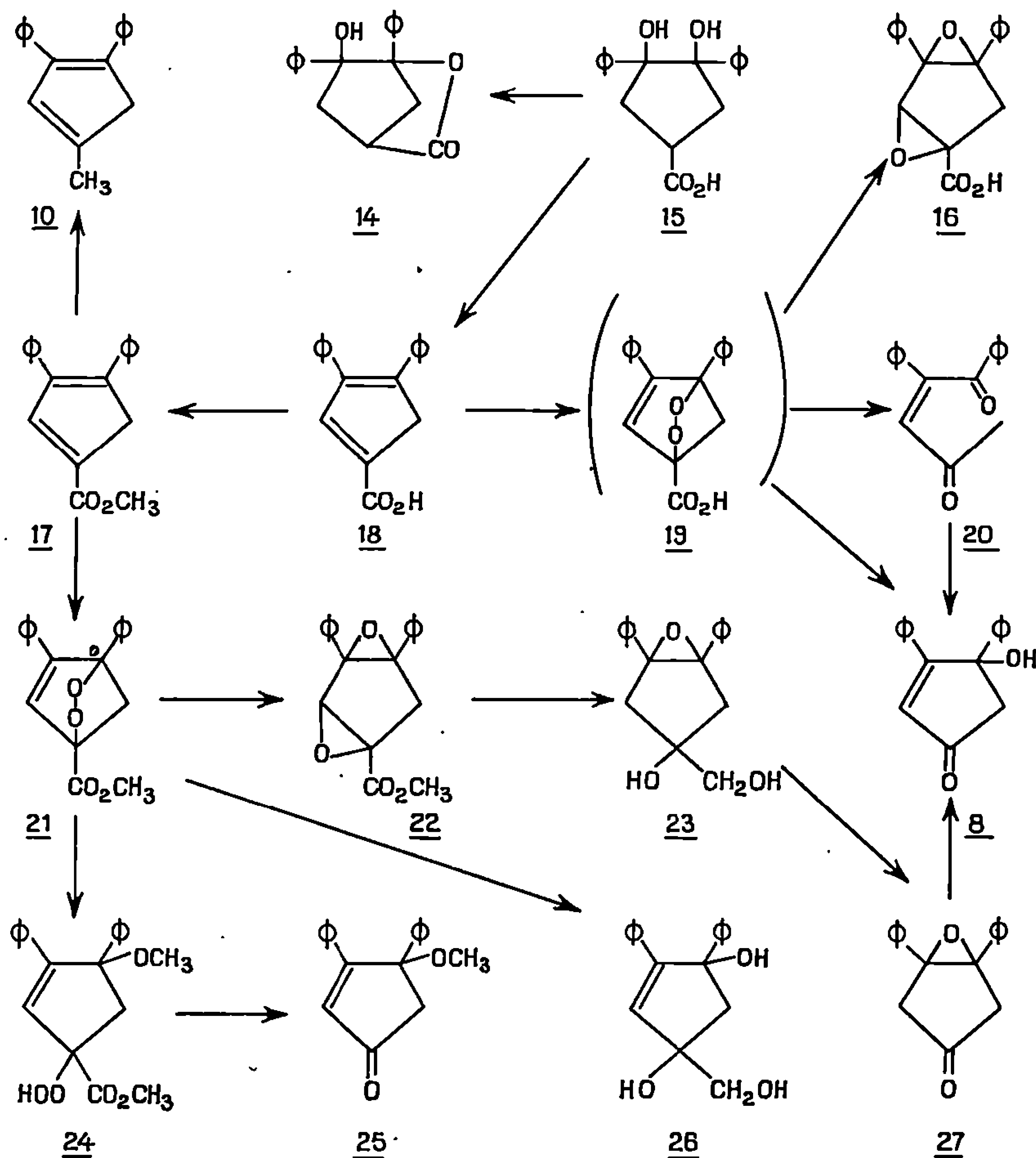
La photoxydation sensibilisée de l'acide 18, quelles que soient les conditions, même à — 50°, ne donne pas le photoxyde attendu, 19, mais un mélange de trois produits de transformation de celui-ci : le cétol 8, la dicétone éthylénique 20 et le diépoxyacide 16.

La dicétone 20, $C_{17}H_{14}O_2$, F_{inst} 121-122° ([5]), peut être cyclisée (KOH-CH_3OH) en cétol 8. La constitution du diépoxyacide 16, $C_{18}H_{14}O_4$, F_{inst} 235-237° ([5]), est démontrée plus loin.

L'ester 17, $C_{19}H_{16}O_2$, F_{inst} 81-82° ([5]), est obtenu par réaction de CH_3OH sur le chlorure d'acide, non isolé. Il a la propriété de se réduire totalement sous l'influence de $LiAlH_4$, en conduisant au méthyl-4 diphényl-1.2 cyclopentadiène, 10.

Contrairement au photoxyde de l'acide, 19, celui de l'ester, 21, est isolable : $C_{19}H_{16}O_4$, F_{inst} 135-138° ([5]). Mais il s'isomérise très facilement (même en solution dans $CHCl_3$, à température ordinaire) en diépoxyester 22, $C_{19}H_{16}O_4$, F_{inst} 123-124° ([5]). Celui-ci, qui peut être saponifié en diépoxyacide 16, est réduit par $LiAlH_4$ en époxydiol, 23, $C_{18}H_{18}O_3$, F_{inst} 141-142° ([5]). La scission de ce dernier par $NaIO_4$ donne l'époxycétone 27, $C_{17}H_{14}O_2$,

F_{inst} 104-105° ([5]), qui a la propriété de s'isomériser en milieu acide ou basique en cétol 8. Le photoxyde de l'ester, 21, est réduit par $LiAlH_4$ en triol 26, $C_{18}H_{18}O_3$, F_{inst} 159-160° ([5]), scindé par H_5IO_6 en cétol 8.



Enfin, la méthanolyse du photoxyde 21 (CH_3OH-H_2SO_4) forme l'éther-ester-hydroperoxyde 24, $C_{20}H_{20}O_5$, F_{inst} 130-131° ([5]), dont la formule est démontrée par la scission alcaline en méthoxycétone 25.

(*) Séance du 5 mai 1969.

([1]) A. Ranjon, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1961; G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2997; G. Rio et Mlle M. Cherki, *Ibid.*, 259, 1964, p. 3786; G. Rio et G. Sanz, *Bul. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3367, 3775.

([2]) G. Rio et Mme J. Mion-Coatleven, *Ibid.*, 1966, p. 3774.

([3]) C. F. H. Allen, J. E. Jones et J. A. VanAllan, *J. Org. Chem.*, 11, 1946, p. 268.

([4]) P. Bladon, S. McVey, P. L. Pauson, G. D. Broadhead et W. M. Horspool, *J. Chem. Soc.*, C, 1966, p. 306.

([5]) Les formules sont en accord avec les spectres ultraviolet, infrarouge et de R. M. N.

([6]) Ch. Dufraisse, G. Rio et W. A. Burris, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2674.

([7]) A. Pusch, *Berichte*, 28, 1895, p. 2102; E. Larsson, *Trans. Chalmers Univ. Techn. Gothenburg*, 51, 1946, p. 11; *Chem. Abstr.*, 41, 1947, p. 4459 *h*.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
et *Laboratoire de l'École pratique*
des Hautes Études,
Service de Chimie organique des hormones,
Collège de France,
place Marcelin-Berthelot, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de la cyclohexanone par les alcoolates alcalins en solution.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Coïc**, **Patrick Rollin** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

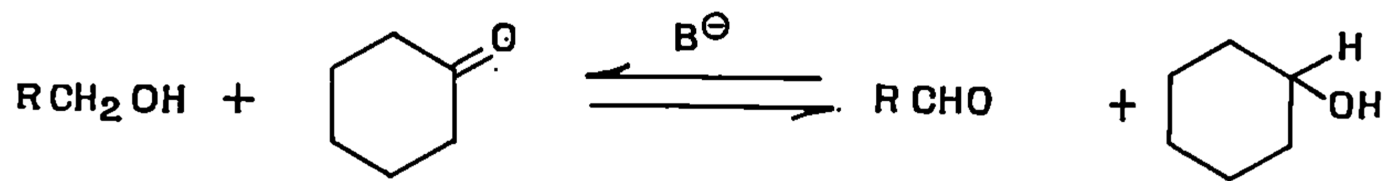
En présence de solutions alcooliques d'alcoolates de sodium à chaud, la cyclohexanone subit des condensations de types différents selon la classe des alcools considérés. La réaction résulte de la combinaison de deux mécanismes : oxydation d'Oppenauer et crotonisation, qui interviennent plus ou moins en fonction du pouvoir redox et de la basicité des alcoolates utilisés.

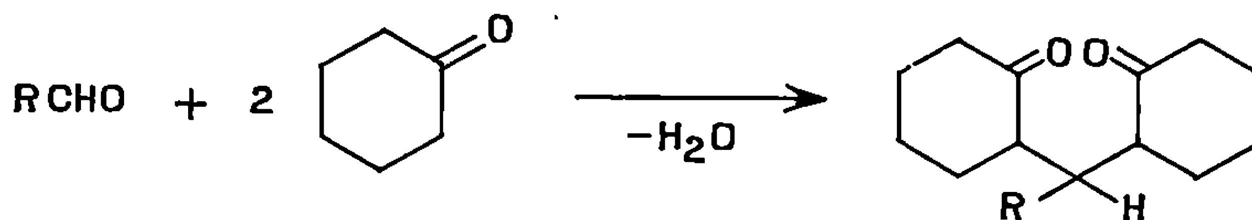
L'étude de la condensation de la cyclohexanone par certains alcoolates secs a montré qu'il se forme le même produit que celui obtenu avec les métaux alcalins ou leurs hydroxydes dans les mêmes conditions ([1]).

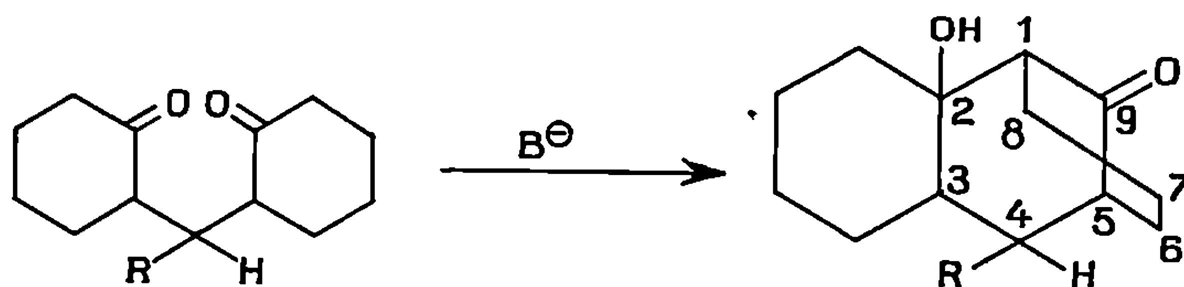
Nous avons procédé à des essais de condensation de la cyclohexanone dans les conditions opératoires suivantes : réaction effectuée à 80°C sous atmosphère d'azote pendant 24 h; proportions relatives : cyclohexanone, 1 mole; alcool, 1 mole; alcoolate, 0,1 mole. Le mode de réaction est alors tout à fait différent, puisqu'en relation directe avec la classe (primaire, secondaire ou tertiaire) de l'alcoolate considéré.

Alcoolates primaires. — Les résultats obtenus (tableau) sont comparables à ceux relatifs à une réaction analogue ([2]). Dans notre cas cependant, l'agent basique est utilisé en quantité catalytique, ce qui permet de limiter au maximum la formation de polycondensats résineux sans pour autant faire chuter le rendement en cétol tricyclique I.

Rappelons le schéma réactionnel proposé par Plesek et Munk :







I.

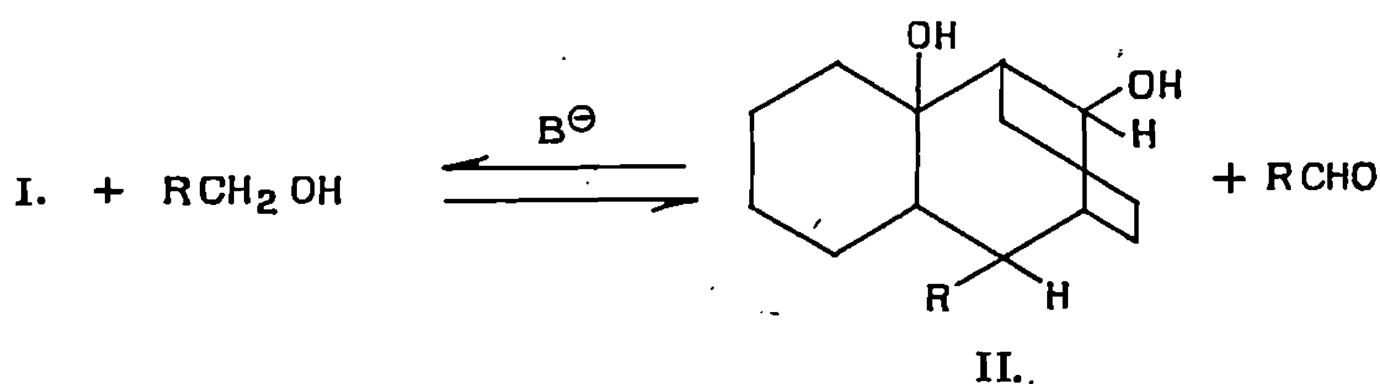
TABLEAU.

Les rendements sont calculés par rapport à la cyclohexanone.

Alcoolate $R—CH_2ONa$. R.	Cétol I.		Diol II.	
	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).
H (*)	–	0	–	0
CH_3	162	7	128-129	14
C_2H_5	167	25	–	–
C_3H_7	177	39	–	–
i-C_3H_7	185-186	5	–	–
C_4H_9	143	20,5	86	13
i-C_4H_9	164-165	21	–	–
C_5H_{11}	146	21	120	14
C_6H_{13}	121-122	20	–	–
C_7H_{15}	112	15	–	–

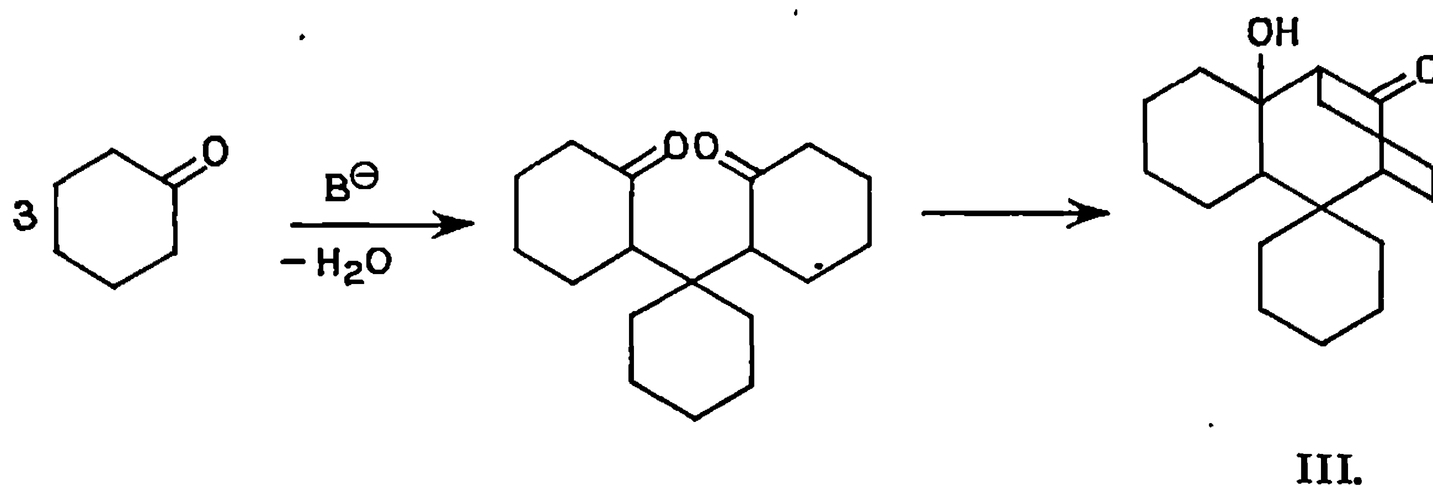
(*) Dans ce cas, on obtient, avec un rendement de 4,5 %, le cétol III mentionné plus loin.

Dans certains cas, on observe également la réduction du cétol I en diol II dans des proportions variables :



On constate donc que, sauf pour le premier terme (R = H) dont la basicité est comparable à celle des alcoolates secondaires, les alcoolates primaires agissent selon une combinaison de leur potentiel d'oxydo-réduction et de leur pouvoir en tant qu'agent de crotonisation.

ALCOOLATES SECONDAIRES. — Dans les trois cas envisagés (isopropylate, *s*-butylate et cyclohexylate de sodium) on obtient de faibles quantités de produits de crotonisation mixte (mélanges de cétones éthyléniques résultant de la réaction entre la cyclohexanone et la cétone libérée *in situ* par oxydation de l'alcool secondaire) conjointement avec des quantités importantes de cyclohexenyl-2-cyclohexanone et des traces (de 0 à 4 %) de cétol III (F 187°C) résultant de la réaction :



On n'observe pas la formation des cétols I disubstitués sur le carbone 4 que l'on pouvait attendre. La basicité des alcoolates secondaires semble suffisamment forte pour masquer leur action réductrice.

Les résultats précédents ont été corroborés par deux essais effectués avec des alcoolates tertiaires (*t*-butylate et *t*-amylate de sodium). Dans ce cas, on ne peut s'attendre à une réaction d'oxydoréduction; seule, la basicité influe sur la réaction, qui conduit uniquement à des produits d'autocondensation de la cyclohexanone (les rendements en cétol III sont respectivement de 2,5 et 4,5 %).

(*) Séance du 5 mai 1969.

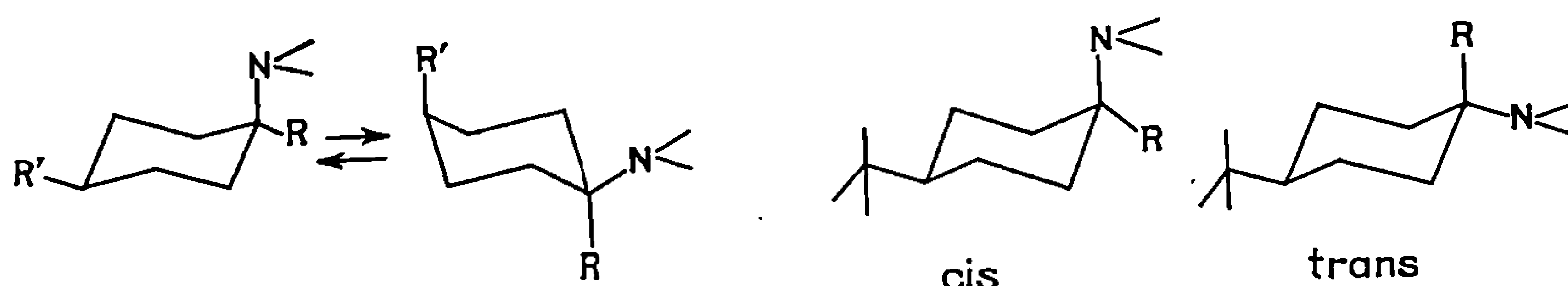
(1) P. Rollin et R. Setton, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1080.
(2) J. Plesek et P. Munk, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 633.

(*Laboratoire de Chimie IV de la Faculté des Sciences, 45-Orléans-La Source, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Conséquences conformationnelles de l'inhibition stérique de la solvatation.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Mazaleyrat** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La différence d'énergie libre conformationnelle du groupement pipéridino est de 0,4 à 0,5 kcal/mole plus faible que celle du groupement diméthylamino. La différence observée peut être attribuée à l'empêchement stérique de la solvatation.

Les différences d'énergie libre conformationnelle des alcoyl-1 cyclohexyldiméthylamines 2**D** et 3**D** ont déjà été décrites [(1), (2)]. Dans le présent travail nous rapportons celles des alcoyl-1 cyclohexyl-pipéridines correspondantes (1**P**, 2**P** et 3**P**).



1 : R = CH_3, R' = H
2 : R = R' = CH_3
3 : R = Ph, R' = H
4 : R = Ph, R' = CH_3
5 : R = CH_3
6 : R = Ph

P : N, pipéridino; **D** : N, diméthylamino.

Les différences d'énergie libre conformationnelle ont été calculées par des méthodes connues [(1), (3a)] à partir des pK_{MCS} (4) de ces diverses amines. Ces pK_{MCS}, ainsi que la vitesse de l'iodométhylation de quelques-uns de ces composés nécessaires à la discussion, figurent dans le tableau I.

Tableau I.

Composés **P** :	1.	2.	3.	4.	5 *cis.*	5 *trans.*	6 *cis.*
pK_{MCS} (a)	9,24	8,68	8,31	7,52	7,42	9,29	5,80
k (b)	–	–	–	–	0,06 (c)	7,2 (c)	–

(a) pK apparent dans méthylcellosolve (80 %)-eau (20 %) (4).

(b) Constante de vitesse de pseudo-premier ordre dans l'acétonitrile à 25°C (5) ($k \times 10^{-3}$ mn^{-1}).

(c) Les constantes de vitesse de iodométhylation des composés **D** correspondants sont : *cis* : 3,4; *trans* : 1460 (2).

Dans le tableau II nous rapportons les différences d'énergie libre conformationnelle des composés 1, 2 et 3.

TABLEAU II.

	1.		2.		3.	
	P.	D.	P.	D.	P.	D.
Amine libre [— ΔG ([a])]	1,2	([b])	—0,7	—0,3	0,45	0,9
Ammonium [— ΔG^+ ([a])]	3,7	([b])	1,8	0,3	4,1	2,2

([a]) en kcal/mole.
([b]) ne peut pas être déterminé ([2]).

Le tableau II montre des différences significatives entre les composés possédant un groupement diméthylamino **D** et pipéridino **P**.

1. Le groupement pipéridino est plus « petit » que le groupement diméthylamino. Bien que les différences ($\Delta G_D - \Delta G_P$) soient faibles (respectivement 0,4 kcal/mole pour les composés 2**D** et 2**P** et 0,45 kcal/mole pour les composés 3**D** et 3**P**) on doit les considérer comme réelles, car elles apparaissent dans deux types de produits ayant comme substituant géminé un groupement méthyle (composés 2) ou un groupement phényle (composés 3). Le sel de pipéridinium apparaît également différent du sel de diméthylammonium, et dans ce cas, c'est le groupement pipéridinium qui est le plus « gros ».

Ces différences sont inattendues, puisque les groupements isopropyle et cyclohexyle, qui possèdent le même squelette que les groupements diméthylammonium et pipéridinium, ont des valeurs ΔG identiques ([3b]). Étant donné cependant que la grosseur d'une fonction amine, comme celle d'un sel d'ammonium dépend de la solvatation [([6]), ([7]), ([8])], nous avons attribué à celle-ci la différence observée entre ces deux groupements. Comme la solvatation de l'amine tertiaire et celle de l'ammonium sont certainement très différentes (l'amine est neutre et est un accepteur de liaison hydrogène, tandis que l'ammonium est chargé et est donneur de liaison hydrogène), il n'est pas étonnant que son empêchement ait une influence très différente sur l'équilibre conformationnel de ces entités.

On peut penser que la solvatation des amines dépend de l'accessibilité de la fonction; or les modèles de Dreiding montrent que cette accessibilité est beaucoup plus difficile pour les composés **P** que pour les composés **D**. Ce qui est confirmé aussi par la grande différence des vitesses de l'iodométhylation des composés 5**D** et 5**P** (*voir* tableau I).

2. La différence notable entre un groupement pipéridino et diméthylamino est mise en évidence également lorsque nous examinons la différence ($\Delta G_1 - \Delta G_2$) por les composés 1**D** et 2**D**, et pour les composés 1**P** et 2**P**. Cette différence ne peut pas être déterminée dans le méthylcellosolve pour les composés **D**, puisque le pK_{MCS} du composé 1**D** est plus grand que celui du composé 5**D** *trans* ([2]). Cette anomalie, qui va à l'encontre de l'hypothèse de Winstein et Eliel ([3b]) a été expliquée par la

déformation du cycle cyclohexanique du composé **1D**. Cette déformation est provoquée par la solvatation du groupement diméthylamino ([2]). Au contraire, pour les composés ayant un groupement pipéridino, groupement moins solvaté, la différence ($\Delta G_1 - \Delta G_2$) est de 1,9 kcal/mole et correspond bien à la valeur $\Delta G_{CH_3} = 1{,}7$ kcal/mole ([3c]).

Cette différence entre le groupement diméthylamino et pipéridino met en évidence une conséquence indirecte de la solvatation : la déformation du cycle cyclohexanique. Par conséquent la différence d'énergie libre conformationnelle d'un groupement polaire, dont on a montré [([8]), ([9])] la relation avec les multiples facteurs régissant l'association soluté-solvant (ou l'auto-association du soluté), peut avoir en fait une signification encore plus complexe.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) S. Sicsic et Z. Welvart, *Chem. Comm.*, 1966, p. 499; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 575.

(2) J. P. Mazaleyrat et Z. Welvart, *Chem. Comm.*, 1969 (sous presse).

(3) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, J. Wiley, New York, 1965; *a* : p. 186, *b* : p. 440, *c* : p. 48.

(4) W. Simon, G. H. Lissy, A. Morikofer et E. Heilbronner, *Scheinbare Dissociations Konstanten*, Juris Verlag, Zurich, 1959.

(5) M. Schamma et J. Moss-Richey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2507.

(6) E. L. Eliel, E. W. Della et T. H. Williams, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 831.

(7) P. J. Brignell, A. R. Katritzky et P. L. Russell, *Chem. Comm.*, 1966, p. 723.

(8) G. Ransbotyne, J. C. Celotti, R. Ottinger, J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3647.

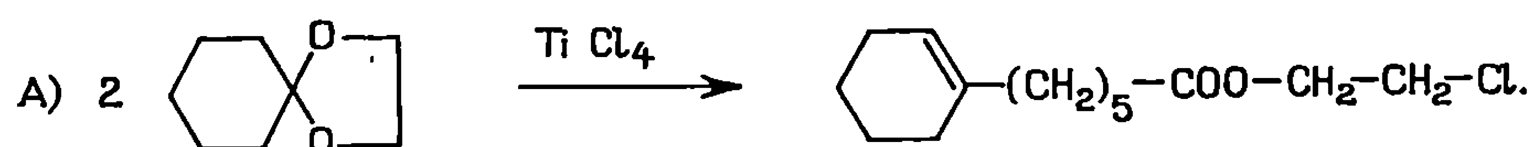
(9) J. Reisse, J. C. Celotti, R. Ottinger et G. Chiurdoglu, *Chem. Comm.*, 1968, p. 752.

(C.E.R.C.O.A.
et Groupe de Recherches, n° 12, *C. N. R. S.,*
94-*Thiais, Val-de-Marne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du tétrachlorure de titane sur les dioxolannes de cétones.* Note (*) de MM. **Pierre Mastagli** et **Michel de Nanteuil**, présentée par M. Henri Normant.

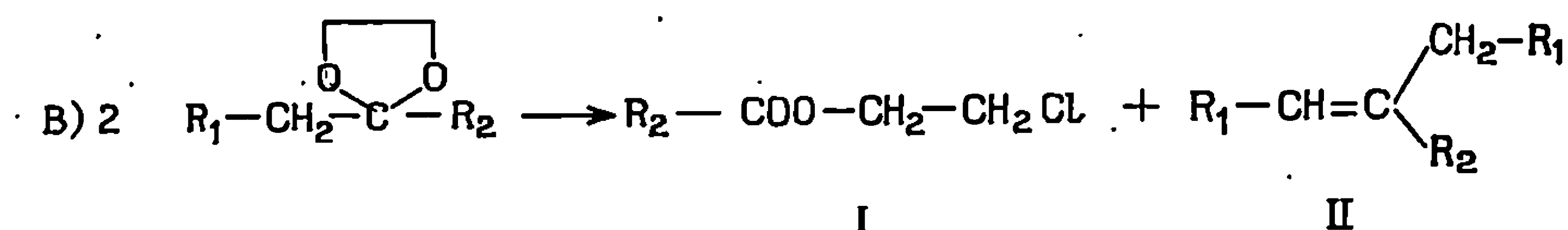
Le tétrachlorure de titane attaque deux molécules de dioxolanne pour donner un ester et un carbure éthylénique.

Nous avons montré récemment ([1]) que le tétrachlorure de titane attaque le dioxolanne de la cyclohexanone pour donner le (cyclohexène-1 yl)-6 caproate de chlore-2 éthyle.



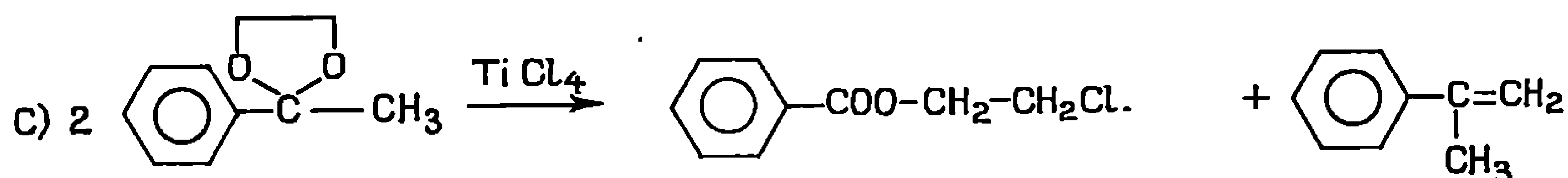
La réaction semblait susceptible d'être généralisée.

Nous l'avons donc étendue aux dioxolannes de plusieurs cétones cycliques et linéaires. Il s'avère que le tétrachlorure de titane opère une sorte d'oxydoréduction sur deux molécules de dioxolanne conduisant à un ester et à un éthylénique selon l'équation générale (B).



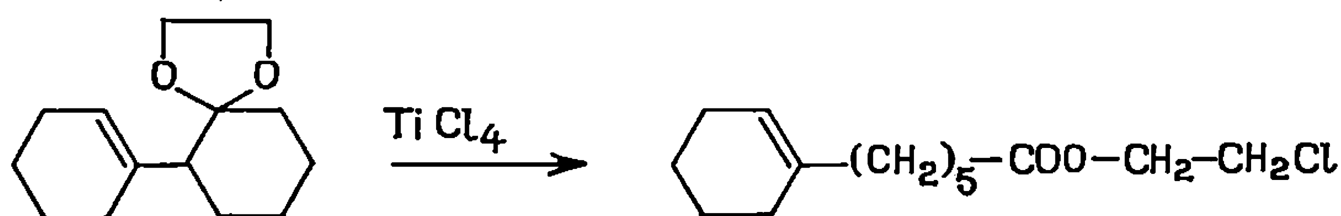
La partie alcool de l'ester (I) provient du glycol formant le cycle dioxolanne. Si la cétone est cyclique [équation (A)], R_1 étant relié à R_2, on obtient un ester éthylénique.

Pour expliquer le phénomène on pouvait envisager un mécanisme par carbocation entrainant la migration d'un radical. Nous avons donc fait l'expérience sur le dioxolanne de l'acétophénone car on sait que le groupement phényl migre préférentiellement au radical méthyl. Dans l'hypothèse envisagée ci-dessus il se serait formé de l'acétate de chloro-2 éthyle et de l'α-α-diphényléthylène. Mais cette hypothèse n'est pas à retenir car le dioxolanne réagit sur $TiCl_4$ pour donner le benzoate de chloro-2 éthyle et de l'α-méthylstyrène selon l'équation (C).



D'autre part, la réaction n'a lieu que si la cétone est énolisable. En effet, l'expérience a été tentée sur le dioxolanne de la benzophénone et nous retombons dans ce cas sur les produits de départ. Dans le but d'expliquer

la réaction, nous avons essayé de caractériser un produit intermédiaire. Nous avons traité le dioxolanne de la cyclohexanone par un défaut de $TiCl_4$. En dehors de l'ester attendu, nous caractérisons par C. P. P. V. le dioxolanne de la (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexanone. Ce dioxolanne est alors opposé à $TiCl_4$ suivant les conditions habituelles. Il se forme du (cyclohexène-1 yl)-6 caproate de chloro-2 éthyle.



Mais le faible rendement (30 %) ne nous permet pas d'affirmer qu'il s'agit d'un intermédiaire exclusif dans la réaction.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Produits de départ.	Produits d'arrivée.		Rdt (%).	Indice de réfraction.		É (°C).	
O, O	$-(CH_2)_5-COO-CH_2-CH_2Cl$	(a)...	73	n_D^{20}	1,4834	$É_{15}$	182-185
O, O, CH_3	CH_3, $-CH-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2Cl$, H, CH_3	(c)...	45	n_D^{20}	1,4830	$É_{24}$	206
O, O	$-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2Cl$	(c)...	45	n_D^{20}	1,4796	$É_{17}$	163-164
O, O, CH_3, CH_3	$CH_3-COO-CH_2-CH_2Cl$	(b)...	18	$n_D^{20,6}$	1,4258	$É_{33}$	63
O, O, C, CH_3	$-COO-CH_2-CH_2Cl$	(a)...	31	$n_D^{18,5}$	1,5283	$É_{28}$	154
	$-C(CH_3)=CH_2$			$n_D^{21,5}$	1,5372	$É_{16}$	61
O, O, Et, Et	$CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_2Cl$	(b)...	32	$n_D^{21,5}$	1,4265	$É_{12}$	58
	$CH_3-CH=C(Et)(Et)$	(c)...		$n_D^{20,7}$	1,4142	É	95
O, O, C	$-C(=O)-$	Pas de réaction.					
O, O	$-(CH_2)_5-COO-CH_2-CH_2Cl$	(a)...	30	–			–

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de* $TiCl_4$ *sur les dioxolannes.* — Une demi-mole de $TiCl_4$ est introduite goutte à goutte dans un tricol contenant une mole de dioxolanne en solution dans le chlorure de méthylène. On refroidit au bain de glace. On laisse en contact une nuit puis on hydrolyse, lave à l'eau, et distille.

Caractérisation des esters de chloro-2 éthyle. — Les esters cotés (*a*) sur le tableau ont été obtenus à partir de l'ester éthylique par échange fonctionnel avec la chlorhydrine du glycol. L'échange est catalysé par le titanate de tétrapropyle.

Les esters de type (*b*) ont été obtenus en estérifiant l'acide correspondant par la chlorhydrine du glycol.

Synthèse de l'α-méthylstyrène. — L'α-méthylstyrène a été préparé par action de KOH sur l'alcool hydratopique selon Sabetay (2).

La structure des produit notés (*c*) dans le tableau a été établie par l'analyse infrarouge et R. M. N.

Action de $Ti\,Cl_4$ *sur le dioxolanne de l'acétone.* — Au cours de cette manipulation, nous avons obtenu de l'acétate de chloro-2 éthyle mais n'avons pu mettre en évidence l'isobutène qui, comme on le sait, est très sensible à l'action des acides de Lewis et conduit à des hauts polymères.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) P. MASTAGLI, M. DE NANTEUIL et G. LAGRANGE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 115.

(2) S. SABETAY, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 47, 1930, p. 614.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Institut Catholique,
12, *rue Cassette,*
75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de certains esters sur la déshydrogénation de l'orthonitrotoluène en bis-(orthonitrophényl)-1.2 éthane.* Note (*) de M. CHARLES GANSSER et Mlle AKINO YANAGIDA, présentée par M. Henri Normant.

Les essais effectués n'ont pas confirmé l'hypothèse de Lapworth, selon laquelle l'effet catalytique des esters formiques serait dû à la formation intermédiaire d'aldéhyde *o*-nitrophénylacétique. En revanche, ils montrent nettement que la réaction est favorisée par une très forte basicité du milieu.

Lapworth ([1]) a constaté, pour la première fois, que, dans un milieu anhydre et fortement basique, la déshydrogénation de l'*ortho*-nitrotoluène en bis-(*ortho*-nitrophényl)-1.2 éthane est favorisée par la présence d'esters formiques et Van der Lee ([2]) a observé le même phénomène en présence d'esters nitreux pour les *ortho*-nitrotoluènes halogénés en *para*. Reissert ([3]) avait tenté une réaction comparable à la condensation de Claisen dans le cas des *o*- ou *p*-nitrotoluènes et de l'oxalate d'éthyle en milieu basique : avec 1 mole d'oxalate d'éthyle pour 1 mole de nitrotoluène, il a obtenu, après hydrolyse de l'ester, l'acide *o*- ou *p*-nitrophénylpyruvique; avec 0,5 mole d'ester oxalique, l'*o*-nitrotoluène n'avait presque pas réagi : il y avait une trace de bis-(*ortho*-nitrophényl)-1.2 éthane, mais pas d'acide phénylpyruvique nitré; dans les mêmes conditions, le *p*-nitro- toluène a donné quantitativement du bis-(*para*-nitrophényl)-1.2 éthane.

En faisant agir des esters formiques sur l'*o*-nitrotoluène en milieu basique, Lapworth ([1]) n'a pas mis en évidence le dérivé carbonylé correspondant, c'est-à-dire l'aldéhyde *o*-nitrophénylacétique, mais il a obtenu uniquement du bis-(*ortho*-nitrophényl)-1.2 éthane. Il a admis néanmoins la formation intermédiaire de cet aldéhyde dans lequel l'effet acidifiant de la fonction carbonylique, s'ajoutant à celui du groupe NO^2 en *ortho*, aurait pu rendre le groupement méthylénique encore plus ionisable et à cause des propriétés réductrices bien connues des ions carbéniate, plus facilement oxydable en radical susceptible de se dimériser en donnant le diphényléthane nitré, après élimination des groupements carbonyliques.

Pour essayer de vérifier cette hypothèse, nous avons traité l'aldéhyde *o*-nitro-phénylacétique ou l'acide *o*-nitro-phénylpyruvique, comme l'*o*-nitrotoluène, par le méthoxyde de sodium dans un milieu anhydre. Nous n'avons obtenu que très peu de bis-(*ortho*-nitrophényl)-1.2 éthane. Dans les deux cas, nous avons identifié également de l'*o*-nitrotoluène : il n'est donc pas exclu que la formation de dérivé du dibenzyle, loin d'être facilitée par la

Produit de départ (*).	Base (*)	Ester (*).	Solvant (**).	Rdt % en bis-(*ortho*-nitrophényl)-1.2 éthane.	Température (°C).
o-nitrotoluène.........	$NaOCH_3$	—	Éther diéthylique	5	0
	$NaOC_2H_5$	—	» »	0	0
	KOC_2H_5 solide	—	» »	45	0
	KOC_2H_5 dissous	—	» »	1	20
	$KOC(CH_3)_3$	—	» »	77	0
	$NaOCH_3$	Formiate d'isoamyle	» »	51	0
	»	» »	Tétrahydrofuranne	7	0
	»	Formiate d'éthyle	Éther diéthylique	5	0
	Na pulvérisé	» »	*n*-hexane	31	0
	» »	» »	» atmosphère N_2	16	0
	$NaOCH_3$	1/2 oxalate d'éthyle	Éther diéthylique	1	0
	»	1/2 oxalate d'isoamyle	» »	6	20
	»	Acétate d'isoamyle	» »	41	0
	»	Acétate d'éthyle	» »	12	0
Acide *o*-nitrophényl-pyruvique..........	2 $NaOCH_3$	—	» »	2 à 3	0
Aldéhyde o-nitrophényl-acétique............	Na OCH_3	—	» »	2 à 3	0

(*) En proportions équimoléculaires, sauf indication contraire.
(**) Essais effectués dans l'atmosphère ambiante, sauf indication contraire.

fonction carbonylique, ne se produise qu'après alcoolyse de cette dernière. Il convient de signaler aussi que la plus grande partie de l'aldéhyde a subi des condensations du type aldolique.

Une soixantaine d'essais ont été effectués dont les résultats les plus marquants, indiqués sur le tableau, ont montré que le rendement en *o,o'*-dinitrodibenzyle dépend de la base forte utilisée, du groupement alcoxyle de l'ester, du solvant et de l'atmosphère.

En présence d'un ester formique, nous n'avons jamais obtenu des quantités d'aldéhyde décelables par la coloration rouge intense que ce composé donne avec de la soude diluée ([4]).

Par ailleurs, l'effet catalytique des esters acétiques est du même ordre de grandeur que celui des esters formiques qui ne possèdent pas d'hydrogène en α par rapport au groupe fonctionnel.

C'est le tertiobutoxyde de potassium, la base la plus forte, qui a présenté la plus grande activité. Dans ce cas, on obtient d'excellents rendements en l'absence d'ester, non seulement dans le diméthylsulfoxyde ([5]) mais comme nous l'avons constaté, même dans l'éther diéthylique ([6]). Par conséquent, la basicité du milieu est le facteur le plus déterminant vis-à-vis de la réaction étudiée : toute explication de l'influence favorable d'esters de natures très diverses devra tenir compte de ce fait.

Les *conditions expérimentales des essais* de déshydrogénation ont été les suivantes : les réactifs ont été mélangés refroidis par un mélange de glace et de sel, avec agitation mécanique et à l'abri de l'humidité. La durée moyenne d'une réaction était d'une journée et demie. Les alcoxydes de métaux alcalins, fraîchement préparés, ont donné les meilleurs résultats. Après décomposition de l'alcoxyde par de l'eau glacée ou attaque du sodium par du méthanol, on a filtré le bis-(*ortho*-nitrophényl)-1.2 éthane. Dans un certain nombre de cas, l'extrait organique du filtrat a été chromatographié sur colonne.

Nous avons préparé l'aldéhyde *o*-nitrophénylacétique avec un rendement global de 65 % par dégradation de l'amide cinnamique correspondant, en améliorant la synthèse de Weerman ([4]).

Le produit principal obtenu à partir de l'aldéhyde *o*-nitrophénylacétique (F 199°C avec déc.; non corrigé) (méthanol) ne présente pas la bande du carbonyle dans l'infrarouge, ni les réactions caractéristiques des aldéhydes. Après chauffage au point de fusion, la bande du carbonyle apparaît à 1700 cm^{-1} et cette transformation explique l'impossibilité de déterminer la masse par cryoscopie. Par spectroscopie de masse ([7]) on a obtenu les pics principaux : $m/e = 120$ (pouvant correspondre à l'aldéhyde phénylacétique); 137 (*o*-nitrotoluène) et 283 (ion du bis-(*o*-nitrophényl)-1.3 propène).

L'analyse élémentaire ([8]) donne des taux qui correspondent approximativement à la composition de l'aldéhyde : $C_8H_7NO_3$, calculé %, C 58,18; H 4,27; N 8,48; trouvé %, C 57,32; H 4,22; N 8,41. Cet ensemble de

résultats indique que l'on a affaire à un produit de condensation aldolique.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) A. LAPWORTH, *J. Chem. Soc.*, 1901, p. 1265.

(2) J. VAN DER LEE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 45, 1926, p. 674.

(3) A. REISSERT, *Chem. Ber.*, 30, 1897, p. 1030.

(4) R. WEERMAN, *Just. Lieb. Ann. Chem.*, 401, 1913, p. 1.

(5) G. RUSSELL et E. JANZEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4153.

(6) H. STANSBURY et W. PROOPS, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4162.

(7) Spectre déterminé à l'Institut de Chimie des Substances naturelles, à Gif-sur-Yvette, par M. B. Das qui nous a également aidé lors de son interprétation.

(8) Effectuée dans le Service de Microanalyse du C. N. R. S. à Thiais, après séchage sur P_2O_5 à 80°, dans un vide poussé.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Représentation de la dispersion diélectrique dans le cas de deux temps de relaxation.* Note (*) MM. **Jean Barriol**, **Pierre Boule** et **René Diguet**, présentée par M. Georges Champetier.

Quand un système est caractérisé par deux temps de relaxation, il est possible d'établir une représentation linéaire simple de la permittivité diélectrique, quelles que soient la fréquence et la concentration des espèces responsables de la relaxation. Cette méthode, appliquée à des corps purs ou à des mélanges, permet de déterminer aisément les deux temps de relaxation éventuels.

Principe. — A l'heure actuelle, la méthode la plus utilisée est l'analyse en deux domaines de type Debye, proposée par C. P. Smyth et coll. [(1), (2), (3)]. Mais ce calcul nécessite une optimisation sur ordinateur. Partant de relations analogues, il est possible de traiter le problème plus simplement. Si le phénomène est régi par deux temps de relaxation τ_1 et τ_2, on peut écrire

$$X = \varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{A_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{A_2}{1+\omega^2\tau_2^2}, \tag{1}$$

$$Y = \frac{\varepsilon''}{\omega} = \frac{A_1\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{A_2\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2}. \tag{2}$$

A fréquence nulle ($\omega = 0$), $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = A_1 + A_2$, ce qui, combiné à (1), conduit à

$$Z = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\omega^2} = \frac{A_1\tau_1^2}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{A_2\tau_2^2}{1+\omega^2\tau_2^2}. \tag{3}$$

Ces trois équations dépendant de deux paramètres, A_1 et A_2, sont liées par une relation linéaire

$$\tau_1\tau_2 X + Z = (\tau_1 + \tau_2) Y.$$

En posant

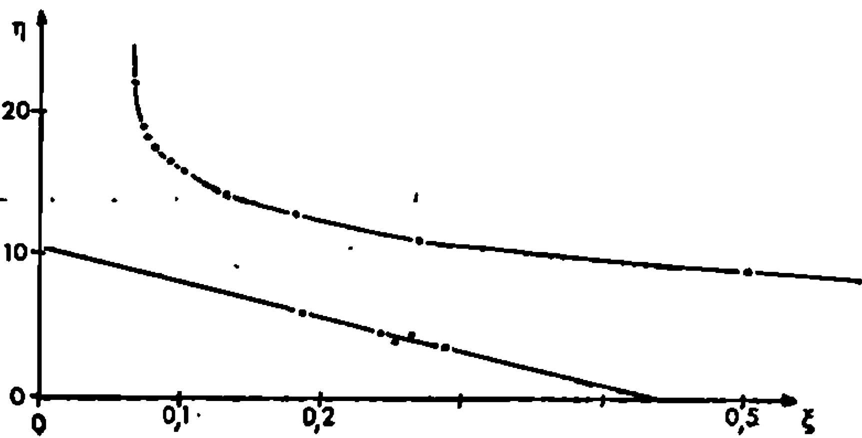
$$\xi = \frac{\omega\tau_0(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon''} \qquad \text{et} \qquad \eta = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\omega\tau_0\varepsilon''},$$

où τ_0 est un temps de relaxation arbitraire introduit pour l'homogénéité, on obtient

$$\boxed{\frac{\tau_1\tau_2}{\tau_0^2}\xi + \eta = \frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_0}.}$$

Cette représentation, indépendante de A_1 et A_2, permet une étude à différentes fréquences ou à diverses concentrations dans le cas d'un mélange.

Si le phénomène étudié est régi par deux temps de relaxation, la courbe représentant η en fonction de ξ est une droite dont l'ordonnée à l'origine



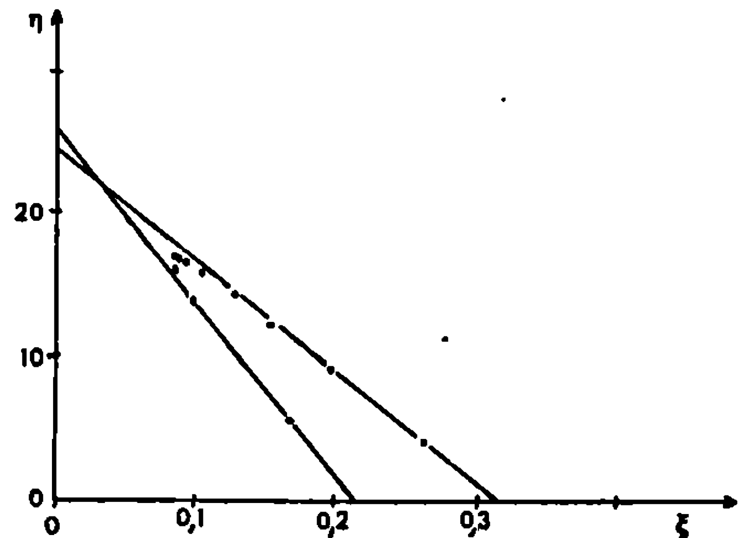
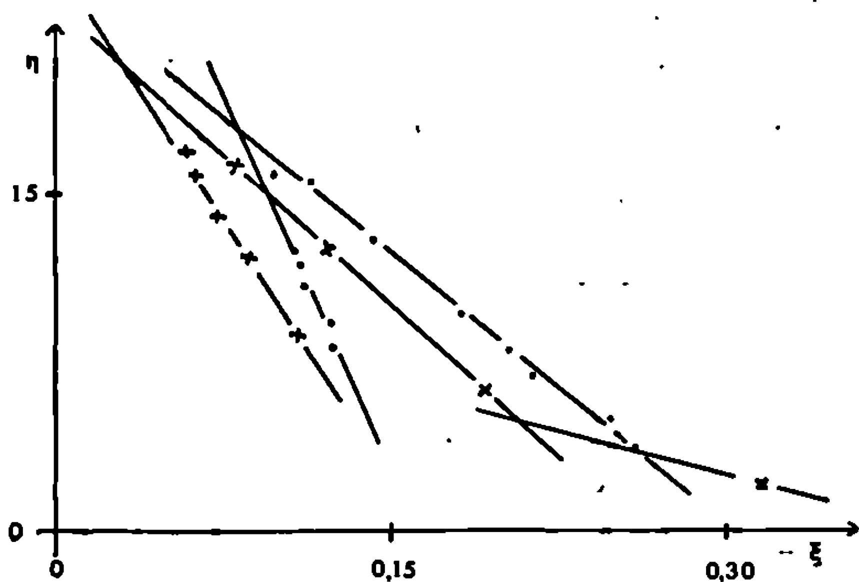


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *Haut :* Bromure d'isobutyle. *Bas :* Solution de cyclopentanone dans le cyclohexane. Dans les deux cas on a choisi : $\tau_0 = 10^{-12}$ s.

Fig. 2. — Mélange triéthylamine-chloroforme dilué dans l'heptane ($\tau_0 = 10^{-12}$ s).



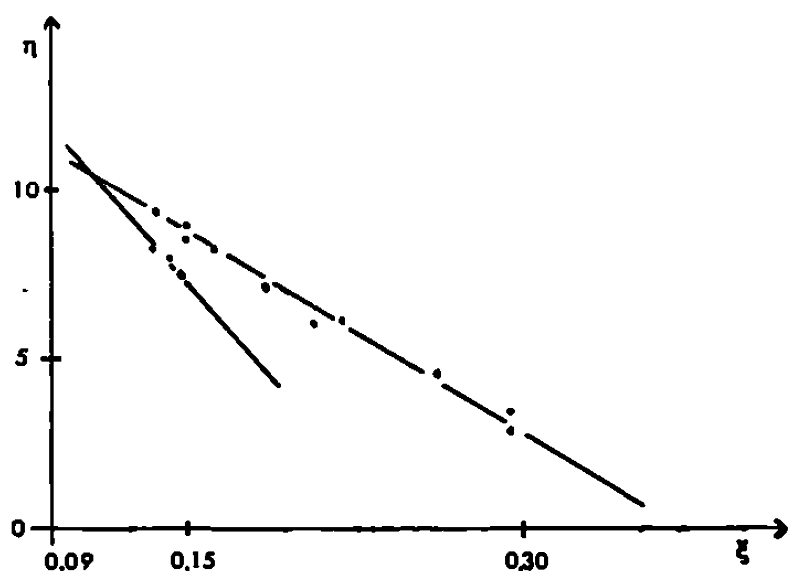


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Mélange eau-acétone :
● à 8,6 mm; × à 3,22 cm ($\tau_0 = 10^{-12}$ s).
(ε_∞ interpolé par la relation de Lorentz.)

Fig. 4. — Mélange eau-acétonitrile à 8,6 mm ($\tau_0 = 10^{-12}$ s).

donne $\tau_1 + \tau_2$ et l'abscisse à l'origine $(\tau_1 + \tau_2)/\tau_1\tau_2$. D'où immédiatement τ_1 et τ_2.

Application a un corps polaire étudié a plusieurs fréquences. — Nous donnons comme exemple une solution de cyclopentanone dans le cyclohexane à 25°C. Les mesures, extraites de la littérature ([4]) ont été faites aux fréquences suivantes : 70,01, 34,86, 23,98, 16,20 et 9,313 GHz (*fig.* 1). La dispersion diélectrique peut être représentée par $\tau_1 = 7,0.10^{-12}$ s et $\tau_2 = 2,4.10^{-12}$ s.

Mais tous les corps polaires ne sont pas susceptibles d'une telle représentation : le bromure d'isobutyle par exemple (*fig.* 1) ([8]) est régi par une distribution plus complexe de temps de relaxation.

Cas de deux corps polaires donnant un complexe. — Nous avons effectué des mesures à 9,675 GHz et 20°C sur un mélange de chloroforme et de triéthylamine dilué dans de l'heptane (*fig.* 2). Il apparaît deux droites :

côté chloroforme : $\tau_1 = 20{,}5.10^{-12}$; $\tau_2 = 3{,}8.10^{-12}$;

côté triéthylamine : $\tau'_1 = 20{,}2.10^{-12}$; $\tau'_2 = 6{,}0.10^{-12}$.

$\tau_1 \simeq \tau'_1$ peut donc être attribué au complexe par liaison hydrogène. Il est intéressant de pouvoir ainsi trouver le temps de relaxation du complexe sans connaître sa constante de formation.

Cas de solutions aqueuses non électrolytiques. — A partir de mesures effectuées au laboratoire, à 35 GHz, et de données de la littérature hyperfréquences et statiques [([6]) à ([9])], il nous a été possible, en choisissant $\varepsilon_\infty(\text{eau}) = n^2_{\text{IRL}} = 4{,}2$ ([10]), d'appliquer la représentation linéaire en ξ et η aux mélanges eau-acétone et eau-acétonitrile.

Pour le mélange eau-acétone, on est conduit à trois domaines vers 10 GHz :

(I) $(0 < x < 0{,}20;\ \tau^0_1 \sim 4.10^{-12}\,\text{s},\ \tau^0_2 \sim 9.10^{-12}\,\text{s})$;

(II) $(0{,}20 < x < 0{,}80;\ \tau_1 \sim 5.10^{-12}\,\text{s},\ \tau_2 \sim 17.10^{-12}\,\text{s})$;

(III) $(0{,}80 < x < 1;\ \tau'_1 \sim 10.10^{-12}\,\text{s},\ \tau'_2 \sim 17.10^{-12}\,\text{s})$.

Par contre, vers 35 GHz, deux seulement semblent exister :

(I) $(0 < x < 0{,}80;\ \tau_1 \sim 4.10^{-12}\,\text{s},\ \tau_2 \sim 20.10^{-12}\,\text{s})$;

(II) $(0{,}80 < x < 1;\ \tau'_1 \sim 8.10^{-12}\,\text{s},\ \tau'_2 \sim 30.10^{-12}\,\text{s})$.

Le mélange eau-acétonitrile étudié seulement à 35 GHz présente deux domaines :

(I) $(0 < x < 0{,}90;\ \tau_1 \sim 3\text{-}4.10^{-12}\,\text{s},\ \tau_2 \sim 10\text{-}11^{-12}\,\text{s})$;

(II) $(0{,}90 < x < 1;\ \tau'_1 \sim 5\text{-}7.10^{-12}\,\text{s},\ \tau'_2 \sim 11\text{-}15.10^{-12}\,\text{s})$.

Ces calculs, effectués en prenant $\varepsilon_\infty = n^2_D$, conduisent sensiblement aux mêmes valeurs de τ_1 et τ_2 du côté de l'acétone ou de l'acétonitrile mais à des valeurs plus fortes du côté de l'eau. Dans chacun des cas, on retrouve bien un temps de relaxation (τ_1 ou τ'_1) voisin de celui de l'un des constituants ($\tau_{\text{acétone}} \sim 3{,}3.10^{-12}$ s; $\tau_{\text{acétonitrile}} \sim 3{,}3.10^{-12}$ s; $\tau_{\text{eau}} \sim 8{,}7.10^{-12}$ s) alors que le second ($\tau_2 \simeq \tau'_2$) est plus fort, indiquant vraisemblablement l'existence d'agrégats d'une durée de vie correspondante.

Conclusion. — L'application de la méthode proposée suppose des mesures précises de permittivité et elle peut servir à vérifier leur cohérence.

Son principal intérêt est de permettre une étude commode des interactions moléculaires.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) K. Bergmann, D. M. Roberti et C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 665.
(2) F. K. Fong et C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 226.
(3) E. A. Cavell et P. C. Knight, *J. Phys. Chem.*, 72, (5), 1968, p. 1656.
(4) J. Crossley, Miss S. W. Tucker et S. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 576.
(5) D. J. Denney, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 159.
(6) M. I. Shakhparonov et Y. Y. Akhadov, *J. Struct. Chem. of the U. S. S. R.*, 6 (1), 1965, p. 15.
(7) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(8) G. Douheret et M. Morenas, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 729.
(9) G. P. Cunningham, G. A. Vidulich et R. L. Kay, *J. of Chem. and Eng. Data*, 12 (3), 1967, p. 336.
(10) J. E. Chamberlain, G. W. Chantry, H. A. Gebbie, N. W. B. Stone, T. B. Taylor et G. Wyllie, *Nature*, 210, 1966, p. 790.

*(Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
1, rue Grandville,
54 - Nancy, Meurthe - et -Moselle.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Essais de résolution, par chromatographie gazeuse, de divers racémiques sur colonne de quartz optiquement actif.* Note (*) de Mme **Annie Amariglio**, présentée par M. Maurice Letort.

On complète les essais entièrement négatifs précédemment publiés ([3]) de réactions dissymétriques en présence de quartz optiquement actif, en tentant la résolution de composés racémiques par chromatographie en phase gazeuse. Ces résultats s'inscrivent dans le cadre d'une analyse récente [([4]), ([5])] des critères de stéréospécificité d'une réaction.

Un certain nombre d'auteurs ([1]) ont rapporté des résultats selon lesquels le quartz optiquement actif, utilisé comme catalyseur — seul ou éventuellement recouvert d'un métal — serait de nature à induire la dissymétrie dans une réaction chimique. L'action asymétrisante de ce corps ne pourrait être rattachée qu'à un pouvoir adsorbant différent pour les deux antipodes intervenant dans la réaction. Effectivement, la littérature relate un certain nombre d'essais effectués pour mettre directement en évidence une telle adsorption dissymétrique et qui sont considérés comme positifs. Dans un article antérieur ([2]) nous avons analysé les divers travaux de synthèse asymétrique utilisant le quartz comme agent inducteur (réactions catalysées ou adsorptions) et avons constaté que l'action asymétrisante de ce minéral ne s'est jamais traduite que par une activité très faible du produit de la réaction, souvent à la limite de sensibilité des polarimètres utilisés et parfois nulle. Le caractère positif de ces travaux, d'autant plus douteux devant les échecs annoncés par d'autres auteurs lors d'expériences nouvelles ou de tentatives de reproduction de certains essais précédents, méritait pour le moins confirmation avant d'être tenu pour acquis.

Dans un précédent Mémoire ([3]), nous avons rapporté les différents essais de synthèse asymétrique que nous avons effectués sur quartz optiquement actif et qui concernaient, soit la réduction stéréospécifique de la méthyléthylcétone, soit la déshydrogénation ou la déshydratation stéréospécifiques du butanol-2 racémique. En dépit de conditions d'études meilleures que celles utilisées lors des travaux antérieurs, pour tous ces essais, les résultats ont été systématiquement négatifs. Des tentatives effectuées en vue de résoudre, par chromatographie liquide sur colonne de quartz optiquement actif, divers composés racémiques (butanol-2, complexes de cobalt ou de chrome, tartrate d'ammonium) ont également échoué. La présente Note relate les essais que nous avons effectués pour tenter la résolution chromatographique de neuf composés racémiques, à l'état gazeux, sur colonne garnie de ce même minéral.

Essais effectués. — Les échantillons de quartz utilisés pour ces essais comme pour les précédents, sont des chutes identifiées de quartz droit et gauche synthétiques, fournies par le Centre National d'Étude des Télécommunications. Avant broyage, les échantillons sont portés à 300°C, puis précipités dans de la glace fondante, ce qui cause de nombreuses ruptures et fissures des cristaux ([9]).

Nous utilisons pour cette étude deux colonnes identiques en cuivre [L = 4 m; ø ext. = 6,35 mm (1/4")], nettoyées au trichloréthylène, soigneusement rincées à l'eau, à l'acétone, puis séchées. La première est constituée rapidement à partir de grains de quartz droit fraîchement broyé de dimensions comprises entre 125 et 160 μ (83 g) et placée en atmosphère d'azote afin d'éviter que les particules de quartz ne se recouvrent d'une couche amorphe sous l'influence de l'humidité atmosphérique ([3]). La seconde colonne, garnie de particules de silice amorphe de mêmes dimensions (78,3 g) est destinée à servir éventuellement de témoin. Ces deux colonnes, disposées en parallèle dans un chromatographe « Perkin-Elmer » F 6-3 TF à détecteur à ionisation de flamme sont dégazées, avant utilisation, à 120°C sous courant de gaz porteur (N_2) au débit de 50 cm^3/mn et pendant un temps suffisant pour qu'aucune trace de gaz désorbé ne puisse être détectée à leur sortie.

Nous avons choisi, pour cette étude, neuf composés racémiques qui ont, le plus souvent, fait l'objet d'essais de réactions ou d'adsorptions dissymétriques sur un composé solide actif (quartz ou amidon) ou sur un support inactif recouvert d'une phase stationnaire active et dont la tension de vapeur soit suffisante pour permettre leur étude par chromatographie en phase gazeuse. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau suivant qui décrit les divers essais effectués.

Caractéristiques des composés racémiques étudiés et températures d'essai.

N°	Composé.	Origine.	Température d'ébullition (°C).	Température de la colonne (°C).
1	Oxyde de propylène.....	« Fluka » puriss.	35	40, 60, 80
2	Chloro-2 butane.........	« Fluka » pur.	68	40, 60, 80
3	Bromo-2 butane.........	« Fluka » pur.	91,3	40, 60, 80, 100, 120
4	Butanol-2..............	« Riedel de Haën » n° 33.066	99	60, 80, 100, 120
5	Pentanol-2.............	« Fluka » puriss.	119	80, 100
6	Méthyl-2 pipéridine......	« Fluka » pur.	119	80, 100
7	Méthyl-2 cyclohexanone..	« B. D. H. » n° 29.224	163	80, 100
8	Acide méthyl-2 butyrique.	« Fluka » pract.	174	80, 100
9	Phényléthanol...........	« Fluka » pur.	204	80, 100

Le composé étudié est toujours introduit à l'état liquide au moyen d'une microseringue « Hamilton » (le volume introduit est égal à 0,1 μl pour tous ces corps à l'exception du composé n° 6 pour lequel la forte adsorption irréversible sur la colonne nécessite l'introduction de 0,5 μl) et la température du bloc d'injection (qui peut être réglée de façon précise depuis l'ambiante jusqu'à 400-500°C) est maintenue à une valeur suffisamment élevée pour en assurer la vaporisation rapide et totale (10 à 20° au-dessus de la température d'ébullition). Pour favoriser la manifestation d'une stéréospécificité (3,4), les essais de résolution sont en général effectués à la température la plus basse possible, compatible avec une vaporisation totale du composé étudié. Cette température a parfois dû être augmentée pour éviter une trop forte rétention du composé sur la colonne.

En dépit de l'utilisation de colonnes plus efficaces que celles utilisées par les auteurs précédents (longueur de colonne, surface d'adsorbant), de conditions de travail plus favorables à la manifestation d'une quelconque stéréospécificité (basse température), les divers essais relatés ici — tout comme les essais précédents de résolution par chromatographie liquide/solide — sont tous demeurés infructueux. Il convient tout particulièrement de souligner l'échec des tentatives de résolution des composés 2 et 3, en opposition avec les résultats fort peu nets, mais déclarés positifs, de Karagounis et Lippold [8]. Nous avons indiqué ailleurs [[2], [3]] que ces

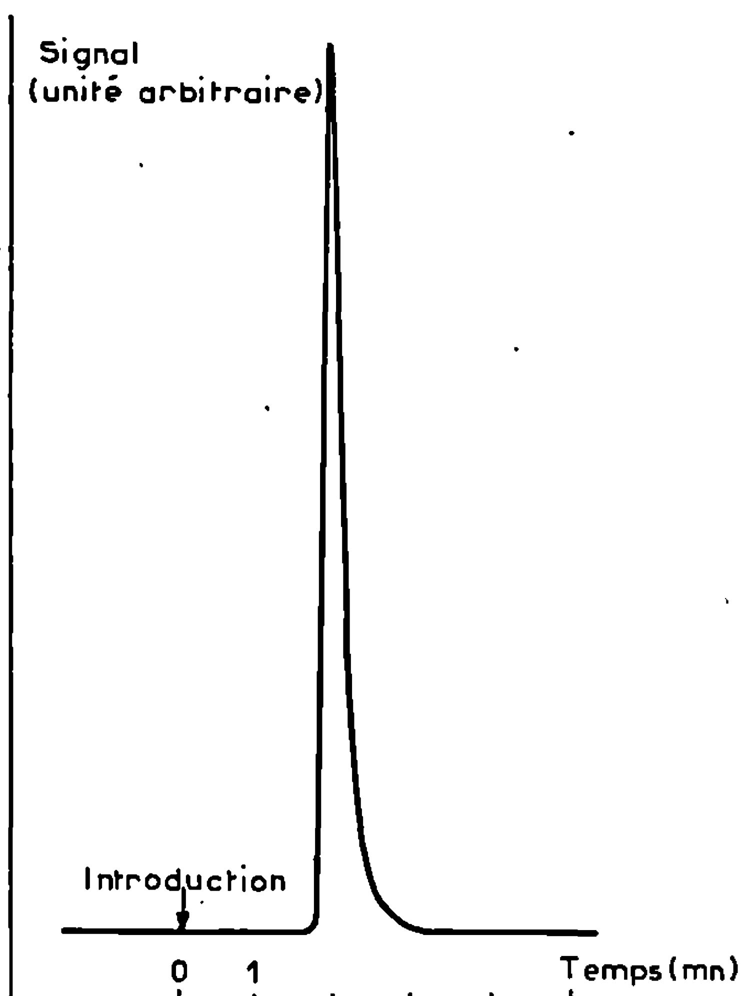


Fig. 1.

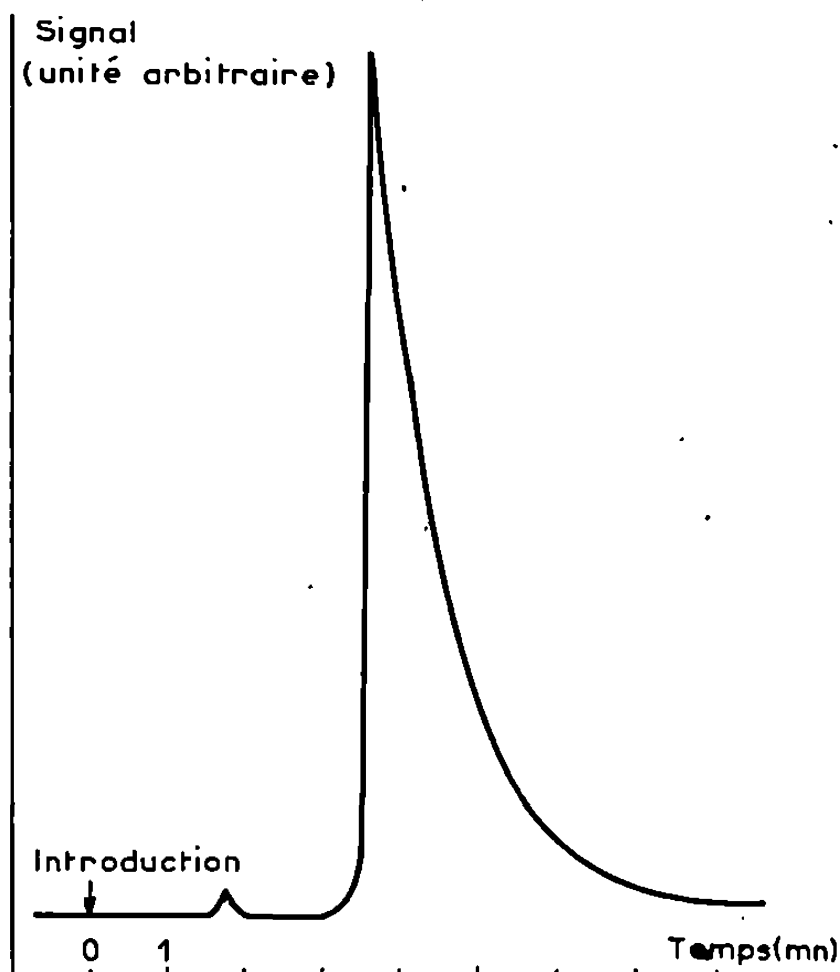


Fig. 2.

Fig. 1. — Chromatogramme relatif au bromo-2 butane gazeux sur colonne de quartz droit (60°C).

Fig. 2. — Chromatogramme relatif au butanol-2 gazeux sur colonne de quartz droit (100°C).

travaux ont été contestés [[6], [7]] par des auteurs qui ont pu montrer, dans le cas de la résolution du bromo-2 butane par chromatographie gaz/liquide, que les deux pics obtenus étaient dus, non aux énantiomères recherchés, mais aux butènes *cis* et *trans* résultant d'une décomposition catalysée par le support de la phase fixe (alumine ou chromosorb). Nous n'avons noté pour ces deux corps aux températures d'essai (40 à 120°C) ni une telle décomposition ni une quelconque amorce de résolution ainsi qu'en témoigne le chromatogramme relatif au bromo-2 butane que nous reproduisons à titre d'exemple (60°C) (*fig.* 1). Notons également, en accord avec nos essais antérieurs, le résultat négatif des tentatives de résolution du butanol-2. La figure 2 reproduit un chromatogramme obtenu pour une température de colonne égale à 100°C.

Conclusion. — Les présents résultats font suite à l'échec de nos essais antérieurs de catalyse asymétrique ou de résolution de racémiques par chromatographie liquide/solide (3). Ces échecs nous avaient incitée à réexaminer attentivement et de façon critique les détails expérimentaux, très souvent incomplets, que les auteurs précédents ont rapportés et auxquels nous avons pu adresser de nombreuses critiques. Nous avons alors été amenée à procéder à l'analyse des conditions d'obtention de la stéréospécificité, au terme de laquelle il apparaît que le quartz est peu apte à traduire chimiquement sa dissymétrie.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) Pour une revue récente sur la synthèse asymétrique et une description des divers essais effectués, *voir* (2).

(2) A. Amariglio, H. Amariglio et X. Duval, *Ann. Chim.*, [14], 3, 1968, p. 5-25.

(3) A. Amariglio, H. Amariglio et X. Duval, *Helv. chim. Acta*, 51, 1968, p. 2110-2132.

(4) A. Amariglio, H. Amariglio et X. Duval, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1539.

(5) A. Amariglio, H. Amariglio et X. Duval, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1546.

(6) J. Irrure, S. Julia et M. Sanz-Burata, *Afinidad*, 1966, p. 26.

(7) J. Irrure, S. Julia et M. Sanz-Burata, *Anales Real Soc. Española Fis. Quim.*, série B, Quimica, (8), 62, 1966, p. 595.

(8) G. Karagounis et G. Lippold, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 145.

(9) R. E. Sievers, R. W. Moshier et M. L. Morris, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 966.

(*Laboratoire du Professeur X. Duval,*
Centre de 1er cycle,
boulevard des Aiguillettes,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude des phénomènes d'interfaces métal-solution d'électrodes polarisées par la méthode polaromicrotribométrique. Formation et réduction électrochimiques d'oxydes d'or en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Cesbron**, **Robert Courtel**, **Jacques-Émile Dubois** et **Pierre-Camille Lacaze**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'application de la polaromicrotribométrie à l'étude de l'oxydation et de la réduction d'une électrode d'or polycristalline en milieu aqueux suggère des hypothèses nouvelles sur la liaison entre les couches superficielles et le support métallique de l'électrode. En effet, dans la gamme de pH comprise entre 0 et 14, le début de réduction de l'oxyde est accompagné d'une rapide décroissance du coefficient de frottement de la surface de l'électrode, bien avant que la vitesse de réduction de l'oxyde soit notable.

Nous avons décrit dans une Note précédente ([1]), une méthode physique nouvelle d'étude des surfaces métalliques polarisées, la polaromicrotribométrie, dont les objectifs sont à rapprocher de ceux de l'ellipsométrie ([2]) et qui permet de déceler, à l'aide d'un appareillage très simple, toute modification intervenant dans les couches superficielles au cours d'un processus électrochimique.

Des méthodes analogues, fondées sur la mesure du coefficient de frottement de ces couches, ont été décrites dans le passé, telle la méthode de R. E. Clark ([3]), qui cependant présente l'inconvénient d'être mal adaptée à l'exploitation des grandeurs électrochimiques.

Dans cette étude, rappelons que nous utilisons une microélectrode plane, polarisée par l'intermédiaire d'un potentiostat, sur laquelle est appliqué un frotteur hémisphérique en « pyrex » de faibles dimensions qui n'apporte aucune perturbation aux courbes courant-potentiel.

Le présent travail est une application de cette technique au cas de la formation et de la réduction électrochimique des oxydes d'or en milieu aqueux. La comparaison des courbes intensité et frottement, obtenues simultanément au cours d'un balayage cyclique de potentiel, fait apparaître, entre les deux phénomènes, une différence notable.

En prenant l'exemple d'une solution normale d'acide sulfurique, on constate que la courbe frottement n'est pas sensiblement influencée par la vitesse de polarisation, dans un domaine compris entre 0,1 et 3 V/mn, contrairement aux courbes intensité-potentiel. Pour une vitesse (relativement élevée) de 1 V/mn, le début de formation de l'oxyde est décelé sur les courbes intensité et frottement par une croissance simultanée des deux grandeurs i et f_t, à partir du potentiel de 1,32 V correspondant aux points E_1 et E'_1 (*fig.* 1).

Au cours du balayage retour (réduction) une différence notable apparaît entre les deux phénomènes.

Le coefficient de frottement décroît en effet très rapidement à partir du potentiel de 1,38 V correspondant au point E_2' ; il reprend sensiblement sa valeur initiale au potentiel de 1,25 V, alors que la courbe intensité-potentiel indique une quantité d'oxyde réduit encore négligeable au point correspondant E_2.

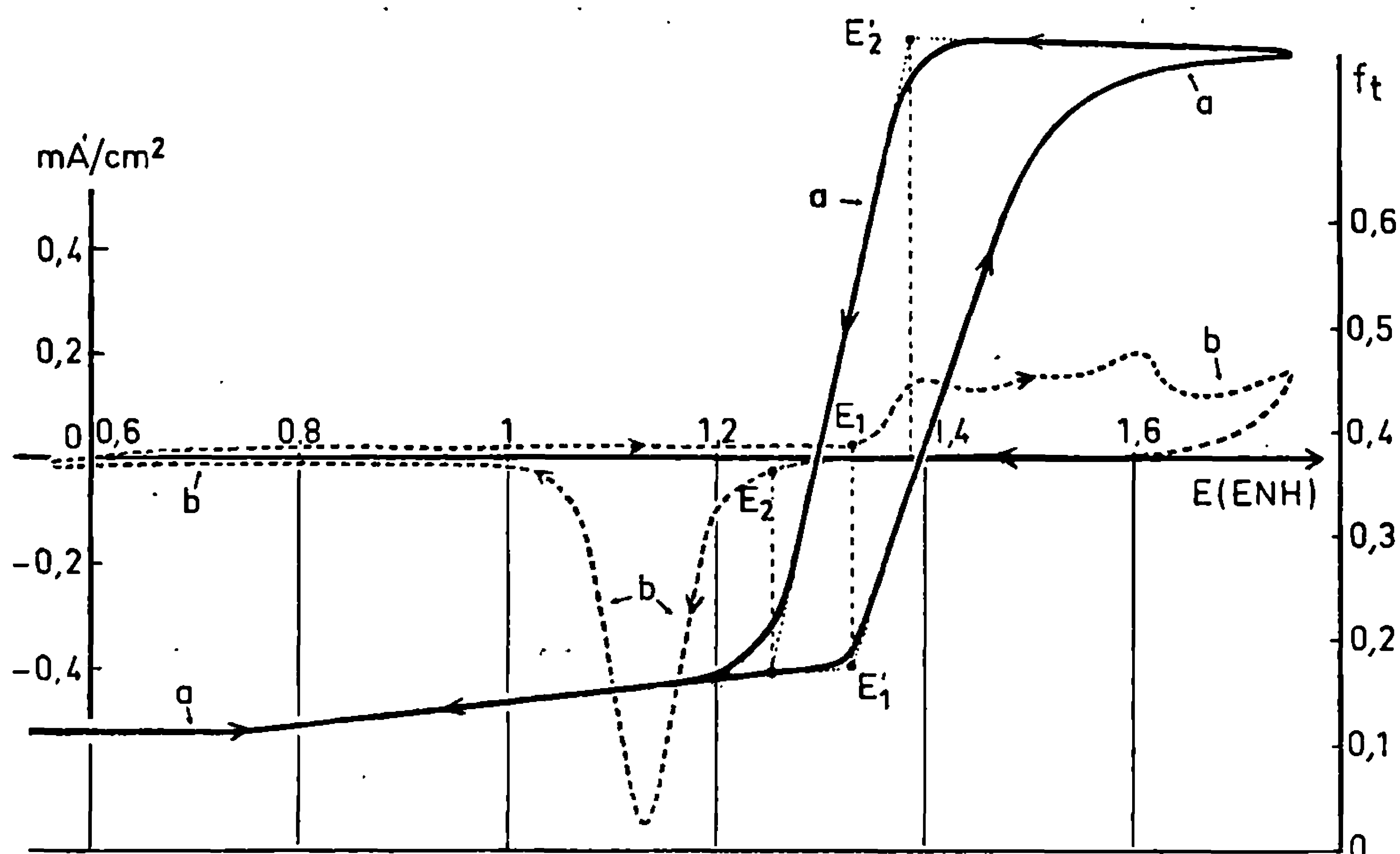


Fig. 1. — Courbes polaromicrotribométriques : formation et réduction d'oxydes d'or en solution H_2SO_4 1N.
Électrode d'or polycristalline, préparation de la surface selon ([1]); vitesse de polarisation : 1 V/mn; charge sur le frotteur : 5 g; vitesse de déplacement : 8 μ/s; barbotage d'azote.

Ce décalage entre les deux phénomènes conduit à l'hypothèse d'une destruction de la liaison métal-oxyde, intervenant dès le début de la réduction.

Ce résultat nouveau, qui complète ceux obtenus à l'aide des méthodes électrochimiques classiques [([4]), ([5])], a été vérifié pour différents milieux, en particulier par l'étude de l'influence du pH sur les valeurs des différents potentiels caractéristiques correspondant à E_1' et E_2' (*fig.* 2).

On constate que le déplacement des courbes frottement-potentiel est comparable à celui des courbes intensité-potentiel, en notant toutefois que la différence de potentiel entre E_2' et E_1' ne reste pas constante, mais accuse une faible croissance avec le pH.

L'ensemble des résultats obtenus dans le cas de la formation et de la réduction des oxydes d'or confirme l'intérêt de la méthode qui apporte un élément nouveau relatif au mécanisme de réduction.

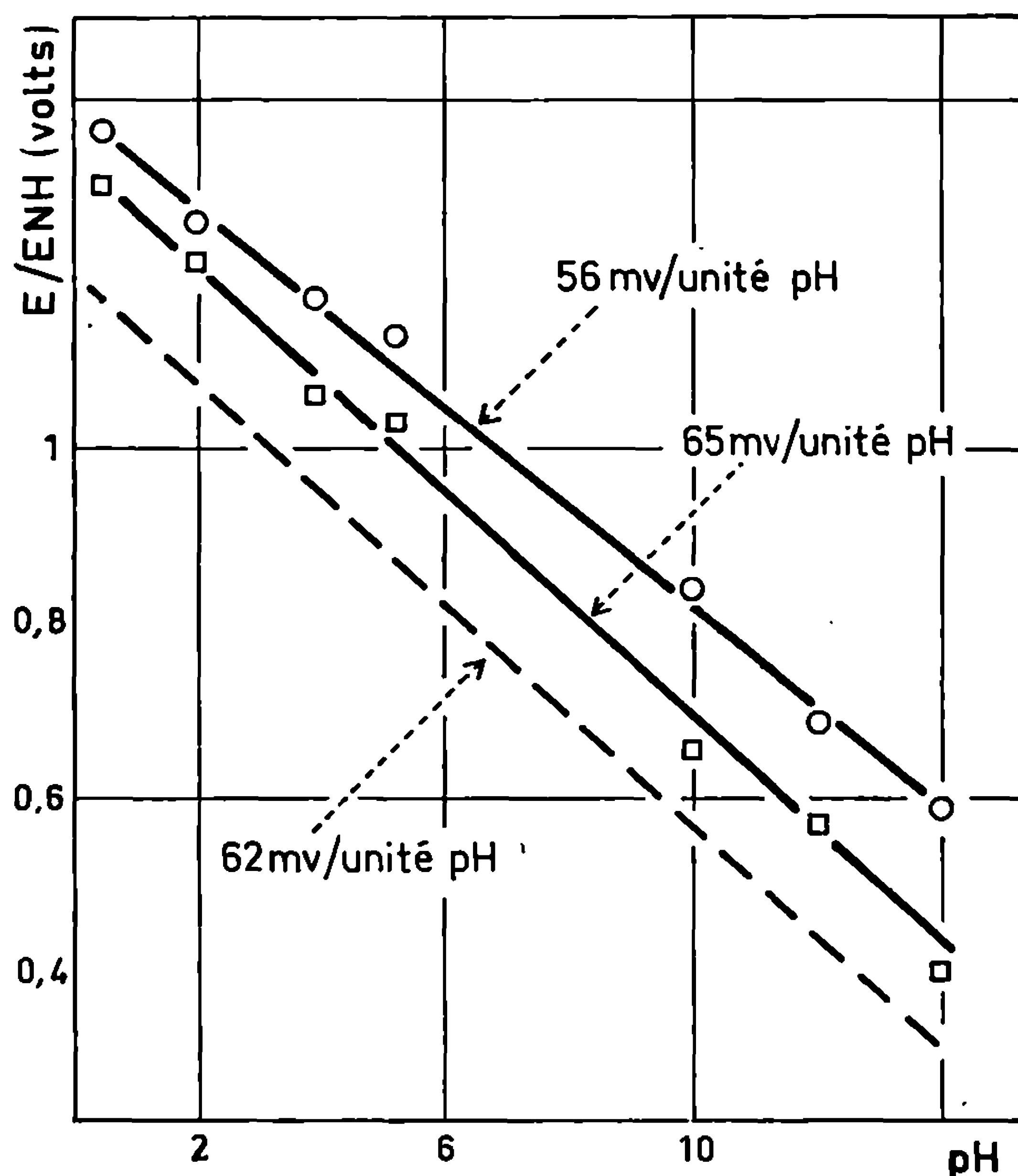


Fig. 2. — Oxydation et réduction des oxydes d'or.

○ décroissance de f_t (point E'_2); □ croissance de f_t (point E'_1);

--- déplacement des courbes de réduction en fonction du pH.

pH 0,3 : H_2SO_4 1N; pH 1,96 : CH_3COONa 1N + $ClCH_2$ COOH 2N; pH 3,86 : CH_3COONa 0,4N + CH_3COOH 2N; pH 5,10 : CH_3COONa 2N + CH_3COOH 0,5N; pH 10 : NH_4OH 2,5N + NH_4ClO_4 1,2N; pH 12 : $NaClO_4$ 1 M, Na_2H PO_4 0,025N + NaOH 0,027N; pH 14 : KOH 1M. (Ces valeurs de pH sont des grandeurs mesurées.)

Vitesse de polarisation : 0,166 V/mn.

D'autres mesures sont actuellement en cours dans les milieux organiques pour lesquels la méthode s'avère tout aussi efficace, et l'on a pu mettre notamment en évidence la formation de films caractéristiques des cations en solution.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) J. M. Cesbron, R. Courtel, J. E. Dubois, M. Herlem et P. C. Lacaze, *Comptes rendus*, 266, 1968, p. 1667.
(2) J. Kruger, *Nation. Bur. Stand.* (*U. S. A.*), Mise. Publ., 256, 1964, p. 131.
(3) E. R. D. Clark, *Trans. Farad. Soc.*, 42, 1946, p. 449.
(4) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 221.
(5) H. A. Laitineau et M. S. Chao, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 726.

(Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine et Laboratoire de Chimie Organique Physique, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de l'orientation cristallographique d'électrodes planes monocristallines de chrome sur la surtension de l'hydrogène.* Note (*) de M. **Jean de Becdelièvre**, Mme **Anne-Marie de Becdelièvre** et M. **Gérard Bouyssoux**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode potentiostatique impulsionnelle, appliquée à l'étude de la surtension de l'hydrogène sur électrodes planes monocristallines de chrome, permet de déterminer la pente de Tafel et la densité du courant d'échange apparent de cette réaction sur les trois orientations étudiées.

De nombreuses mesures de surtension de l'hydrogène ont été faites sur métal mais très peu sur métal monocristallin [1]. L'influence de l'orientation cristallographique de l'électrode sur la pente des parties rectilignes des courbes surtension-log i, sur le coefficient de transfert et sur la densité de courant d'échange a été observée pour certains métaux.

Nous avons étudié la surtension de l'hydrogène sur les faces (100), (110) et (111) d'un monocristal de chrome, par la méthode potentiostatique impulsionnelle. On impose à l'électrode de travail des « échelons de tension » φ, d'amplitude et de durée préréglées à l'aide d'un potentiostat à faible temps de réponse (0,1 à 0,2 μs) piloté par un générateur de fonction.

La réponse en courant de la cellule en fonction du temps : $i(t)$, mesurée aux bornes d'une résistance étalon, est observée et photographiée sur l'écran d'un oscilloscope.

L'application des lois de la cinétique électrochimique et de la diffusion [(2), (3)] au système redox : $\mathrm{Ox} + e^- \rightleftharpoons \mathrm{Red}$ conduit à la relation liant le courant au temps :

$$i(t) = i(0) \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}\left(\lambda t^{\frac{1}{2}}\right),$$

où λ est un coefficient qui dépend de la densité de courant d'échange i_0, de la surtension η, des concentrations des formes oxydée et réduite de la substance et de leurs coefficients de diffusion :

$$i(0) = i_0\left[\exp\frac{\alpha F \eta}{RT} - \exp\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}\right].$$

Lorsque $\lambda^2 t \ll 1$, c'est-à-dire pour des temps courts, cette expression se réduit à la formule

$$i(t) = i(0)\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} t^{\frac{1}{2}}\right],$$

$i(t)$ est alors une fonction linéaire de $t^{1/2}$; l'extrapolation à $t = 0$ de la

courbe obtenue donne $i(o)$, courant purement faradique du processus redox.

Le transfert de deux électrons qui a lieu dans la réaction globale d'oxydo-réduction de l'hydrogène $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ se fait par l'intermédiaire de deux réactions électrochimiques successives (4); i_0 est alors la densité du courant d'échange apparent.

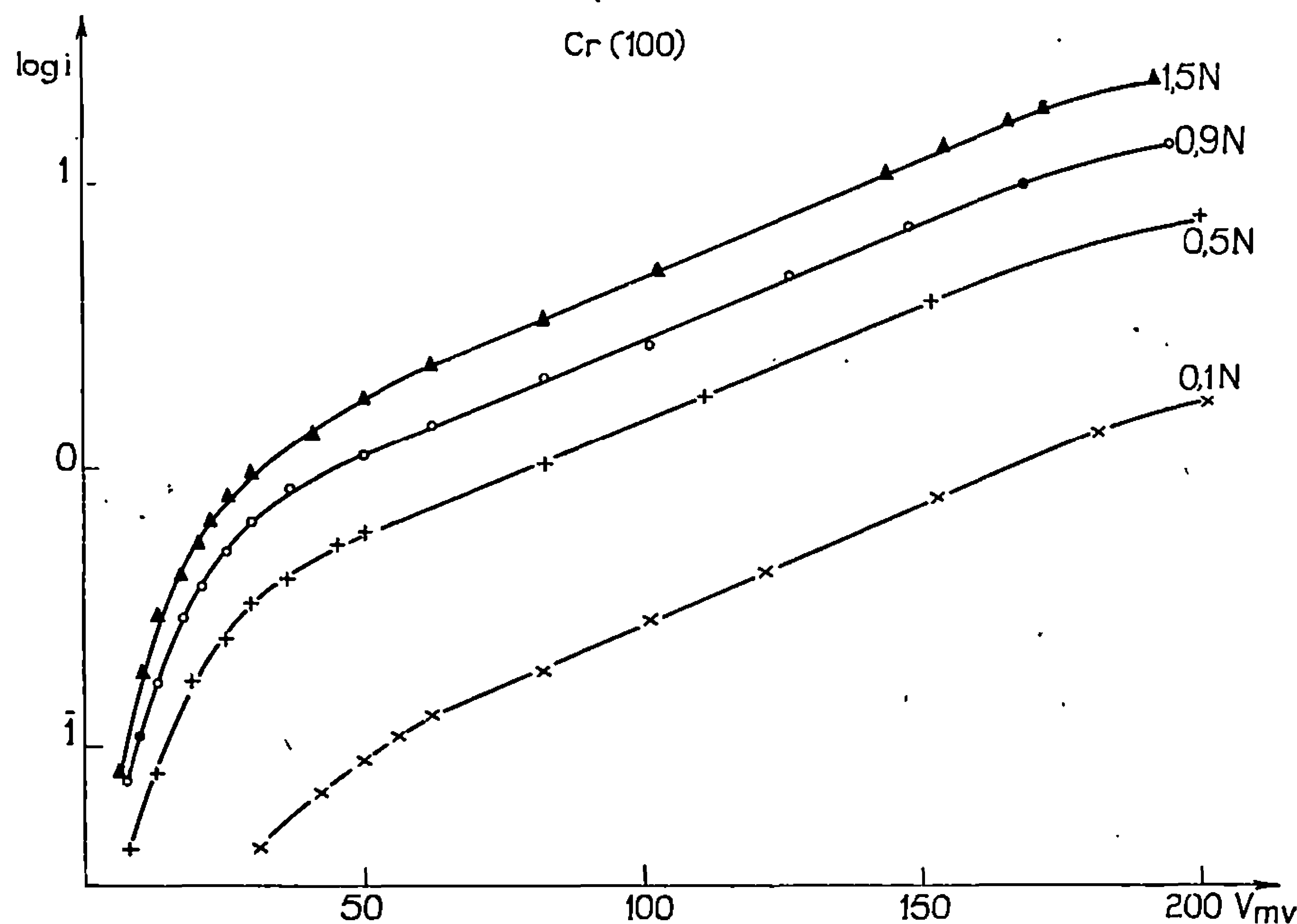


Fig. 1. — Courbes de polarisation.
log $i = f(V)$: influence de la concentration en acide sulfurique.

Dans ce travail nous avons utilisé des solutions aqueuses d'acide sulfurique « Merck Suprapur », saturées en sulfate de potassium, préélectrolysées sous forte densité de courant avant d'être utilisées. Les électrodes sont constituées par des disques monocristallins de diamètre 5 mm et de

TABLEAU.

Densités de courant d'échange apparent
en ampères par centimètre carré (± 25 %).

Concentration en acide (normalité).	Cr (100).	Cr (110).	Cr (111).
0,1	$1,8.10^{-8}$	$2,4.10^{-8}$	$5,7.10^{-8}$
0,5	$1,4.10^{-7}$	$2,0.10^{-7}$	$6,3.10^{-7}$
0,9	$5,9.10^{-7}$	$6,3.10^{-7}$	$2,5.10^{-6}$

pureté 99,995 %. Elles sont polies (sur pâtes de diamant de 6 à 0,25 μ, puis électrochimiquement dans un bain d'acide sulfurique 6 N) avant chaque

essai et nous avons vérifié par diffraction électronique que l'orientation de la surface n'est pas modifiée par ce traitement.

Les courbes de surtension cathodique (i, V) en coordonnées semi-logarithmiques sont données sur les figures 1 et 2. La partie rectiligne permet la détermination de la pente de Tafel : $d\eta/d(\log i) = 123$ mV, et du coefficient de transfert anodique $\alpha = 0{,}52$, identiques pour les trois orientations. L'extrapolation de ces courbes à surtension nulle ($\eta = 0$) donne la densité de courant d'échange apparent, qui varie avec l'orientation cristallographique (tableau).

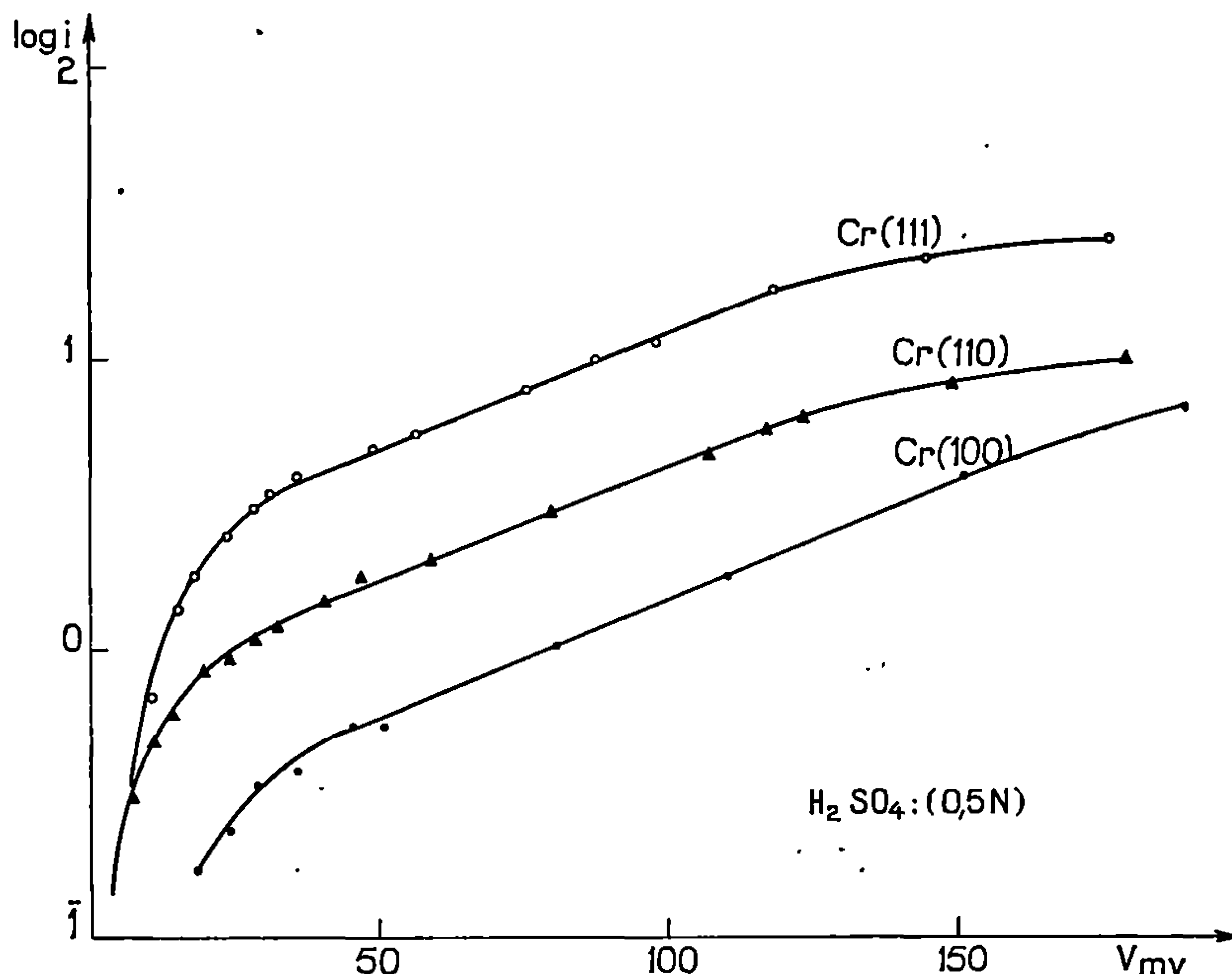


Fig. 2. — Courbes de polarisation. Influence de l'orientation.

L'oxydation anodique de l'hydrogène dissous se produisant en même temps que la dissolution du chrome au voisinage de la tension d'abandon, on ne peut élucider complètement le mécanisme de la décharge des ions hydrogène sur le chrome.

Les valeurs des densités de courant d'échange apparent permettent de préciser l'influence de l'orientation cristallographique sur la vitesse de décharge de l'ion H^+ :

$$i_{0(111)} > i_{0(110)} > i_{0(100)}.$$

Cet ordre ne coïncide pas avec celui des densités atomiques d :

$$d_{(110)} > d_{(100)} > d_{(111)}$$

On peut cependant remarquer que la structure très lâche du plan (111) laisse apparaître les atomes des premiers plans parallèles sous-jacents;

ces atomes peuvent être des sites supplémentaires de décharge, ce qui donnerait au plan (111) une densité apparente supérieure à la densité réelle et pourrait expliquer l'ordre expérimental des densités de courant d'échange.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) A. Hamelin et J. de Becdelièvre, *Traitements de surface*, 10, n° 85, 1969, p. 15.
(2) P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1430.
(3) H. Gerischer et W. Vielstich, *Z. Phys. Chem.*, N. F., 3, 1955, p. 435.
(4) K. J. Vetter, *Z. Elektrochemie*, 59, 1955, p. 435.

(*Laboratoire de Chimie physique-Électrochimie,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de cyclages thermiques cumulés sur la disparition progressive de la transformation martensitique des aciers « maraging » à 18 % de nickel.* Note (*) de MM. **Gérard Maeder**, **Jean-Paul Thevenin** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude dilatométrique à *vitesse lente* (300°C/h) de l'acier Maraging à 18 % de nickel ([1]) a été poursuivie par celle du comportement particulier de cet acier au cours de cycles thermiques effectués à vitesse rapide. Les effets d'un tel cyclage ont été également étudiés par Goldberg ([2]).

L'analyse de l'acier étudié était la suivante :

Ni = 18,54 % ; Co = 8,94 % ; Mo = 4,85 % ; Ti = 0,59 % ; (% poids).

Les essais ont été effectués à l'aide d'un dilatomètre de trempe type « Ditirç ». Les vitesses moyennes de chauffage et de trempe à l'eau glacée étaient respectivement égales à 600 et 800°C/mn. La structure de départ était constituée entièrement par la martensite « massive » ([3]).

On remarque tout d'abord que les trois anomalies de la courbe de chauffe à 300°C/h (*fig.* 1, courbe de gauche) sont remplacées par une seule dans le cas de la chauffe à 600°C/mn.

Des essais préliminaires ont été effectués aux vitesses précédemment définies en faisant varier la température maximale de cyclage et le temps de maintien à cette température. Ces essais ont montré que la rétention partielle d'une phase austénitique était d'autant plus notable que, pour cet acier, la température de cyclage était proche de 735°C, et que le temps de maintien à cette température était bref (< 10 s). L'étude a donc été limitée au cas de cyclages effectués entre 0 et 735°C, sans maintien à cette température.

La rétention d'austénite, en fonction du nombre croissant de cycles se traduit sur les courbes dilatométriques (*fig.* 1) par :

— la diminution simultanée des anomalies dimensionnelles associées aux transformations austénitique et martensitique;

— une augmentation progressive du coefficient de dilatation observé sur les courbes de chauffe et une diminution de celui déduit des courbes de refroidissement.

On constate d'autre part que la température du point A_s s'abaisse tandis que la température du point M_s s'élève; ces deux températures tendent chacune vers une limite, atteinte au bout de 6 à 7 cycles.

Pour étudier les résultats précédents on pourrait être tenté de considérer l'influence possible des principaux éléments d'addition de l'alliage. En fait, une étude menée parallèlement en ce sens sur des alliages ternaires Fe-Ni-Mo ou Fe-Ni-Co a montré que ces derniers présentaient pour des teneurs

croissantes en nickel un comportement analogue à celui des binaires Fe-Ni, du moins dans le cas où les vitesses de chauffe et de refroidissement étaient de l'ordre de celles signalées ci-dessus; par ailleurs, à ces vitesses, tous ces alliages ne présentent plus qu'une transformation unique soit à la chauffe, soit au refroidissement. Par suite, dans l'interprétation du comportement au cyclage de l'acier Maraging étudié, il semble justifié de considérer que le nickel joue un rôle prépondérant.

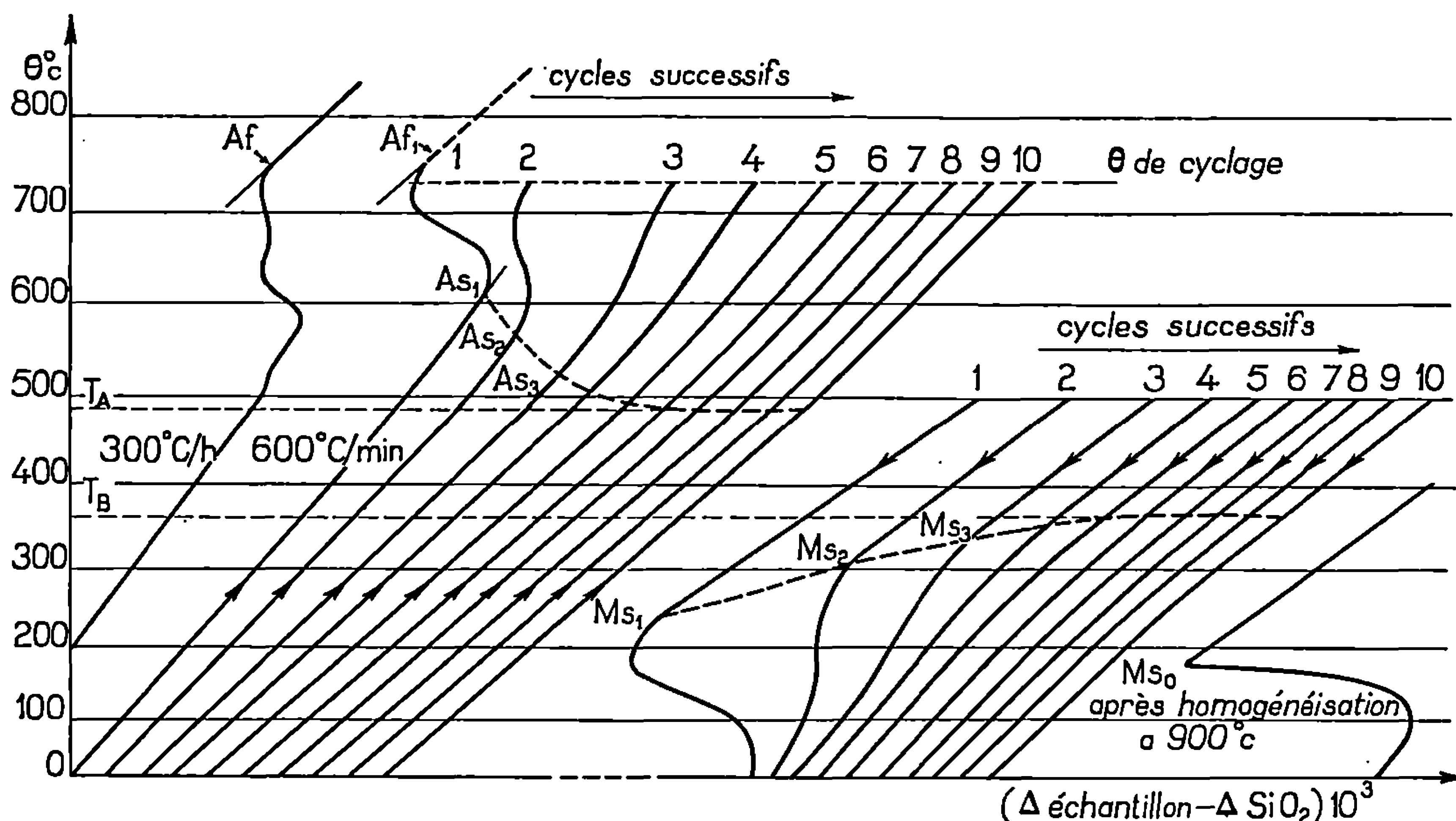


Fig. 1. — Courbes dilatométriques de cyclage thermique entre 0 et 735°C de l'acier Maraging à 18 % de nickel.

Nous avons donc tracé (*fig.* 2) un diagramme analogue à celui des alliages Fe-Ni ([4]), à partir des températures caractéristiques relevées sur les courbes de cyclage de l'acier Maraging. D'après ce diagramme :

— Au cours du premier cycle, la martensite à 18 % de nickel se transforme d'abord en deux phases α_1^p et γ_1^r, le symbolisme utilisé étant défini comme suit :

p : appauvrie en nickel } par rapport à la composition de la phase
r : enrichie en nickel } qui leur a donné naissance;
n : numéro du cycle.

Le point As_1 correspond au début de cette transformation.

— Des deux phases formées, seule α_1^p est susceptible de changer de structure cristalline, lorsque le chauffage se poursuit entre As_1 et 735°C. En supposant que la concentration moyenne en nickel de chaque phase n'évolue pas de façon notable, α_1^p se transforme alors en austénite γ_1^p. Le point Af_1 correspondrait à la fin de cette transformation mais il n'est pas atteint (le chauffage étant limité à 735°C). Par suite, l'anomalie observée entre As_1 et 735°C correspond à deux évolutions structurales s'accompagnant de contraction : formation d'austénite γ_1^r à partir de la martensite

initiale et d'austénite γ_1^p à partir de la ferrite α_1^p formée transitoirement. Par conséquent, à 735°C, coexistent deux austénites de titres en nickel très différents, auxquelles on ne laisse pas le temps de s'homogénéiser.

— On obtient donc au refroidissement deux transformations martensistiques $\gamma_1^p \to M_1^p$ et $\gamma_1^r \to M_1^r$, débutant dans cet ordre à des températures différentes. La première de ces transformations est effectivement observée,

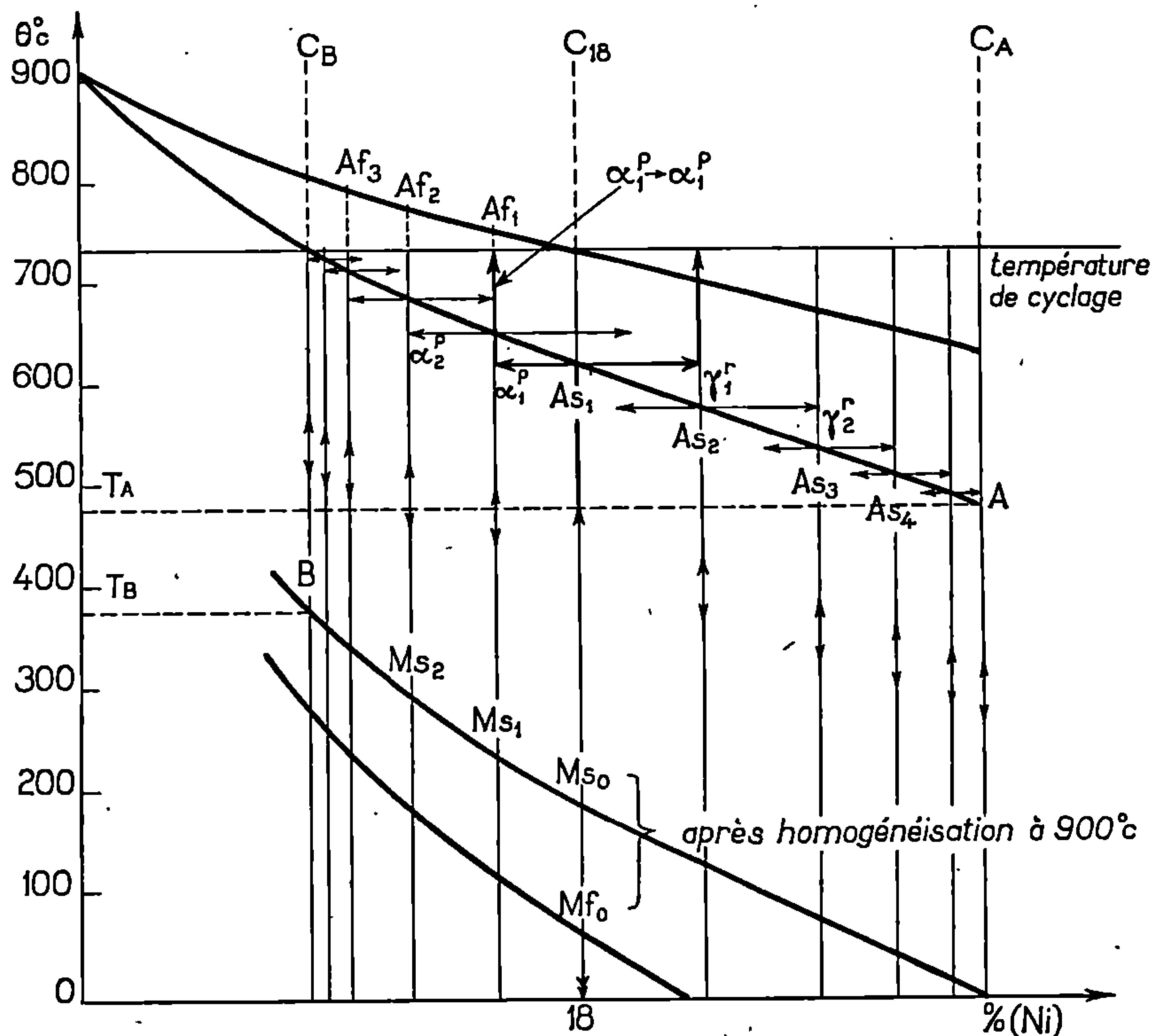


Fig. 2. — Schéma de l'évolution de l'acier Maraging à 18 % de nickel au cours de cycles thermiques entre 0 et 735°C.

mais elle n'est pas terminée lorsque commence la seconde : on conçoit donc que la transformation globale au refroidissement soit assez étalée en température. Le point Mf_1 correspondrait à la fin de la transformation $\gamma_1^r \to M_1^r$, mais il n'est apparemment pas atteint, car l'anomalie dimensionnelle associée à la transformation martensitique est réduite : il reste donc de l'austénite à 0°C, ce qui est confirmé par rayons X.

— Au cours du chauffage du second cycle, les martensites M_1^p et M_1^r se transforment selon un processus similaire à celui considéré pour le premier cycle, en donnant respectivement une phase γ_2^p et une phase γ_2^r. Le point As_2 observé est celui qui correspond à celle de ces deux transformations débutant à la température la plus basse : il correspond donc à la réaction $M_1^r \to \alpha_1^p + \gamma_2^r$ et sa température est inférieure à celle du point As_1. La transformation de M_1^r n'est pas terminée lorsque commence celle de M_1^p. On conçoit donc que la transformation au chauffage soit aussi étalée en

température. Au refroidissement, le point Ms_2 correspondra au début de la transformation $\gamma_2^p \to M_2^p$, cette phase γ_2^p provenant de la transformation au chauffage de M_1^p; la température de Ms_2 est supérieure à celle de Ms_1.

— A chaque cycle, cette même décomposition a lieu pour des martensites de différentes concentrations en nickel, et on obtient au fur et à mesure que le nombre de cycles croît, des phases dont l'écart entre les concentrations extrêmes en nickel croît. A la martensite la plus enrichie correspond un abaissement de la température du point A*s* et à l'austénite la plus appauvrie une élévation de la température du point M*s* (faits expérimentalement observés).

— Au bout d'un certain nombre de cycles, la forme des courbes dilatométriques et les températures respectives des points A*s* et M*s* ne varient plus. En effet, il existe une concentration limite C_A (*fig.* 2) au-delà de laquelle il n'y a plus formation de martensite au refroidissement; au-delà de C_A l'austénite est stabilisée à 0°C : T_A est la température limite du point A*s*. De même, il existe une concentration limite C_B en-deça de laquelle il n'y a plus formation d'austénite au chauffage, et donc plus de transformation martensitique à la trempe : T_B est la température limite du point M*s*.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) J.-P. Thévenin et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1360.
(2) A. Goldberg, *Trans. Quar. A. S. M.*, 61, 1968, p. 26.
(3) W. S. Owen et E. A. Wilson, *The Iron and Steel Inst.*, Special Rep. 93, 1965, p. 53.
(4) F. W. Jones et W. I. Pumphrey, *J. Iron Steel Inst.*, 163, 1949, p. 121.

(*Laboratoire de Métallurgie*
de la Faculté des Sciences d'Orsay,
91-*Orsay, Essonne*
et *Centre de Recherches métallurgiques*
de l'École des Mines de Paris,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75-*Paris*, 6e).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'existence de deux valeurs distinctes de l'écrouissage critique des cristaux métalliques.* Note (*) de MM. **André Hamelin**, et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des expériences de recristallisation effectuées sur des monocristaux d'aluminium ont montré la nécessité de définir deux valeurs distinctes de l'écrouissage critique. La plus faible, dite « écrouissage critique de migration », est la valeur minimale de l'écrouissage nécessaire pour permettre la croissance des cristaux dans la matrice écrouie. Par contre, la naissance de nouveaux cristaux dans une matrice écrouie n'est possible qu'à partir d'une valeur plus grande de l'écrouissage dite « écrouissage critique de germination ».

Une certaine confusion semble régner, à l'heure actuelle encore, dans la définition de l'écrouissage critique des cristaux métalliques. C'est pourquoi il nous a semblé utile de revenir sur un ensemble d'expériences antérieures.

La figure 1 montre schématiquement un monocristal écroui par étirage sur une machine de traction. Si la partie A de l'éprouvette a pu être

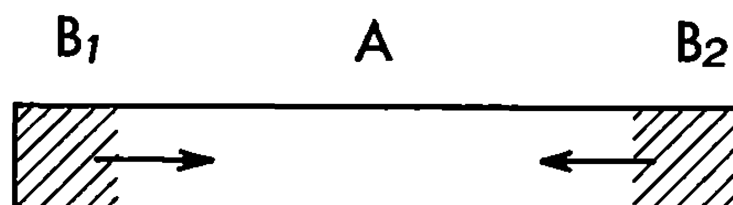


Fig. 1. — Recristallisation d'un monocristal écroui par croissance des cristaux ayant germé dans les extrémités fortement écrouies du cristal.

allongée d'une quantité bien déterminée E (%), les extrémités B_1 et B_2 qui ont été soumises au serrage des mordaches sur la machine d'étirage, ont subi un écrouissage très important, sans rapport avec E. Au cours d'un recuit ultérieur, les zones B_1 et B_2 recristalliseront très facilement : les cristaux nouvellement formés pourront se développer dans la région A, comme l'indiquent les flèches de la figure 1, par migration des joints de grains dans la matrice écrouie. Pour que cette migration soit possible, il suffira que la valeur de E soit au moins égale à la limite E_m, dite « écrouissage critique de migration » (ou « de croissance »).

Supposons, par contre, que les extrémités B_1 et B_2 aient été séparées de A par un moyen de découpage évitant tout écrouissage parasite, par exemple, comme le suggère la figure 2, à l'aide d'une scie électrolytique ([1]). On constate alors que l'éprouvette A ne recristallise plus, dans les mêmes conditions de recuit que précédemment, si l'écrouissage E n'est que très peu supérieur à E_m : pour que la recristallisation se produise, il est néces-

saire que de nouveaux cristaux germent dans la partie A elle-même et l'expérience montre alors que E doit être au moins égal à une valeur E_g, nettement supérieure à E_m et dénommée « écrouissage critique de germination ».

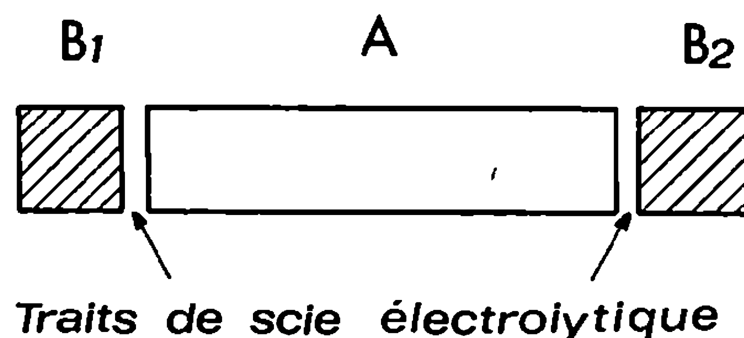


Fig. 2. — Schéma du monocristal écroui détaché par sciage électroiytique des extrémités fortement écrouies.

Les premières recherches ayant conduit à la distinction entre les deux valeurs de l'écrouissage critique avaient été effectuées grâce à des monocristaux orientés d'aluminium pur ([2]). Elles avaient montré, en outre, que E_m et E_g dépendent de l'orientation du cristal par rapport à l'axe d'étirage et les valeurs approximatives suivantes avaient été obtenues.

Direction de l'axe d'étirage.	E_m (%).	E_g (%).
[001]	9	40
[011]	6	15
[111]	3	7

Ultérieurement, l'ensemble des phénomènes précédemment observés a pu être confirmé tandis qu'une méthode plus sûre et plus précise donnait la nouvelle série de valeurs suivantes pour E_m :

Direction de l'axe d'étirage.	E_m (%).
[001]	15
[011]	4
[111]	3,5

D'autre part, suivant les résultats d'une série d'expériences effectuées avec des aluminiums purs de titres conventionnels variant de 99,9 à 99,999 %, il ne semble pas que la valeur de E_m dépende sensiblement, dans les limites étudiées, de la pureté du métal (il semblerait toutefois qu'une amélioration de la pureté entraîne une légère augmentation de E_m).

On notera enfin que diverses recherches portant sur l'aluminium [(4), (5)] et le fer (6) ont permis d'illustrer clairement en les confirmant, les phénomènes décrits ci-dessus et nous envisageons d'étendre à d'autres métaux purs et à des alliages les déterminations de E_m et E_g.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) C. Goux et J. Montuelle, *Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 497.
(2) A. Hamelin et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 60, 1963, p. 85.
(3) A. Kobylanski, J. Levy et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 665.
(4) P. Lesbats, *Thèse*, Paris, 1964 et *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 886, 1967.
(5) A. Le Lann, P. Lesbats et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 258, série C, 1964, p. 3481.
(6) P. Morgand, *Thèse*, Paris, 1964 et *Mém. scient. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 361.

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire
et *Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Températures, chaleurs et cinétiques anisothermes des transformations* $\alpha \rightleftharpoons \beta$, *et* $\beta \rightleftharpoons \gamma$ *du plutonium.* Note (*) de MM. CLAUDE PRUNIER, ANTOINE RADENAC, CLAUDE ROUX et MICHEL RAPIN, présentée par M. Paul Bastien.

Les températures et les chaleurs des transformations $\alpha \to \beta$, $\beta \to \alpha$, $\beta \to \gamma$ et $\gamma \to \beta$ du plutonium sont mesurées par analyse enthalpique différentielle. L'interprétation cinétique des thermogrammes obtenue en reliant le taux des phases en présence au temps de transformation permet d'établir deux types de courbes cinétiques anisothermes, l'un pour les transformations $\alpha \to \beta$, $\beta \to \gamma$ et $\gamma \to \beta$, l'autre pour la transformation $\beta \to \alpha$.

1. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Les températures et les chaleurs des transformations $\alpha \to \beta$ et $\beta \to \gamma$ au chauffage, $\gamma \to \beta$ et $\beta \to \alpha$ au refroidissement, du plutonium contenant 580 millionièmes d'impuretés pour 22 éléments dosés sont mesurées au moyen d'un calorimètre à flux [(1), (2)] conçu pour l'analyse enthalpique différentielle. L'étalonnage du calorimètre, dont la température varie linéairement avec le temps, consiste à comparer l'aire a du thermogramme de la transformation de m grammes de plutonium à l'aire A engendrée par un phénomène thermique connu. A cet effet une résistance R est placée dans la cellule laboratoire, sur le tube de tantale oxydé qui contient le plutonium.

Pendant la transformation endothermique $\alpha \to \beta$ (ou $\beta \to \gamma$) un dégagement de chaleur est produit par R entre deux instants t_0 et t_f; le thermogramme obtenu (*fig.* 1) résulte de ces deux effets thermiques de signe opposé et la chaleur de transformation est alors

$$Q = -\frac{1}{4{,}184}\,\frac{M}{m}\,\frac{a}{A}\int_{t_0}^{t_f} v i \, dt \quad \text{cal/at-g}$$

(avec M, masse atomique du plutonium; v et i, valeurs instantanées de la tension appliquée à R et du courant qui circule).

Pour la transformation exothermique $\beta \to \alpha$ (ou $\gamma \to \beta$) on enregistre le thermogramme à la température T de transformation. Le décalage de température qui sépare les transformations au chauffage et au refroidissement permet de replacer le calorimètre à une température supérieure à T sans que la transformation inverse $\alpha \to \beta$ (ou $\beta \to \gamma$) ne se produise. On effectue alors dans des conditions identiques de programme de température et à T, un effet Joule au moyen de R ayant la même énergie et la même cinétique que la transformation $\beta \to \alpha$ (ou $\gamma \to \beta$).

Les mesures des températures sont effectuées au moyen de thermocouples étalonnés par les points de fusion de différents métaux purs entre 20 et 400°C et fixés, l'un sur la cellule laboratoire, l'autre sur la cellule témoin.

L'interprétation des thermogrammes permet d'obtenir les courbes cinétiques anisothermes des transformations. La fraction transformée, pour

chaque pourcentage des deux phases en présence, est calculée directement : les quantités de chaleur $q_1 = \int_t^{t_1} (dq/dt)\,dt$, $q_2 = \int_t^{t_2} (dq/dt)\,dt$, $q_3, q_4, \ldots, q_n$ absorbées pour les transformations endothermiques ou dégagées pour les transformations exothermiques aux temps $t_1, t_2, t_3, t_4, \ldots, t_n$ sont supposées proportionnelles aux quantités $m_1, m_2, m_3, m_4, \ldots, m_n$ transformées (*fig.* 1) à partir du temps t.

Ces quantités de chaleur sont rapportées à la quantité Q.

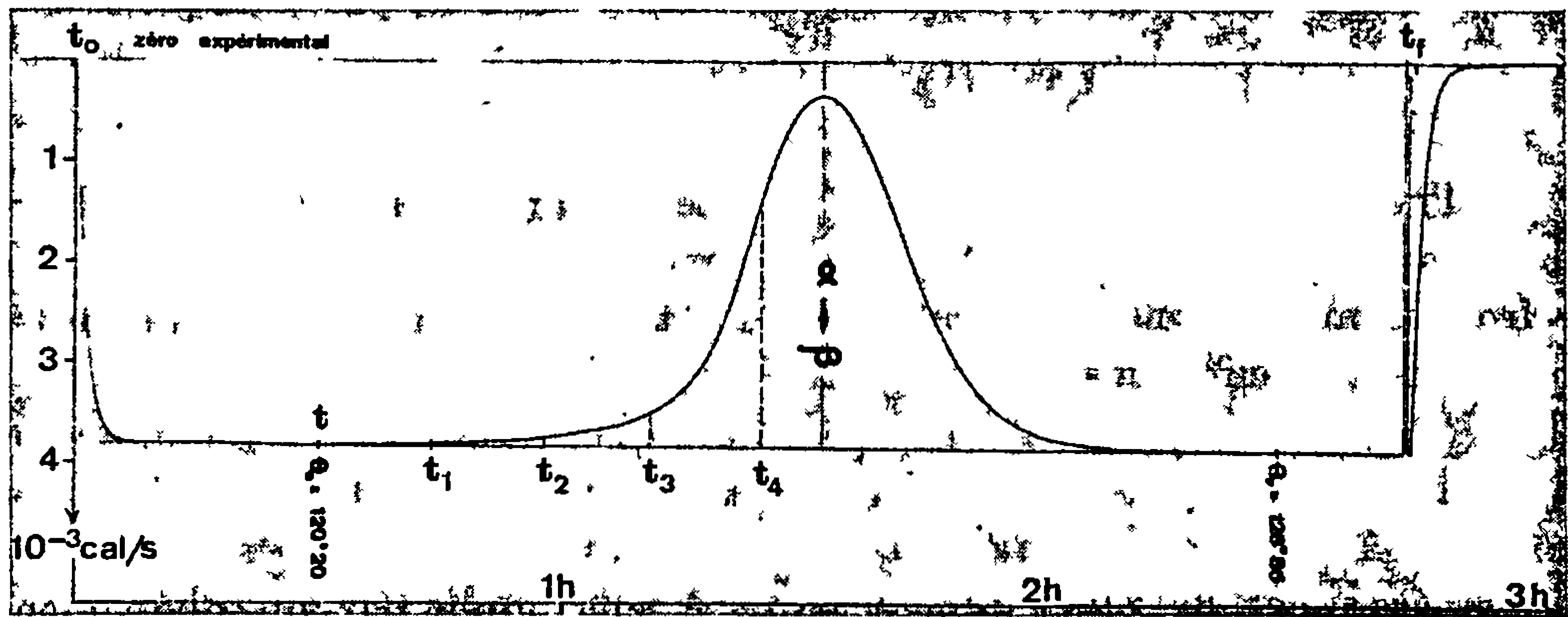


Fig. 1. — Thermogramme résultant d'un effet thermique Joule permanent et de la transformation $\alpha \to \beta$ de 1,486 g de plutonium à une vitesse de programme de température de 4,5°C/h.

2. Résultats. — Dans les résultats que nous présentons, le premier effet thermique détectable est pris comme température de transformation; par exemple, l'apparition au chauffage, de la phase β se produit à 119 ± 2°C et la disparition de la phase α n'est complète qu'à 128°C pour un échantillon de 1,486 g soumis à un programme de température de 4,5°C/h. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant :

Transformation.	Température (°C).	ΔH (cal/at-g).
$\alpha \to \beta$	119 ± 2	844 ± 10
$\beta \to \alpha$	81 ± 6	–
$\beta \to \gamma$	204 ± 6	123 ± 6
$\gamma \to \beta$	163 ± 2	—122 ± 6

Les écarts présentés par les températures des transformations $\beta \to \alpha$ et $\beta \to \gamma$ montrent que ces changements de phases sont sensibles à l'histoire thermique des échantillons. Nous avons montré dans un précédent travail [3] que la chaleur totale de la transformation $\beta \to \alpha$ est difficile à mesurer à cause des très faibles énergies mises en jeu par la dernière partie de la transformation.

L'interprétation cinétique des thermogrammes obtenus à une vitesse de programme de 6°C/h permet de suivre le degré d'avancement des

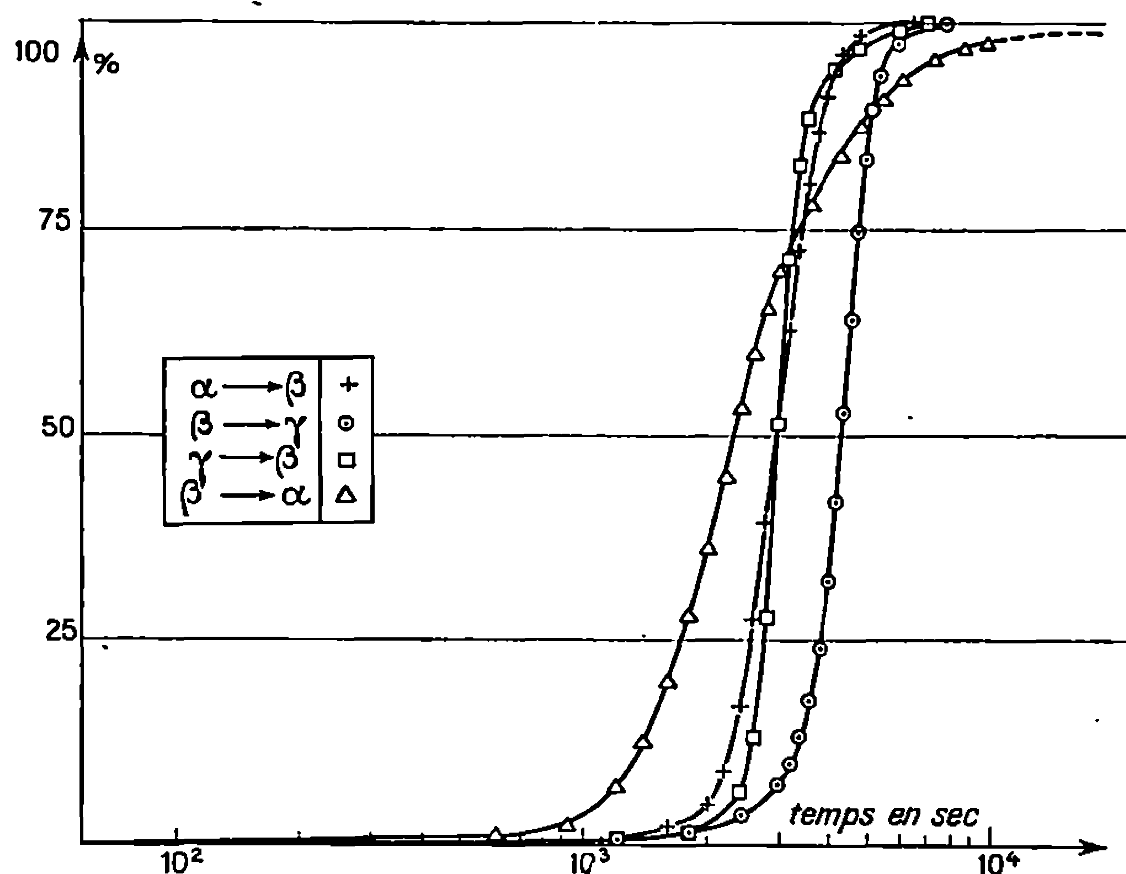


Fig. 2. — Courbes cinétiques anisothermes des différentes transformations à 6°C/h.

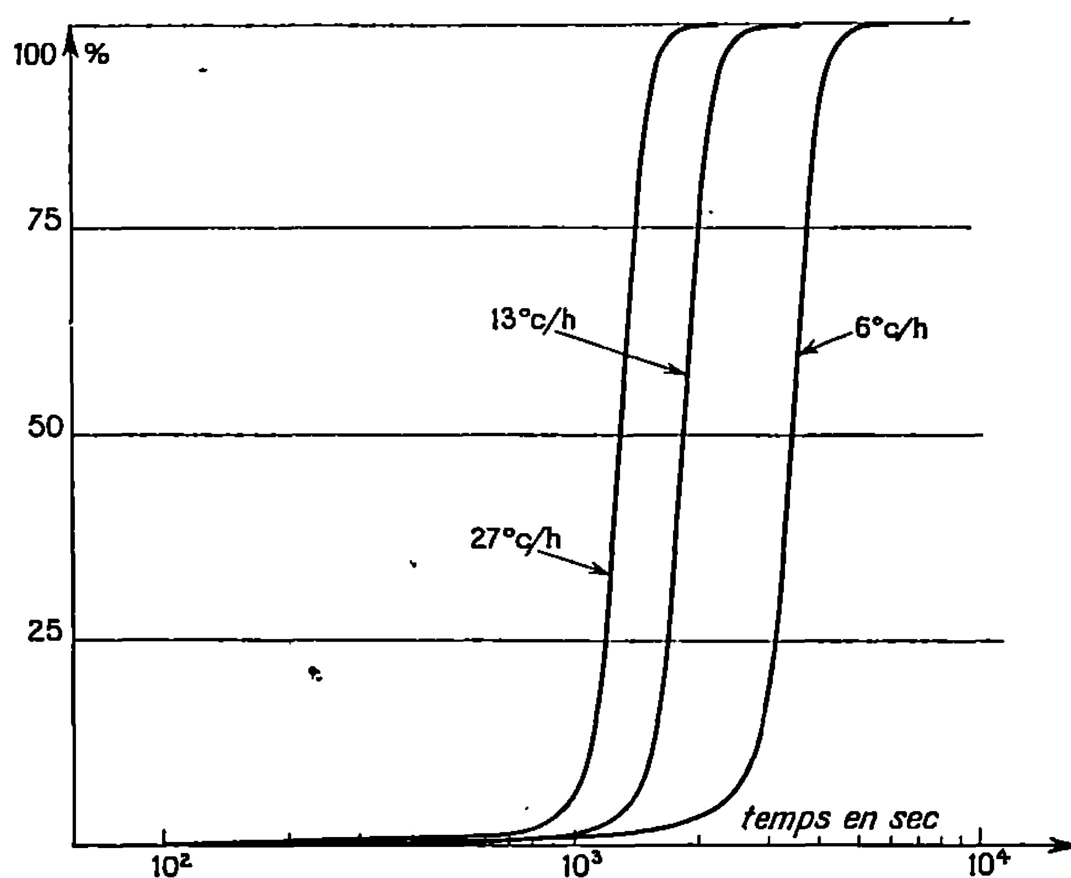


Fig. 3. — Courbes cinétiques anisothermes de la transformation $\beta \to \gamma$ à différentes vitesses du programme de température.

transformations en fonction du temps. L'allure générale des courbes (*fig.* 2) met en évidence deux types de courbes cinétiques anisothermes. Le premier correspond aux transformations $\alpha \to \beta$, $\beta \to \gamma$ et $\gamma \to \beta$ pour lesquelles la vitesse de transformation est maximale pour un taux de transformation de 50 % et augmente avec des vitesses croissantes du programme de température comme le montre l'étude réalisée à 6, 13 et 28°C/h pour la transformation $\beta \to \gamma$ (*fig.* 3). On peut amener en coïncidence ces trois courbes cinétiques par translation le long de l'axe des temps.

Les cinétiques des transformations des phases du plutonium ont été étudiées à partir des variations de volume ou de résistivité à des températures fixes. Nelson (4) et Spriet (5) ont ainsi établi les courbes caractéristiques des transformations par diffusion pour ces trois transformations. Comme ces dernières, les courbes cinétiques anisothermes d'analyse enthalpique différentielle ont une allure sigmoïdale (6). Le deuxième type de courbe cinétique correspond à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Dans les premiers stades de la transformation la vitesse est plus élevée que pour les transformations $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$, mais à partir d'un taux compris entre 70 et 90 %, la courbe cinétique de la transformation semble indiquer un changement de mécanisme.

(*) Séance du 14 avril 1969.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1955.
(2) J. L. Petit, L. Sicard et L. Eyraud, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1470.
(3) C. Prunier, A. Radenac, C. Roux et M. Rapin, *Scripta Métallurgica* (à paraître).
(4) R. D. Nelson, *Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys*; W. D. Wilkinson, *Interscience Publishers*, 1960, p. 215.
(5) R. Galerne et B. Spriet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3961.
(6) J. Burke, *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*, Pergamon Press, 1965.

(*C. E. A.*, B. P. n° 61,
92-*Montrouge*, *Hauts-de-Seine*.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Caractéristiques d'échantillons fractionnés de polyacrylate de n-butyle.* Note (*) de M. **Thierry Lucas**, présentée par M. Georges Champetier.

Sur des échantillons fractionnés de polyacrylate de *n*-butyle, dont les masses moléculaires moyennes en nombre ont été déterminées par osmométrie, nous avons calculé les valeurs du second coefficient du viriel pour des solutions toluéniques à 37°C. Il a été possible, après détermination de la température θ de Flory, d'obtenir des valeurs du rayon de giration des polymères en solution.

1. Préparation. — La polymérisation radicalaire de l'acrylate de *n*-butyle a été amorcée par l'azo-bis-isobutyronitrile et conduite à 60° en solution dans le benzène. En utilisant des proportions égales de monomère et de benzène, le corps obtenu au bout de 2 h de polymérisation est un polymère polymoléculaire.

2. Mode de fractionnement. — Après élimination du monomère et des oligomères, le polymère brut a été fractionné par précipitation classique au moyen de mélanges acétone-méthanol. Cette opération a été effectuée dans une enceinte thermostatée à ± 0°,1. Le nombre de fractions obtenues était au moins de 13 par fractionnement.

3. Caractérisation des fractions obtenues. — La masse moléculaire moyenne en nombre, $\overline{M}_n$, d'une partie de nos échantillons a été déterminée par osmométrie en solution dans le toluène à 37° (appareil « Hewlett-Packard 502 »). Le tableau réunit les données relatives à onze échantillons. Il porte, à titre indicatif, les valeurs du second coefficient du viriel A_2, calculées à partir de la relation

$$\frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{\overline{M}_n}\left(1 + \frac{A_2 \overline{M}_n c}{2}\right)^2,$$

expression dans laquelle le troisième coefficient du viriel est pris égal à

$$0,25\, A_2^2\, \overline{M}_n \quad (^1).$$

Cette relation implique la détermination préalable de $\overline{M}_n$. Le report des valeurs de A_2 en fonction de $\overline{M}_n$ sur un graphique bilogarithmique conduit dans ce cas à l'expression

$$A_2 = 0,0192\,(\overline{M}_n)^{-0,3} \quad (\text{mole.cm}^3.\text{g}^{-2}).$$

La valeur — 0,3 de l'exposant est en bon accord avec celles publiées pour le polyméthacrylate de méthyle dans le toluène [2], pour le polymé-

TABLEAU.

Masses moléculaires moyennes,
second coefficient du viriel et $[\eta]_\theta$ *d'échantillons de polyacrylate de n-butyle.*

Échantillon de polyacrylate de *n*-butyle.	Masses Moléculaires. Mesure directe. $\overline{M}_n$.	$\overline{M}_p$.	$\overline{M}_p/\overline{M}_n$.	Calcul par G. P. C. $\overline{M}_n$.	$\overline{M}_p$.	$\overline{M}_p/\overline{M}_n$.	$[\eta]_\theta$ (*).	$A_2.10^4$ (**)
1.......	–	1 770 000	–	930 000	1 615 000	1,73	0,82	–
2.......	750 000	–	–	740 000	1 652 000	2,23	0,76	3,16
3.......	550 000	800 000	1,45	496 000	897 000	1,80	0,608	3,58
4.......	440 000	–	–	407 000	497 000	1,19	–	3,92
5.......	305 000	–	–	255 000	583 000	2,28	–	4,26
6.......	250 000	318 000	1,27	293 000	350 000	1,19	0,36	4,42
7.......	247 000	–	–	286 000	348 000	1,20	–	4,70
8.......	216 000	–	–	221 000	264 000	1,19	–	4,56
9.......	180 000	–	–	162 000	191 000	1,17	–	5,70
10.......	173 000	200 000	1,17	180 000	222 000	1,23	0,29	4,87
11.......	108 000	–	–	102 600	127 000	1,23	–	5,79

(*) en $dl.g^{-1}$; (**) en $mole.cm^3.g^{-2}$.

thacrylate de *n*-butyle dans la butanone (3) et pour le polyacrylate de méthyle dans l'acétone (4).

Des mesures de diffusion de la lumière nous ont permis également de déterminer la masse moléculaire moyenne en poids de certains échantillons, assortie des indices de polymolécularité correspondants. Cet indice a pu être évalué, pour tous les échantillons, par calcul des aires des courbes obtenues en chromatographie de perméation sur gel (appareil « Waters, Recomat »). Dans tous les cas, les chromatogrammes obtenus ont montré une distribution unimodale, confirmant ainsi l'homogénéité des échantillons.

Nous avons d'autre part évalué la température θ de Flory caractéristique des solutions de polyacrylate de *n*-butyle dans l'isopropanol. La mesure des températures critiques de solubilité a permis de tracer le graphique :

$$T_c = f\left(\overline{M}_n^{-\frac{1}{2}}\right)$$

qui d'après la relation de Wagner et Flory (5) :

$$T_c \simeq \theta\left(1 - \frac{b}{\sqrt{\overline{M}_n}}\right)$$

donne par extrapolation la valeur

$$\theta = 288^\circ \pm 1^\circ\mathrm{K}.$$

Cette valeur est à rapprocher de la température 296,7°K trouvée pour le couple polyméthacrylate de *n*-butyle-isopropanol par Chinai et Valles [6]. Ce solvant a été ensuite utilisé pour déterminer le rayon de giration de certains échantillons, grâce à des mesures de viscosité à cette température.

La relation de Mark-Houwink-Sakurada : $[\eta]_\theta = \mathrm{K}\,\mathrm{M}^{\frac{1}{2}}$ fournit, en effet, la constante K à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]_\theta$.

On en déduit ensuite la distance quadratique moyenne $\overline{\mathrm{L}_0^2}$ entre les extrémités de chaque chaîne grâce à la relation de Flory et Fox [7] :

$$\frac{\mathrm{K}}{\Phi} = \left(\frac{\overline{\mathrm{L}_0^2}}{\mathrm{M}}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

En prenant $\Phi = 2{,}6.10^{21}$ (C. G. S.), nous avons obtenu le rapport

$$\left(\frac{\overline{\mathrm{L}_0^2}}{\overline{\mathrm{M}}_v}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}63.10^{-8} \quad \left(\mathrm{cm.g}^{-\frac{1}{2}}\right).$$

Signalons que Sumitomo et Hachihama [8] ont proposé la valeur 0,72 pour le polyacrylate d'éthyle.

L'introduction du rayon de giration $(\mathrm{R}_g)_0$ dans les conditions θ, défini par l'expression

$$(\mathrm{R}_g)_0 = [(\overline{\mathrm{R}_g^2})_0]^{\frac{1}{2}} = \frac{(\overline{\mathrm{L}_0^2})^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{6}}$$

permet de proposer, dans le cas présent, la relation

$$\frac{(\mathrm{R}_g)_0}{\overline{\mathrm{M}}_v^{\frac{1}{2}}} = 0{,}26.10^{-8} \quad \left(\mathrm{cm.g}^{-\frac{1}{2}}\right).$$

Ce rayon de giration, pour les échantillons (1), (3) et (6), a les valeurs respectives suivantes : 326, 228 et 140 Å, en prenant comme masse moléculaire de chaque échantillon une masse moyenne viscosimétrique $(\overline{\mathrm{M}}_v)$, évaluée en fonction de la polymolécularité de chaque échantillon.

Enfin, en désignant par $\overline{l_0^2}$ la distance quadratique moyenne entre les extrémités de chaque chaîne, calculée en supposant une libre rotation autour des liaisons carbone-carbone, on a pour les polymères vinyliques [9] :

$$\left(\frac{\overline{l_0^2}}{\overline{\mathrm{M}}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{\mathrm{M}_0^{\frac{1}{2}}}.$$

Cette expression, compte tenu de la masse du motif monomère ($\mathrm{M}_0 = 128$) permet de calculer le facteur de structure du polyacrylate de *n*-butyle

$\sigma = \left(\overline{L}_0^2/\overline{l}_0^2\right)^{1/2}$ dont la valeur moyenne est 2,33. Cette valeur est en bon accord avec celle déterminée pour le polyacrylate d'éthyle ($\sigma = 2{,}34$) ([8]) par Sumitomo et Hachihama.

(*) Séance du 2 juin 1969.

([1]) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, chap. VII.

([2]) T. G. FOX, J. B. KINSINGER, H. F. MASON et E. M. SCHUELE, *Polymer*, 3, 1962, p. 71.

([3]) R. VAN LEEMPUT et R. STEIN, *J. Polymer Sci.*, A, 1, 1963, p. 985.

([4]) L. TROSSARELLI et G. SAINI, *Atti Accad. Sci. Torino ' Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, 90, 1955-1956, p. 419.

([5]) WAGNER et P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 195-200.

([6]) S. N. CHINAI et R. J. VALLES, *J. Polymer Sci.*, 39, 1959, p. 363.

([7]) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, chap. XIV.

([8]) H. SUMITOMO et Y. HACHIHAMA, *Kobunshi Kagaku* (*Chem. High Polymers*, Tokyo), 12, 1955, p. 479.

([9]) M. KURATA et W. H. STOCKMAYER, *Advances in polymer Science*, 1963, p. 235.

(*Laboratoire*
de Chimie macromoléculaire
du C. N. R. S.,
Section Peintures et Vernis,
2, *rue Henry-Dunant*,
94 - *Thiais*, *Val-de-Marne*.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Monomères et polymères dérivés du cyano-4-diméthyl-2.2-butyraldéhyde. Homopolyamides et copolyamides aliphatiques préparés à partir du diamino-1.5-diméthyl-2.2-pentane.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Mileo, Bernard Sillion** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

On a préparé une série d'homopolyamides aliphatiques transparents dont on a examiné quelques propriétés : cristallinité, point de fusion, solubilité, stabilité thermique. Des copolyamides intermédiaires entre les premiers et leurs homologues non substitués ont aussi été obtenus.

Nous avons décrit, dans une Note précédente [1], la synthèse du diamino-1.5-diméthyl-2.2-pentane (DADMP) et de quelques polyamides à motifs aromatiques, obtenus par condensation de ce dernier avec des dichlorures d'acides aromatiques, suivant des méthodes interfaciale et en solution. Nous rapportons ici les résultats de l'homopolycondensation du DADMP avec quelques acides dicarboxyliques aliphatiques et de la copolycondensation de mélanges DADMP-hexaméthylènediamine avec l'acide adipique, ainsi que celle de l'adipate de diméthyl-2.2-pentanediammonium-1.5 avec l'acide ε-aminocaproïque.

A. Synthèse des polyamides. — 1° *Cas particulier du polyoxamide.* — La diamine est polycondensée avec l'oxalate de diéthyle suivant une réaction d'aminolyse classique. On isole un prépolymère que l'on polycondense par chauffage, en présence de SbF_3 comme catalyseur [2], à une température de 220°C (*voir* tableau I).

2° *Homopolyamides. — a. Préparation des « sels de nylon » :* Ils ont été obtenus par dissolution de quantités équimoléculaires des constituants dans un mélange éthanol-isopropanol. En raison de leur grande solubilité, ils sont recueillis par précipitation dans l'éther [3] (tableau I).

b. Polymérisation : La polymérisation des « sels de nylon » est effectuée en autoclave [4]. La première phase de la polycondensation est réalisée par chauffage à 225°C (2 h) sous pression autogène d'azote et la seconde par chauffage à la même température (3 h) sous une pression inférieure à 1 mm de mercure.

Les polyamides obtenus se présentent comme des masses dures, d'aspect analogue au verre, transparentes et incolores ou faiblement colorées en jaune. Ils présentent une forte adhérence au verre. On les récupère par dissolution dans l'alcool et reprécipitation dans l'éther (tableau I).

3° *Copolyamides.* — On a copolymérisé l'adipate de diméthyl-2.2-pentanediammonium avec l'adipate d'hexaméthylènediammonium d'une part, et avec l'acide ε-aminocaproïque d'autre part. On opère comme précédemment (le chauffage sous vide est effectué à 265°C pour les copolymères

TABLEAU I.

Sels de « nylon » et polyamides du DADMP avec $HOOC—(CH_2)_n—COOH$.

	Sel de nylon		Polyamide.				Stabilité thermique (5).			
							$T_{0,05}$ (°C).		$T_{0,20}$ (°C).	
n.	F (°C).	pH (1).	Symbole.	η_{inh} (2) (dl/g).	T_R (3) (°C).	T_G (4) (°C).	Argon.	Air.	Argon.	Air.
0 ...	–	–	DADMP.2	0,61	137	109	327	286	351	339
3 ...	143	6,90	DADMP.5	0,56	104	82	–	–	–	–
4 ...	152,5	7,02	DADMP.6	0,83	137	77	317	305	351	352
5 ...	157,5	7,29	DADMP.7	0,79	111	70,5	339	341	352	379
7 ...	128	7,22	DADMP.9	0,67	112	63	382	346	402	396
8 ...	127	7,15	DADMP.10	0,79	121	–	382	342	401	394
4 (6).	–	–	DADMP.6	0,51	157	–	–	–	–	–

(1) Mesuré en solution aqueuse à une concentration de 1 %; (2) Mesurée à 30°C, en solution à 0,5 g/100 cm³ dans le *m*-crésol; (3) Point de ramollissement mesuré au banc Kofier. Représente la température à laquelle la poudre commence à adhérer à la surface chauffante, 1 mn après son dépôt; (4) Point de transition vitreuse déterminé par analyse thermique différentielle; (5) $T_{0,05}$ et $T_{0,20}$ représentent les températures correspondant à des pertes de poids de 5 et 20 %. Programme linéaire de température : +1°C/mn; (6) Préparé par polycondensation interfaciale.

avec l'hexaméthylènediamine) en récupérant les polymères par dissolution dans un solvant approprié et reprécipitation dans l'éther (tableau II).

B. PROPRIÉTÉS DES POLYAMIDES. — 1° *Cristallinité.* — L'examen des clichés de diffraction des rayons X des homopolyamides ([5 a]), enregistrés selon Debye-Scherrer, montre que ces polymères sont totalement amorphes. On ne distingue d'autre part, dans leurs diagrammes d'analyse thermique différentielle ([5 b]) aucun pic de fusion ou de cristallisation même après recuit.

Tous les copolyamides DADMP.6/6.6 sont légèrement cristallins aux rayons X. La limite décelable semble être atteinte avec le produit C_4. L'A. T. D. confirme ces résultats : C_1, C_2, et C_3 ont des pics de fusion et de cristallisation bien définis tandis que pour C_4 on n'observe qu'une première fusion à peine visible et aucune cristallisation.

Les copolyamides DADMP.6/6 sont amorphes dès que le taux de motifs DADMP.6 atteint 20 %.

2° *Points de fusion.* — Les homopolyamides se caractérisent par une large zone de ramollissement et une thermoplasticité élevée. Pour les copolymères, le domaine de fusion se resserre au fur et à mesure que croît la cristallinité.

3° *Solubilité.* — Le polyoxamide est soluble à froid dans le *m*-crésol, le diméthylsulfoxyde et le chloroforme, à chaud dans le diméthylacétamide

TABLEAU II.

Copolyamides.

Nature.	Symbole.	Rapport molaire des monomères (1) (%) Sel 5'.6.	Sel 6.6.	Aspect.	η_{inh} (2) (dl/g).	T_R (3) (°C).	T_M (4) (°C).
DADMP.6/6.6...	C_1	20	80	Opaque	1,06	220	247
	C_2	40	60	»	1,08	191	219
	C_3	60	40	Translucide	1,00	164	171
	C_4	80	20	Transparent	0,89	127	134,5
	DADMP.6	100	0	»	0,83	137	–
		Sel 5'.6.	A.				
DADMP.6/6.....	C_5	15	85	Opaque	0,99	148	172
	C_6	20	80	Transparent	0,78	144	–
	C_7	30	70	»	0,79	132	–
	C_8	60	40	»	0,79	134	–

(1) Sel 5'.6 : adipate de diméthyl-2.2-pentanediammonium-1.5. — Sel 6.6 : adipate d'hexaméthylènediammonium (pH 7,56). — A : acide ε-aminocaproïque; (2) Mesurée à 30°C, en solution à 0,5 g/100 cm³ dans le *m*-crésol; (3) Point de ramollissement T_R mesuré au banc Kofler (*voir* tableau I); (4) Point de fusion cristalline déterminé par analyse thermique différentielle.

et le diméthylformamide. Il ne semble pas affecté par l'eau, l'éthanol et l'acétone.

Les homopolyamides DADMP.n sont solubles à froid dans le *m*-crésol, le DMSO, le DMAC, le DMF, l'éthanol. Ils sont plus ou moins gonflés par l'eau, le chloroforme et l'acétone.

Les solubilités des copolyamides sont intermédiaires entre celle des nylons 6.6 et 6 et celle des homopolyamides dérivés du DADMP.

4° *Stabilité thermique.* — Elle a été appréciée par thermogravimétrie effectuée sous argon et à l'air. On peut voir sur le tableau I que les stabilités thermiques augmentent assez rapidement quand on passe du DADMP.6 au DADMP.9 et se stabilisent. Les valeurs de $T_{0,05}$ et de $T_{0,20}$ sous argon du nylon 6.6 sont assez voisines de celles du polyamide DADMP.7, qui possède un nombre identique de fonctions amide pour 100 atomes de chaîne. Par contre, la valeur de $T_{0,05}$ à l'air est bien supérieure dans le cas du nylon DADMP.7, ce qui pourrait être dû à une protection par le groupe gemdiméthyle en β du NH.

5° *Spectres infrarouges.* — Ces derniers montrent une bande d'absorption due à la vibration de valence NH dans la région 3 290-3 310 cm^{-1}, une bande de faible intensité correspondant à une harmonique de la bande « amide II » entre 3 052 et 3 082 cm^{-1} et les deux bandes caractéristiques « amide I » et « amide II » respectivement vers 1 643 cm^{-1} (1 662 pour l'oxamide) et 1 543 cm^{-1} (1 510 pour l'oxamide).

L'effet stérique du groupement gemdiméthyle qui s'oppose à l'empilement régulier des chaînes et à l'établissement de fortes liaisons intermoléculaires (7), réduit donc suffisamment la cohésion moléculaire pour donner naissance à des polyamides entièrement amorphes dont les propriétés (point de fusion, solubilité, etc.) sont assez différentes de celles de leurs homologues non substitutés (6). A cet effet stérique s'ajoute, dans le cas des copolymères, l'influence de la répartition au hasard des motifs monomères.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) J. C. Mileo, B. Sillion et G. de Gaudemaris, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1949.

(2) S. D. Bruck (E. I. du Pont de Nemours Co.), U. S. Patent n° 2.977.340 du 28 mars 1961 et *Ind. Eng. Chem.*, Prod. Res. Developt., 2, 1963, p. 119.

(3) D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson et E. W. Spanagel, *J. Polymer Sci.*, 2, 1947, p. 306.

(4) R. G. Beaman et F. B. Cramer, *J. Polymer. Sci.*, 21, 1956, p. 223.

(5) Réalisés par les soins de Mme M. T. Chenebaux (5 a) et de J. Preve (5 b).

(6) G. Champetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 853.

(7) A. J. Yu et R. D. Evans, *J. Polymer Sci.*, 42, 1960, p. 249.

(Institut Français du Pétrole,
Département de Recherche,
Centre d'Études nucléaires,
CEDEX n° 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés à action oestrogène. Structure cristalline du diéthylstilboestrol.* Note (*) de MM. **Bernard Busetta** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

Le diéthylstilboestrol (*fig.* 1) est le dérivé dihydroxylé en 4-4′ de l'α, β-diéthylstilbène. Son activité hormonale qui est en tout point semblable à celle de l'oestradiol en fait le plus utilisé des oestrogènes de synthèse.

Suivant le mode de cristallisation utilisé il donne des formes cristallines différentes. Le travail présenté ici a été effectué sur un cristal obtenu par

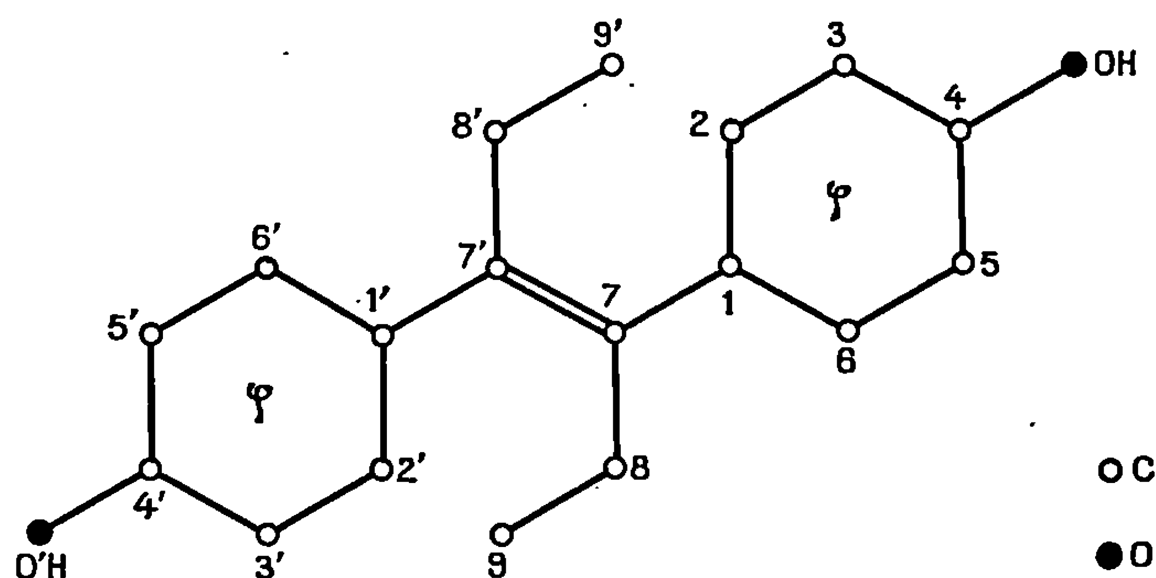


Fig. 1.

sublimation sous forme d'aiguilles orthorhombiques. Le groupe spatial est P *b c a*.

La maille cristalline est la suivante :

$$a = 18{,}992 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$b = 14{,}931 \quad »$$
$$c = 5{,}296 \quad »$$

La mesure de la densité a montré qu'il y avait 4 molécules par maille. La molécule étant centrosymétrique, l'unité asymétrique est donc constituée d'une demi-molécule.

Les intensités de 755 réflexions indépendantes dont 549 observables ont été mesurées à partir de rétigrammes de De Jong, l'axe de rotation du cristal étant Oz.

La structure a été déterminée par la méthode d'addition symbolique. Le travail a été mené à bien à l'aide de programmes écrits par B. Busetta en langage SPS pour ordinateur « I. B. M. » 1620.

L'origine a été fixée par le choix des signes de trois réflexions indépendantes :

h k l.	E.	Signe.
9 7 2	3,01	+
7 9 3	2,56	+
2 5 3	2,25	+

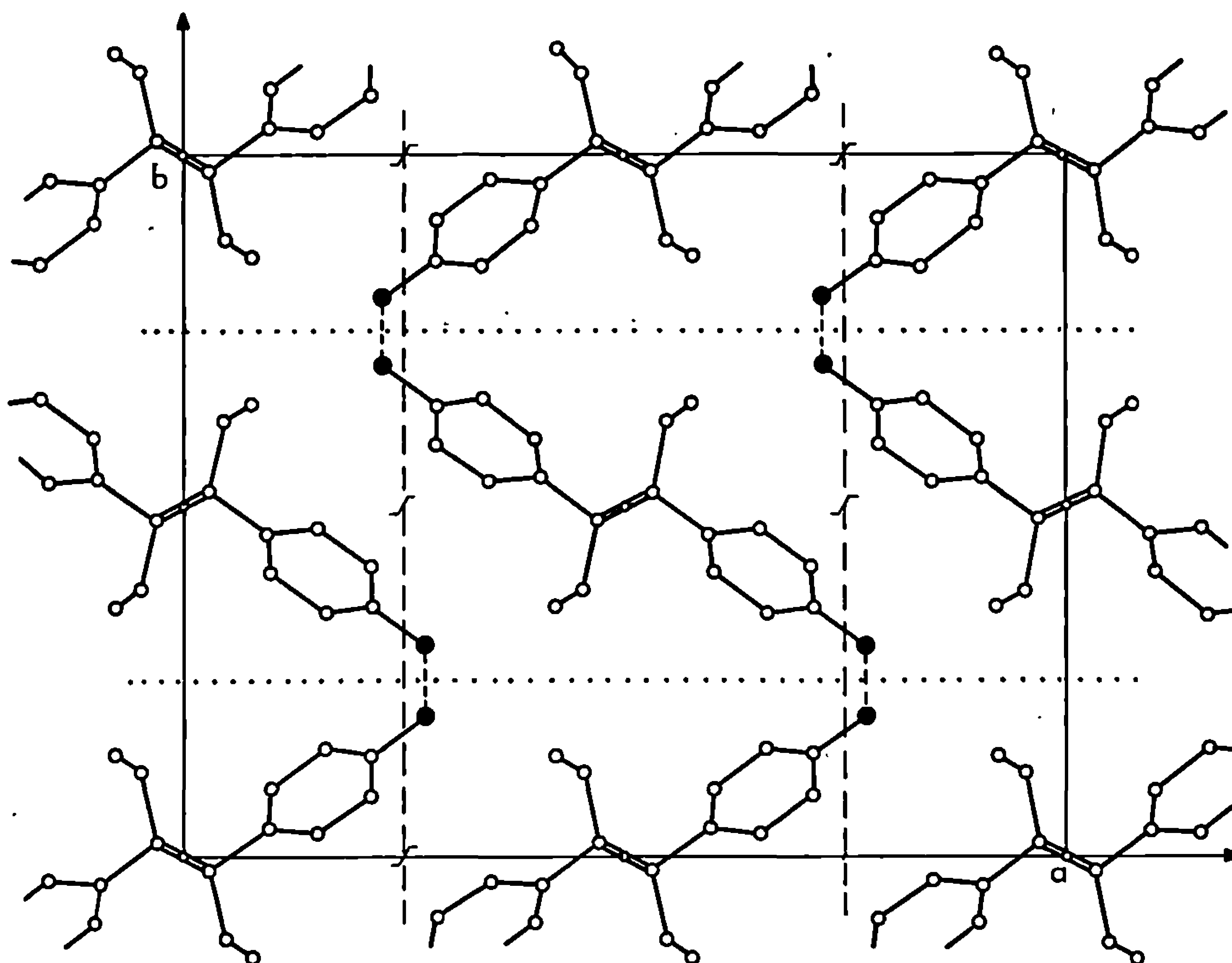


Fig. 2. — Projection de la structure suivant *c*.

Les trois symboles nécessaires pour amorcer la détermination automatique des signes ont été les suivants :

h k l.	E.	Symbole.
4 2 1	2,11	*a*
9 6 2	2,43	*b*
3 5 4	2,27	*c*

Au fur et à mesure de l'avance du processus de génération des signes la valeur de ces symboles a pu être précisée :

$$a = c \quad \text{puis} \quad b = - \quad \text{et enfin} \quad a = +.$$

Les signes de toutes les réflexions pour lesquelles E > 1 ont ainsi pu être fixés. Ceci représente environ le tiers des réflexions. Une synthèse de Fourier à l'aide de ces données a permis de localiser les atomes de l'unité asymétrique.

L'affinement des paramètres correspondant à une telle hypothèse de départ nous a conduit à un facteur résiduel R = 0,14 avec un facteur d'agitation thermique isotrope pour chaque atome.

Ces paramètres sont les suivants :

	x.	y.	z.	B.
C (1)	0,096	0,040	0,430	2,4
C (2)	0,099	0,098	0,226	3,3
C (3)	0,159	0,153	0,187	3,2
C (4)	0,213	0,145	0,358	2,8
C (5)	0,214	0,088	0,559	3,5
C (6)	0,152	0,034	0,597	3,3
C (7)	0,031	—0,018	0,477	2,7
C (8)	0,047	—0,120	0,466	3,3
C (9)	0,078	—0,144	0,206	4,8
O	0,274	0,201	0,331	3,6

La projection suivant [001] correspondant à ces paramètres est représentée sur la figure 2.

Les molécules sont liées entre elles par des enchaînements infinis de ponts hydrogène dans la direction *c* et de longueur 3 Å.

L'angle dièdre du plan de deux cycles liés par liaisons hydrogène est de 88°.

Nous poursuivons actuellement l'affinement tridimensionnel sur ordinateur « I. B. M. » 360-44 pour améliorer la précision sur la position des atomes et localiser les atomes d'hydrogène.

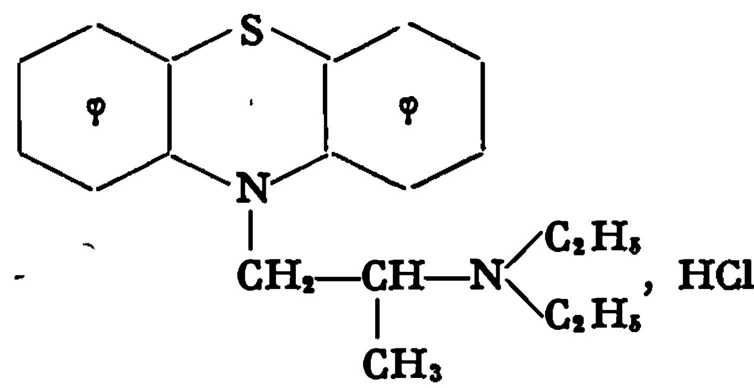
(*) Séance du 12 mai 1969.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie,*
Faculté des Sciences,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du chlorhydrate de [(diéthyl-amino-2' méthyl-2') éthyl]-10 phénothiazine.* Note (*) de Mlle **Marie-Reine Calas** et M. **Pierre Marsau**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé, connu également sous le nom de « parsidol » ou isothazine, entre dans le groupe des nombreux dérivés de la phénothiazine utilisés en pharmacologie dont l'étude se poursuit au laboratoire [(1), (2) (3)].

Sa formule développée est



Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$a = 8,84 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 14,48 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 14,84 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 98^\circ 24' \pm 15'.$$

TABLEAU.

Paramètres atomiques.

	x.	y.	z.	B (Å²).
C (1)	0,2680	0,2192	0,5165	2,759
C (2)	0,1242	0,2065	0,4657	3,125
C (3)	0,0775	0,1185	0,4396	4,048
C (4)	0,1697	0,0441	0,4624	4,939
C (5)	0,3128	0,0546	0,5144	4,255
C (6)	0,3638	0,1433	0,5407	3,058
S (7)	0,5511	0,1608	0,5982	3,539
N (8)	0,3257	0,3086	0,5453	2,476
C (9)	0,4030	0,3184	0,6368	2,571
C (10)	0,3700	0,3892	0,6924	3,105
C (11)	0,4537	0,3952	0,7809	3,991
C (12)	0,5637	0,3314	0,8134	4,736
C (13)	0,5900	0,2585	0,7591	3,712
C (14)	0,5094	0,2514	0,6687	2,229
C (15)	0,2500	0,3889	0,5002	2,610
C (16)	0,2791	0,3919	0,3997	2,135
N (17)	0,1758	0,4607	0,3495	2,460
C (18)	0,1635	0,4491	0,2448	3,860
C (19)	0,1045	0,3545	0,2129	5,897
C (20)	0,2143	0,5591	0,3771	3,411
C (21)	0,0831	0,6273	0,3431	4,280
C (22)	0,4482	0,4091	0,3941	2,977
Cl (23)	—0,1415	0,4041	0,3867	2,834

Groupe spatial : P $2_1/c$ avec 4 molécules par maille.

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir d'un diffractogramme de poudre avec étalon interne. Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées à partir de rétigrammes de De Jong par comparaison visuelle avec une échelle étalon.

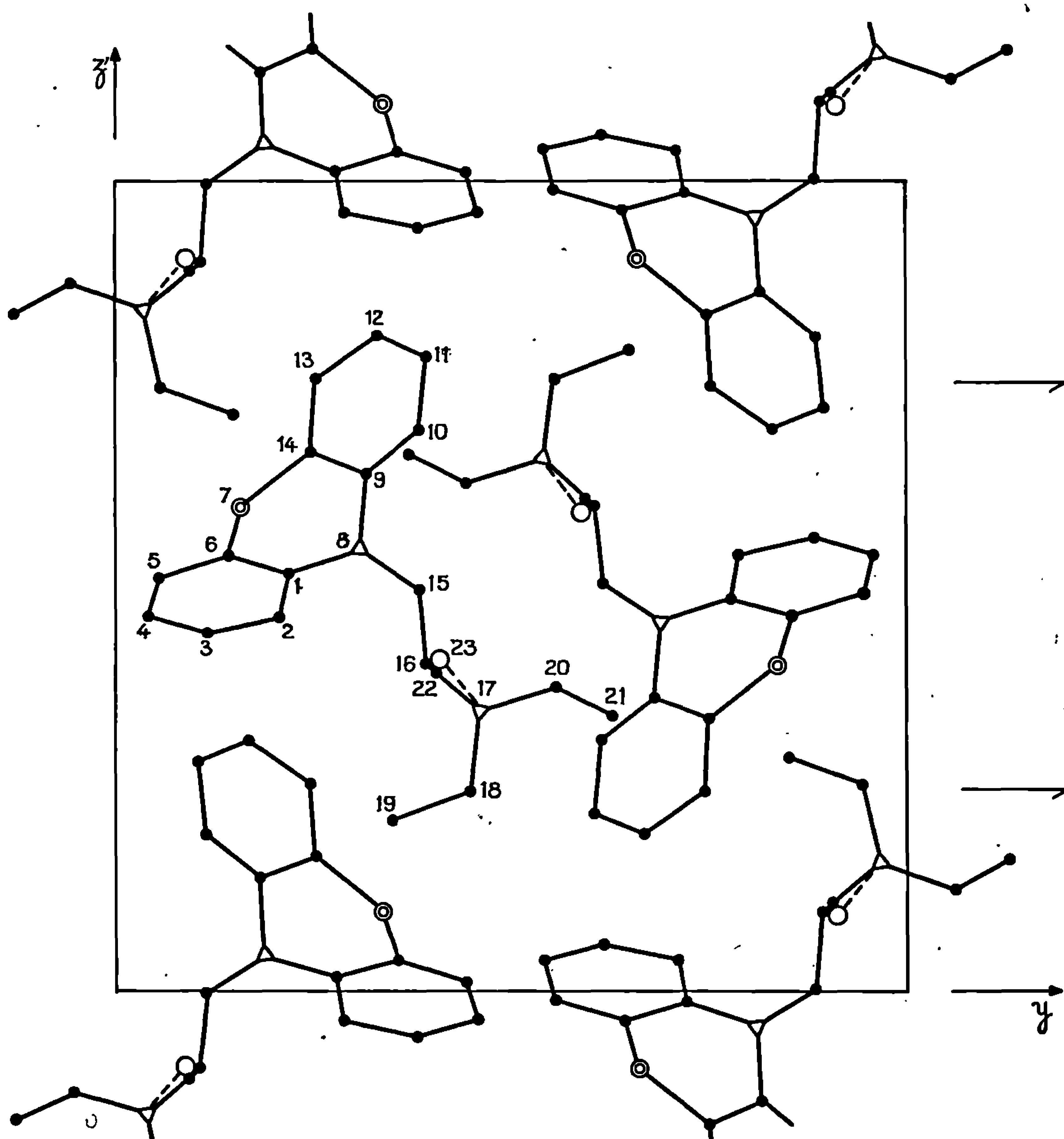


Fig. 1. — Projection suivant l'axe O*x*.

Le monocristal utilisé avait la forme d'un prisme de section rectangulaire d'environ 0,2 × 0,5 mm. La direction naturelle d'allongement est [100].

Structure cristalline. — L'isothazine présente une grande analogie avec la diéthazine ([1]) dont nous avons précédemment déterminé la structure cristalline : les formules chimiques et les mailles cristallines sont très voisines, le groupe spatial est identique, toutes deux cristallisent

aisément dans un mélange de chloroforme et xylène en prismes de formes semblables. Les facteurs F(0*kl*) sont assez grossièrement comparables.

Nous avons tenté d'appliquer aux facteurs F(0*kl*) de l'isothazine, les signes déterminés pour des facteurs correspondants de la diéthazine,

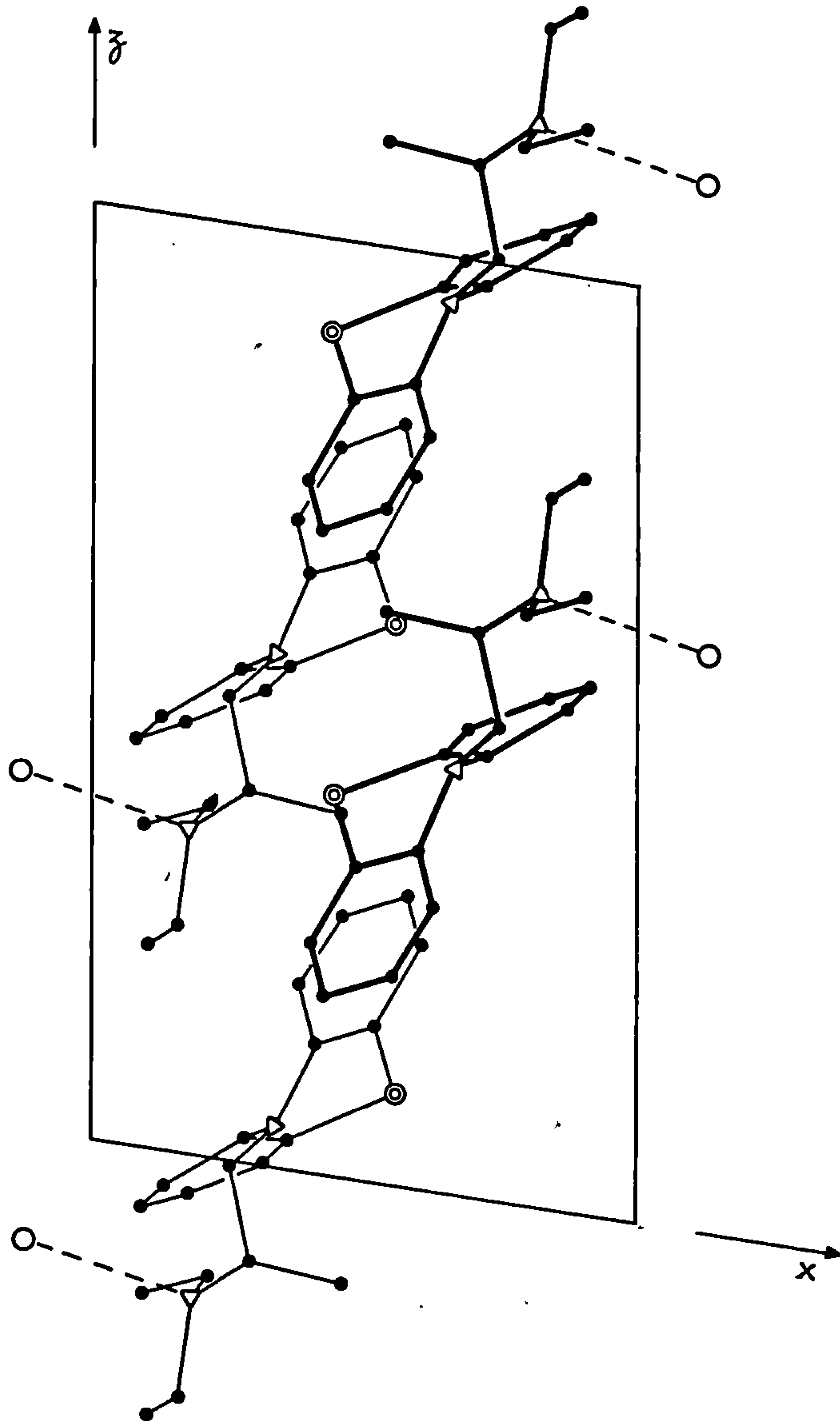


Fig. 2. — Projection suivant l'axe O*y*.

chaque fois que les modules étaient très proches. Ceci nous a permis d'obtenir un contour bien défini de la molécule en projection suivant l'axe O*x*, seule projection ne présentant pas de superpositions moléculaires. Malheureusement les atomes C_{16}, C_{22} et Cl_{23} se projettent pratiquement

en un même point (*fig.* 1) et il n'a pas été possible de déterminer leur position.

Aussi avons-nous abandonné toute tentative de résolution par analogie et appliqué la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle. Nous avons déterminé 421 facteurs de structures sur 1992 [4]. Un calcul de densité électronique a fait apparaître la molécule pratiquement sans ambiguïté.

Nous avons affiné les paramètres atomiques par la méthode des moindres carrés : le facteur de reliabilité est passé de la valeur $R = 0,31$ (départ) à 0,14, chaque atome étant affecté d'une agitation thermique isotrope. En appliquant une agitation thermique anisotrope le facteur de reliabilité a pris la valeur 0,113.

Les longueurs et angles de liaisons sont en bon accord avec les valeurs communément admises. Nous souhaitons préciser les positions des atomes d'hydrogène particulièrement nombreux (24) et pouvoir établir une comparaison significative avec la structure affinée de la diéthazine [5] : à cet effet nous réalisons actuellement une nouvelle série de mesures sur un cristal de plus petites dimensions et de section plus régulière.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) MARSAU, HOUSTY et MARTINEZ, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1311.

(2) BUSETTA et MARSAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 692.

(3) ESCOBAR, MARSAU et CLASTRE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1399.

(4) Une comparaison *a posteriori* a montré que sur ces 421 signes, 148 auraient pu être déterminés avec certitude par la méthode du remplacement isomorphe.

(5) P. MARSAU, *Acta Cryst.* (sous presse).

(*Laboratoire de Cristallographie*
et Minéralogie
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le digermanate d'indium* $In_2Ge_2O_7$. Note (*) de M. GUY ODENT et Mme FAÏZA ANNABI, présentée par M. Georges Champetier.

Le digermanate d'indium a été obtenu par chauffage de mélanges de bioxyde de germanium GeO_2 et de sesquioxyde d'indium In_2O_3 au-dessus de 900°C. Les propriétés physicochimiques du digermanate ont été étudiées.

Par chauffage de mélanges de bioxyde de germanium GeO_2 et de sesquioxyde d'indium In_2O_3 nous avons obtenu un seul composé : le digermanate d'indium $In_2Ge_2O_7$. L'action de ces deux oxydes a été étudiée dans un domaine de température de 700 à 1300°C; le rapport

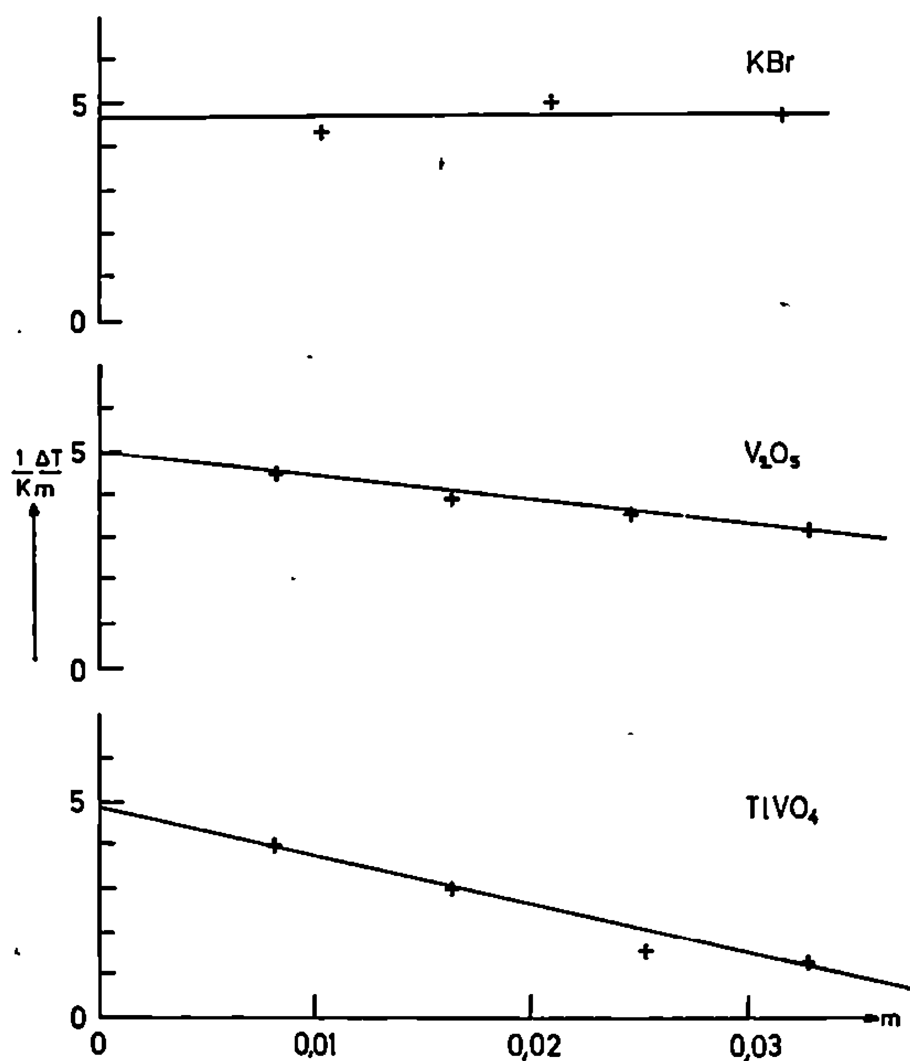


Fig. 1. — Cryoscopie de $In_2Ge_2O_7$.

molaire $R = GeO_2/In_2O_3$ varie de 0,25 à 4. Le sesquioxyde d'indium In_2O_3 est préalablement chauffé à 500°C afin d'éliminer les traces d'eau qu'il peut contenir.

Les diagrammes de poudres de diffraction de rayons X manifestent une seule phase obtenue pure pour $R = 2$. En dehors de cette valeur, la phase nouvelle est mélangée à l'un ou à l'autre des deux oxydes générateurs : GeO_2 ou In_2O_3 suivant que $R > 2$ ou < 2.

La réaction débute vers 900°C, mais elle est lente. Pour obtenir une réaction totale, il est nécessaire de chauffer les échantillons pastillés sous

une pression d'environ 13 t/cm² à 1000°C durant 24 h puis de reprendre le produit plusieurs fois — nouveaux broyages, chauffe dans les mêmes conditions (température et durée) — et enfin à 1200°C pendant 24 h à nouveau. Dans ces conditions, pour $R \leqq 2$ aucune perte de poids n'est observée. Pour des mélanges plus riches en GeO_2 l'excès de cet oxyde se sublime. De tels mélanges portés à 1300°C subissent une perte de poids correspondant au départ du bioxyde de germanium en excès.

Le produit obtenu est blanc, alors que les mélanges d'oxydes mis en jeu sont jaunes. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique même dilué. La solution ainsi obtenue abandonne son indium par précipitation du complexe avec l'hydroxyquinoléine. Par contre, le germanium ne forme

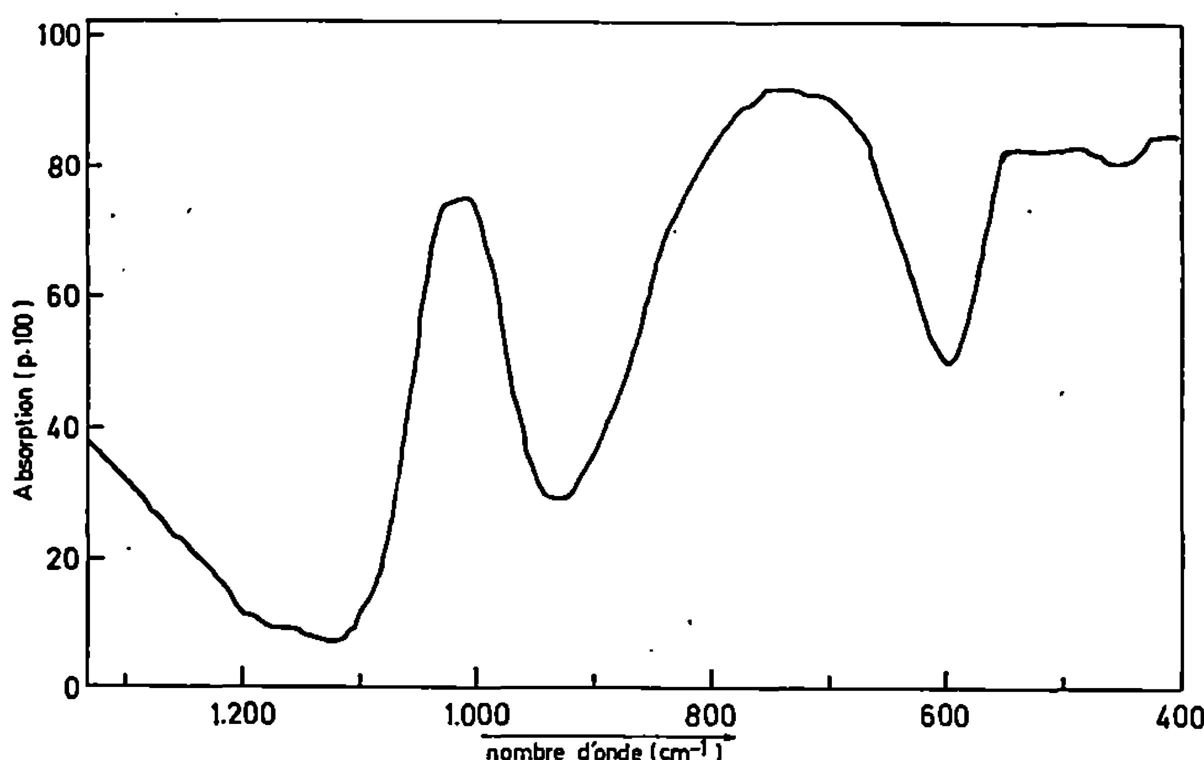


Fig. 2. — Spectre infrarouge de $In_2Ge_2O_7$.

pas son complexe habituel avec la phénylfluorone. Une fusion au carbonate de sodium donne une masse soluble dans l'eau chaude; les éléments In et Ge se comportent alors normalement envers leurs réactifs habituels. On vérifie que l'on a atome Ge/atome In = 1 pour tous les mélanges donnant la seule phase nouvelle.

Le composé obtenu correspond donc à l'union de 1 mole In_2O_3 avec 2 moles GeO_2, soit $In_2Ge_2O_7$.

Il est bien cristallisé. Les distances interréticulaires sont réunies dans le tableau.

Ce composé a pour densité d_4^{20} 5,634, celle-ci ayant été mesurée dans le xylène.

Il est diamagnétique, avec à 20°C une susceptibilité $\chi = 1,19.10^{-6}$ C. G. S.

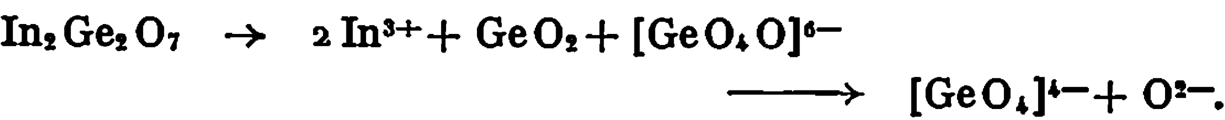
Sa cryoscopie dans divers « solvants » : orthovanadate de thallium $TlVO_4$ [1], hémipentoxyde de vanadium V_2O_5, bromure de potassium KBr manifeste des résultats concordants : cinq particules non communes avec

TABLEAU.

Diagramme de poudres de diffraction de rayons X de $In_2Ge_2O_7$.

Ce travail.				D'après référence ([6]).			
d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
5,24	19	1,696	7	5,23	16	1,702	13
4,82	17	1,635	7	4,82	15	–	–
–	–	1,625	11	3,607	12	1,632	20
–	–	1,603	3	3,531	3	1,605	5
3,269	49	1,581	4	–	–	–	–
3,250	100	1,572	10	3,257	100	1,577	18
3,015	51	1,554	8	3,020	57	–	–
2,864	2	1,545	15	2,931	8	1,550	28
2,672	25	–	–	2,675	30	1,524	3
2,619	36	1,506	6	2,620	40	1,510	11
2,459	15	1,503	3	2,466	20	–	–
2,428	15	1,486	4	2,435	20	1,489	6
2,404	10	1,482	3	2,412	16	–	–
2,346	9	1,465	7	2,348	12	1,466	11
2,252	13	1,441	3	2,258	17	–	–
2,198	5	1,431	10	2,202	10	1,434	18
2,173	8	1,428	8	2,178	10	–	–
2,147	4	1,424	8	2,150	8	–	–
2,098	12	1,374	5	2,103	20	1,378	7
2,056	2	1,372	4	2,057	3	–	–
2,000	4	1,363	8	2,001	7	1,367	15
1,947	17	–	–	1,953	27	1,331	5
1,871	3	1,317	4	1,878	7	1,321	7
1,776	5	1,271	4	1,783	9	1,275	5
1,758	7	1,216	3	1,767	10	1,219	5
1,738	8	1,888	3	1,747	16	–	–
1,714	20	1,181	3	1,719	33	–	–

celles du solvant (*fig.* 1). Le bioxyde GeO_2 donnant dans V_2O_5 fondu une seule particule non commune avec celle du solvant ([2]), nos résultats militent en faveur de la dissociation de $In_2Ge_2O_7$ comme suit :



$$In_2Ge_2O_7 \rightarrow 2\,In^{3+} + GeO_2 + [GeO_4O]^{6-} \longrightarrow [GeO_4]^{4-} + O^{2-}.$$

La spectroscopie infrarouge dans le nujol montre deux pics respectivement à 1015 et 740 cm^{-1} suivis d'une bande dans la région de 600 à 400 cm^{-1} (*fig.* 2). On ne retrouve pas l'ensemble des pics signalés pour les pyrogermanates de lanthanides [([3]), ([4]), ([5])]; le spectre infrarouge est ici fort simplifié et se rapproche davantage de celui du pyrogermanate de scandium.

Le composé étudié peut donc être considéré comme un digermanate; l'élément In figure comme cation simple, alors que Ge y fait partie d'un anion complexe.

La phase $In_2Ge_2O_7$ a été signalée pendant l'achèvement de ce travail ([6]) qui en précise les propriétés.

(*) Séance du 12 mai 1969.

([1]) A. Chrétien et P. Fleury, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1133.
([2]) R. Kohlmuller et N. Leitner, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 275.
([3]) T. F. Tenisheva, A. N. Lazarev et T. M. Pavlyukevich, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, Ser. Khim., 9, 1965, p. 1553.
([4]) T. F. Tenisheva et coll., *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 10, 1965, p. 1764.
([5]) J.-P. Labbe, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 317.
([6]) E. S. Sarkisov, Yu. M. Khozmainov et R. A. Lidin, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Neorg. Mat., 4, 1968, p. 473.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du césium métallique sur les aldéhydes.*

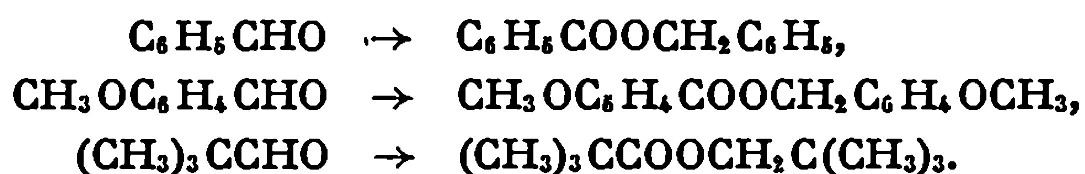
Note (*) de MM. Michel Borsier et Ralph Setton, présentée par M. Georges Champetier.

L'action catalytique du césium métallique sur les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques non énolisables (tels que l'aldéhyde benzoïque, anisique ou pivalique) conduit, par duplication oxydoréductrice, à la formation de l'ester correspondant. Un mécanisme de réaction est proposé, faisant intervenir successivement deux radicaux libres différents qui ont été mis en évidence par R. P. E.

La formation d'esters à partir d'aldéhydes par autocondensation en milieu basique (réaction de Cannizzaro) est bien connue et son mécanisme semble maintenant être parfaitement élucidé ([1]). Il existe cependant un deuxième mode d'autocondensation des aldéhydes en esters provoqué par l'action directe d'un métal alcalin (et principalement du césium) sur l'aldéhyde, à condition que ce dernier ne soit pas « énolisable », donc qu'il n'ait pas d'hydrogène sur le carbone adjacent au groupe carbonyle. Dans le cas des aldéhydes énolisables, tels que l'aldéhyde phénylacétique et l'aldéhyde butyrique, l'action du césium métallique provoque un dégagement d'hydrogène et la formation d'un composé césié.

Méthode expérimentale. — Le césium (0,01 à 0,02 at-g) est distillé dans le tube laboratoire par la méthode de De Postis ([2]) puis refroidi dans l'azote liquide. Après distillation froide de l'aldéhyde préalablement purifié (0,1 à 0,2 mole) dans le tube, l'ensemble est ramené à la température ambiante. Le césium se dissout alors dans l'aldéhyde liquide sans dégagement gazeux appréciable en donnant une coloration rouge orange due à la présence d'un radical libre que l'on peut mettre en évidence par résonance paramagnétique électronique. La dissolution du métal est fortement exothermique et il faut veiller à ne pas atteindre la température de fusion du métal pour éviter que la réaction ne devienne incontrôlable. Au bout d'un temps plus ou moins long suivant les cas, une deuxième phase de la réaction se manifeste par une nouvelle élévation de température et une modification profonde de la couleur qui vire au bleu vert. La R. P. E. montre qu'il existe encore un radical libre en solution (ou suspension). L'hydrolyse du mélange réactionnel provoque un départ d'hydrogène et la décoloration immédiate de l'ensemble.

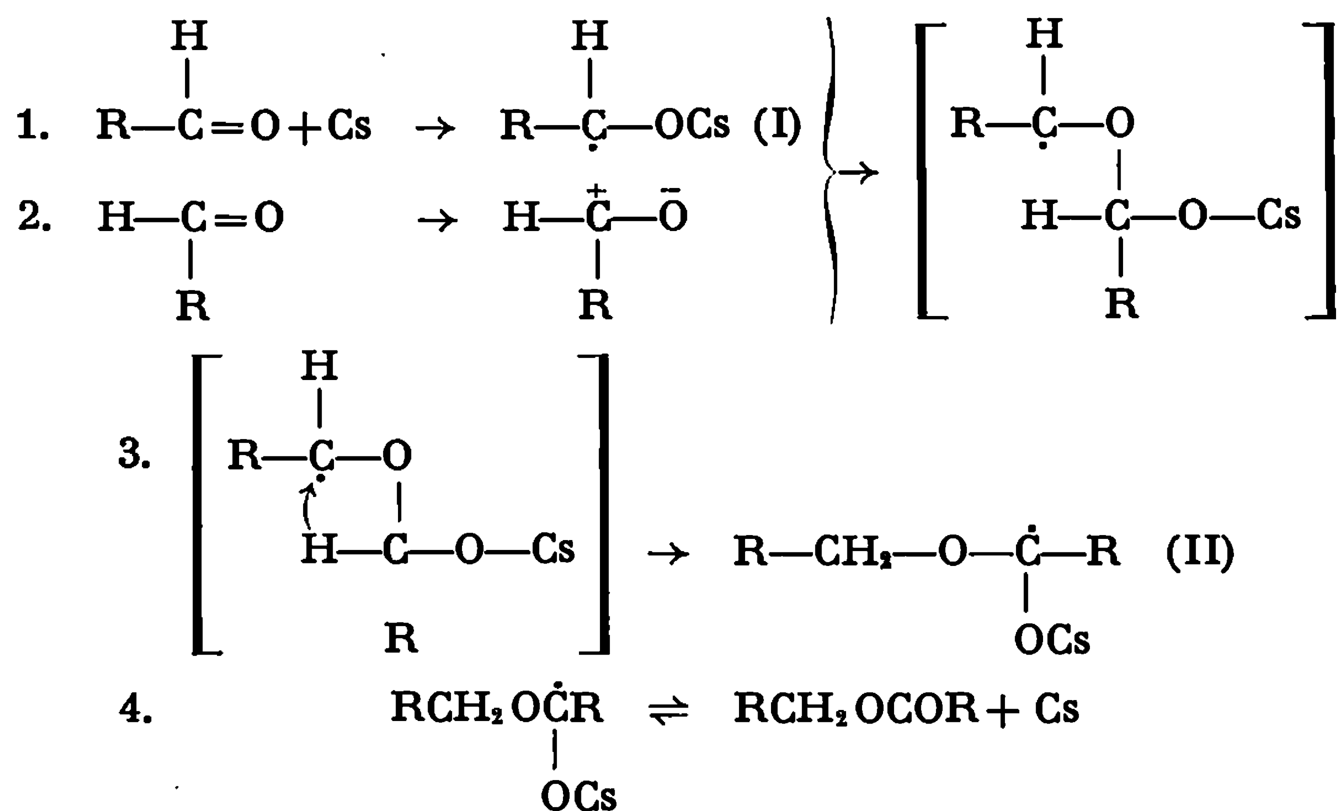
Résultats. — La phase organique contient environ 20 % de l'aldéhyde mis en réaction, le reste étant constitué par l'ester de duplication. Nous avons ainsi obtenu les transformations suivantes à partir des aldéhydes benzoïques, *p*-méthoxybenzoïques et pivaliques :



$$C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5COOCH_2C_6H_5,$$
$$CH_3OC_6H_4CHO \rightarrow CH_3OC_6H_4COOCH_2C_6H_4OCH_3,$$
$$(CH_3)_3CCHO \rightarrow (CH_3)_3CCOOCH_2C(CH_3)_3.$$

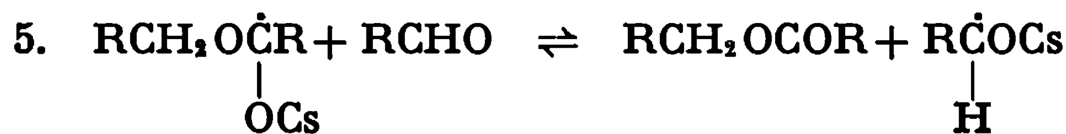
Les esters ainsi formés ont été identifiés soit par comparaison de leur spectre d'absorption infrarouge avec celui de l'ester pur, soit par saponification et identification de l'acide et de l'alcool correspondants.

Le mécanisme de formation de l'ester peut alors être le suivant :



Les deux radicaux (I) et (II) seraient, suivant cette hypothèse, ceux mis en évidence par la R. P. E., et des essais sont actuellement en cours pour parfaire leur identification.

Plusieurs constatations expérimentales viennent étayer le mécanisme proposé. En premier lieu, la distillation froide du mélange réactionnel avant toute hydrolyse montre que l'ester est, à ce moment, déjà formé. Par ailleurs, la mobilité de l'atome d'hydrogène du groupement H—C—OCs invoquée dans la réaction 3 a déjà été observée expérimentalement par Thomas [3] qui a montré que la pyrolyse des alcoolates de césium RCH_2CH_2OCs donnait très facilement les alcoolates vinyliques correspondants $RCH{=}CHOCs$. Enfin, la présence d'une faible proportion d'aldéhyde inchangé peut aisément être expliquée en considérant que la réaction 4 devrait, en fait, être mise sous la forme

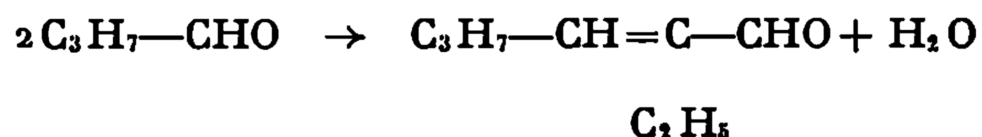


Or, au fur et à mesure que la réaction globale progresse, la concentration en ester augmente alors que celle de l'aldéhyde diminue. Tout concourt donc à déplacer l'équilibre 5 vers la gauche, donc à empêcher la conversion totale de l'aldéhyde en ester.

Action sur les aldéhydes énolisables. — Avec les aldéhydes énolisables, l'action du césium porte sur les hydrogènes mobiles situés en α du groupement carbonyle. Il y a, dans tous les cas, un dégagement d'hydrogène, mais les produits de réaction diffèrent suivant les aldéhydes étudiés.

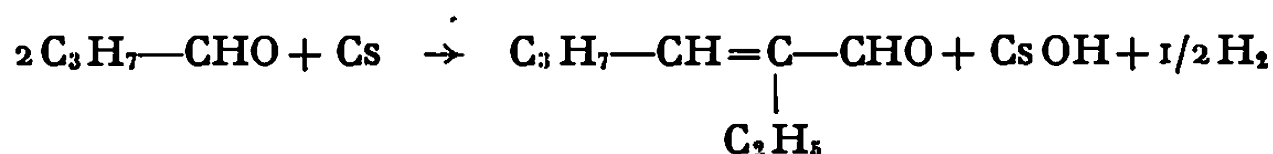
Avec l'aldéhyde phénylacétique ($C_6H_5-CH_2-CHO$), la réaction n'est pas très violente; il y a dégagement d'hydrogène et apparition d'un solide gris noir. Ce composé césié se décompose violemment à l'hydrolyse et la phase organique libère une substance visqueuse non cristallisable qui est un polymère dont le spectre infrarouge ressemble à celui du polystyrène.

L'action du césium métallique sur l'aldéhyde butyrique est différente puisque très violente dès le départ. Lorsque le dégagement d'hydrogène est terminé, la réaction semble, elle aussi, être achevée et l'hydrolyse n'apporte aucune modification supplémentaire. L'analyse des produits de réaction montre qu'à côté de l'aldéhyde en excès, on obtient le 2-éthyl-hexénal. Ce composé résulte d'une déshydratation entre deux molécules d'aldéhyde. C'est une réaction bien connue de l'aldéhyde butyrique [4] :



$$2\,C_3H_7\text{—}CHO \rightarrow C_3H_7\text{—}CH{=}\underset{\displaystyle C_2H_5}{C}\text{—}CHO + H_2O$$

Le césium joue donc un rôle de catalyseur identique à celui des autres composés déjà essayés; de plus, il réagit avec la molécule d'eau fournie par la condensation :



$$2\,C_3H_7\text{—}CHO + Cs \rightarrow C_3H_7\text{—}CH{=}\underset{\displaystyle |\atop C_2H_5}{C}\text{—}CHO + CsOH + 1/2\,H_2$$

L'action du césium porte donc sur les hydrogènes mobiles, mais les produits finaux dépendent de l'aldéhyde étudié.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) C. K. Ingold, *Structure and mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 704 à 710.

(2) J. de Postis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (II), 5, 1944, p. 196.

(3) G. Thomas, *Thèse*, 1951, p. 20 à 24, Masson, Paris; *Ann. Chim.*, 6, 1951, p. 367 à 405.

(4) Raupenstrauch, *Monats. Chem.*, 8, 1865, p. 112.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences,
45-Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du radical thiazolyl-2 en série aromatique.* Note (*) de MM. **Gaston Vernin, Bernard Barré, Henri Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du radical thiazolyl-2 obtenu dans la réaction de Gomberg, par décomposition du sel de diazonium de l'amino-2 thiazole dans le benzène, le toluène, le chlorobenzène, l'anisole, le nitrobenzène, la pyridine, la méthyl-4 pyridine et la diméthyl-2.6 pyridine a permis de mettre en évidence le caractère fortement électrophile de ce radical. Les pourcentages en isomères et la réactivité globale de ces molécules par rapport au benzène ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

A la suite d'une étude de réactivité des radicaux aryle, en série hétérocyclique ([1]) nous avons recherché de nouveaux radicaux susceptibles de présenter une plus grande sélectivité. Le radical thiazolyl-2 a finalement été retenu, car très peu de travaux ont été consacrés aux réactions homolytiques se faisant par l'intermédiaire de radicaux libres porteurs d'un doublet libre dans un cycle hétéro-aromatique ([6]).

Ce radical s'obtient facilement, par décomposition thermique du sel de diazonium de l'amino-2 thiazole, en milieu basique. Le mécanisme de cette réaction est vraisemblablement identique à celui proposé dans le cas des sels d'aryl-diazonium ([2]).

1. Résultats expérimentaux. — Nous résumons dans le tableau les résultats des expériences de décomposition, à 0°C, du sel de diazonium de l'amino-2 thiazole (1/20 de mole) dans les substrats cités (4 moles), en compétition ou non avec le benzène, en présence de 50 cm³ de soude 1 N. Dans le même tableau, nous comparons ces résultats à ceux que nous avons obtenus, dans des conditions identiques, avec le sel de diazonium de l'aniline, plutôt qu'aux résultats connus de la littérature ([3]).

Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase vapeur, sur Carbowax 20 M et Silicone SE 30. Les produits ont été identifiés à l'aide d'échantillons témoins obtenus selon la méthode de synthèse classique des aryl-2 thiazoles ([8]).

2. Discussion. — Les résultats du tableau font apparaître le caractère électrophile du radical thiazolyl-2, dont la sélectivité se manifeste vis-à-vis des positions à forte densité électronique.

Les substituants électron-donneur (méthoxy et méthyle) accroissent la réactivité du substrat : cet effet est particulièrement net dans le cas de l'anisole.

Avec les substituants électron-attracteur (halogéno et nitro) qui désactivent le noyau dans la substitution électrophile, cette réactivité est

TABLEAU.

Étude comparative de l'action des radicaux phényle et thiazolyl-2 en série aromatique et pyridinique.
(Réaction de Gomberg à 0°C).

Substrat.	Radicaux.	Pourcentage en isomères phénylés. o.	m.	p.	Réactivité.
Toluène	Phényle	75	25		1,4
	Thiazolyl-2	85	15		1,9
Anisole	Phényle	77	10,5	12,5	–
	Thiazolyl-2	92,5	–	7,5	Très élevée : 50
Chlorobenzène	Phényle	55	31	14	1,1
	Thiazolyl-2	90	10		0,7
Nitrobenzène	Phényle	60	16	24	2,5
	Thiazolyl-2	57,5	14	28,4	1,5
			-2.	-3 et -4.	
Pyridine	Phényle		58	42	1,1
	Thiazolyl-2		19	81	1,5
			-2.	-3.	
Méthyl-4 pyridine	Phényle		45	55	1,39 (5)
	Thiazolyl-2		20	80	4,7

moindre, comparée à l'action du radical phényle qui est considéré comme légèrement nucléophile (5). Ces différences sont encore plus considérables si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec des radicaux fortement nucléophiles, comme les radicaux benzyle (7) ou cyclohexyle (4).

Les proportions relatives des différents isomères sont conformes à ceux attendus pour un radical du type « électrophile ». On constate en effet, que comparées aux résultats obtenus lors de la phénylation radicalaire, les positions les plus riches en électrons conduisent avec le radical thiazolyle à des pourcentages de substitution plus élevés. Cependant, cette forte réactivité partielle des positions ortho, en particulier, dans les halogéno benzènes, pourrait s'expliquer par un plus faible encombrement stérique du radical thiazolyl-2 par rapport au radical phényle.

Avec le toluène, nous n'avons pas noté la formation de quantité importante de dibenzyle, contrairement aux réactions avec les radicaux cyclohexyle (4) et thiényle (6).

Par contre, la réaction de substitution sur le méthyle est importante, car il se forme 2,5 fois plus de benzyl-2 thiazole que d'ortho thiazolyl-2 toluène.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) G. VERNIN, *Thèses Sciences*, Marseille, 1968.
(2) C. RUCHARDT et E. MERZ, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3623.

(3) D. H. Hey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1968, p. 1591.
(4) J. R. S. Shelton et W. Uzelmeir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, p. 5222.
(5) M. Saha, *Thèses Sciences*, Université de Saskatchewan, Canada, 1965.
(6) D. Mackay, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 2881.
(7) K. C. Bass et P. Nababsing, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 389.
(8) A. Hantzsch, *Chem. Ber.*, 21, 1888, p. 942; *Ann.*, 250, 1889, p. 257.
(9) Cette étude a été réalisée avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

(*Laboratoire de Chimie organique A,*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Marseille,
Section Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Butanolides α substitués : précisions sur le bromo-2 butanolide-1.4, le dibromo-2.2 butanolide-1.4 et certains de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Christian Dabemon** et **René Rambaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du brome sur le butanolide-1.4, en présence de tribromure de phosphore, conduit essentiellement au bromo-2 et au dibromo-2.2 butanolides-1.4. La saponification du bromo-2 butanolide-1.4 donne naissance à l'acide dihydroxy-2.4 butyrique lequel se lactonise facilement, en milieu acide, en hydroxy-2 butanolide-1.4. Celui-ci, soumis à l'action d'anhydrides ou de chlorures d'acides, conduit aux esters correspondants. L'action d'alcoolates de sodium sur le bromo-2 butanolide-1.4 permet d'obtenir les alcoxy-2 butanolides-1.4.

A. Action du brome sur le butanolide-1.4. — Plusieurs auteurs ont indiqué que l'action du brome sur le butanolide-1.4, en présence de tribromure de phosphore, conduit au bromo-2 butanolide-1.4 [(2) à (7)], mais devant la diversité des constantes avancées pour ce produit, il nous a paru utile de préciser celles-ci. Nous avons cherché, par ailleurs, à mettre au point une méthode qui permette d'obtenir ce produit, pur, avec un rendement élevé.

En faisant réagir du brome sur du butanolide-1.4 fraîchement distillé, nous avons reconnu qu'il était possible d'obtenir, suivant les conditions de température sous lesquelles s'effectue la réaction, soit du bromo-2 butanolide-1.4, soit du dibromo-2.2 butanolide-1.4.

a. Bromo-2 butanolide-1.4. — On introduit, dans un ballon, une mole (86 g) de butanolide-1.4 fraîchement distillé et 1 ml de PBr_3. Le mélange, agité, est porté à 100° et l'on y ajoute alors goutte à goutte une mole de brome (160 g). Durant l'addition, la température est maintenue à 100-130°. Après un ultime chauffage d'une heure à 130°, le mélange est soumis à entraînement rapide et conduit, après trois tours de distillation, au produit attendu avec un rendement de l'ordre de 80 %.

Celui-ci se présente sous la forme d'un liquide incolore, qu'il est possible de conserver, mais sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. $É_{11}$ 125°, d_4^{20} 1,780, n_D^{20} 1,5078, R. M. mes. 27,62 (calc. 27,89). Divers spectres en confirment la structure :

Spectre ultraviolet (éthanol) : $\lambda_{max} = 225$ mμ ε = 350.

Spectre infrarouge (solution dans $CHCl_3$ entre 2,5 et 7,5 μ et dans CS_2 entre 7,5 et 15 μ) : 1795 cm^{-1}, ν(C=O) lactonique, soit + 22 cm^{-1} par rapport au butanolide-1.4; 1174 et 1159 cm^{-1}, ν(C—O) lactonique.

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : H_3, multiplet entre 2,45 et $3,20.10^{-6}$ (2H); H_2 et H_4, massif entre 4,35 et $4,60.10^{-6}$ (3 H).

Analyse : $C_4H_5BrO_2$, calculé %, C 29,12; H 3,06; Br 48,43; O 19,39; mesuré %, C 29,22; H 3,29; Br 48,15; O 19,34.

La saponification directe permet de mesurer une masse molaire de 164,5 (calc. 165,0) et une teneur en brome de 47,7 % (cale. 48,43 %).

La mesure du Parachor indique une valeur de 241 (calc. 241,2).

b. Dibromo-2.2 butanolide-1.4. — Dans les mêmes conditions que précédemment, mais en procédant à l'addition du brome (320 g) à une température plus élevée (170-180°) et en terminant par un chauffage d'une heure à 190°, on obtient le dibromo-2.2 butanolide-1.4 avec un rendement de l'ordre de 60 %.

Celui-ci se présente sous la forme d'un solide blanc cristallisé extrêmement sensible à l'air et à la lumière, F 46,5-47°, $É_8$ 129°,5, n_D^{19} 1,5137.

Spectre infrarouge (solution dans $CHCl_3$ entre 2,5 et 7,5 μ et dans CS_2 entre 7,5 et 15 μ) : 1802 cm^{-1} ν(C=O) lactonique, soit + 29 cm^{-1} par rapport au butanolide-1.4; 1163 cm^{-1}, ν(C—O) lactonique.

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : H_3, triplet centré à $3,24.10^{-6}$ (2 H); H_4, triplet centré à $4,42.10^{-6}$ (2 H).

L'examen de la structure fine de ces triplets montre un dédoublement de chacun des pics, provenant de la structure cyclique du produit étudié.

Analyse : $C_4H_4Br_2O_2$, calculé %, C 19,70; H 1,66; Br 65,52; O 13,12; mesuré %, C 19,87; H 1,79; Br 65,15; O 13,14.

La saponification permet de mesurer une masse molaire de 242,5 (calc. 243,9) et une teneur en brome de 64,2 % (calc. 65,6 %).

B. Saponification du bromo-2 butanolide 1.4. — La saponification du bromo-2 butanolide-1.4 par la soude ou par le carbonate de potassium, en milieu aqueux, conduit au sel de l'acide dihydroxy-2.4 butyrique; l'acide lui-même, libérable par acidification, se cyclise en hydroxy-2 butanolide-1.4 lorsqu'on le distille ([1]).

Une mole (165 g) de bromo-2 butanolide-1.4 est traitée par une solution de 200 g de carbonate de potassium dans un litre d'eau. Après ébullition d'une heure, la moitié de l'eau est évaporée sous vide, le mélange acidifié par HCl 10 N puis évaporé jusqu'à siccité presque totale, enfin repris par de l'alcool absolu. Après élimination de l'alcool, deux tours de fractionnement sous vide amènent à l'obtention de l'hydroxy-2 butanolide-1.4 avec un rendement de 65 %.

Cet olide-alcool est un liquide légèrement visqueux, incolore, $É_{10}$ 134°, $n_D^{21,5}$ 1,4656; $d_4^{21,5}$ 1,309; R. M. mes. 21,62 (calc. 21,66); ces constantes diffèrent quelque peu de celles du produit, prétendu semblable, mais préparé différemment [([8]), ([9]), ([10])], ainsi que de celles indiquées dans un brevet par A. Opfermann ([11]).

Spectre infrarouge (solution dans $CHCl_3$ entre 2,5 et 7,5 μ et dans CS_2 entre 7,5 et 15 μ) : 3 448 cm^{-1}, ν(OH) associé; 1770 cm^{-1}, ν(C=O) lactonique; 1174 cm^{-1}, ν(C—O) lactonique; 1120 cm^{-1}, ν(C—O) d'alcool secondaire.

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : H_3, multiplet entre 2,0 et $2,8.10^{-6}$ (2 H); H_2, H_4, OH, massif entre 4,0 et $4,8.10^{-6}$ (4 H).

Analyse : $C_4H_6O_3$, calculé %, C 47,05; H 5,93; O 47,02; mesuré %, C 47,62; H 6,03; O 46,35.

La saponification indique une masse molaire de 101,3 (calc. 102,0); par action de l'hydrate d'hydrazine, on obtient l'hydrazide, F 129-130°.

L'hydroxy-2 butanolide-1.4, soumis à l'action d'anhydrides ou de chlorures d'acides variés, permet d'obtenir les esters correspondants; ont été ainsi préparés :

l'acétoxy-2 butanolide-1.4 : $É_{11}$ 137-138°; n_D^{22} 1,4508; d_4^{22} 1,252;
le propioxy-2 butanolide-1.4 : $É_9$ 141-142°; n_D^{20} 1,4498; d_{4}^{20} 1,194;
le butyroxy-2 butanolide-1.4 : $É_1$ 117°; n_D^{22} 1,4480; d_4^{22} 1,154;
le benzoyloxy-2 butanolide-1.4 : F 94-95°.

Les structures de ces dérivés ont été vérifiées par l'étude de leurs propriétés et les particularités de leurs spectres, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

C. Alcoxylation du bromo-2 butanolide-1.4. — L'action d'alcoolates alcalins sur le bromo-2 butanolide-1.4, dans le milieu alcoolique correspondant, permet d'isoler, parmi les produits de la réaction, les alcoxy-2 butanolides-1.4; ont pu être ainsi identifiés par leurs spectres de R. M. N. et infrarouge, après purification par chromatographie en phase vapeur :

le méthoxy-2 butanolide-1.4 : $É_{11}$ 98-99°;
l'éthoxy-2 butanolide-1.4 : $É_{11}$ 109-111°;
le propoxy-2 butanolide-1.4 : $É_{11}$ 114-119°;
le butoxy-2 butanolide-1.4 : $É_{11}$ 125-127°.

Ces éthers feront l'objet d'une Note ultérieure.

(Les spectres de R. M. N. ont été réalisés sur un appareil « Varian » A 60 avec du tétraméthylsilane comme référence interne, les spectres infrarouges sur un spectrographe « Beckman » IR 8, les spectres ultraviolets sur un « Optica » CF 4 R).

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) C. Daremon et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1962, p. 1280.
(2) J. E. Livak et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2218.
(3) H. Plieninger, *Chem. Ber.*, 83, 1950, p. 265.
(4) E. C. Britton et J. C. Vander Weele, Brevet U. S. n° 2.530.348 du 14 novembre 1950.
(5) G. Bischoff, Brevet suisse n° 264.598 du 16 janvier 1950.
(6) H. Plieninger, Brevet allemand n° 800.297 du 25 octobre 1950.
(7) R. Mayhew et E. P. Williams, Brevet U. S. n° 2.974.084 du 7 mars 1961.
(8) V. Danilova, *J. Gen. Chim. U. S. S. R.*, 8, 81, 1938, p. 1179.
(9) W. Reppe, *Ann.*, 596, 1955, p. 80.
(10) Mitsubishi Chem. ind. C°, Brevet japonais n° 11.109 du 15 août 1962.
(11) A. Opfermann, Brevet G. B. n° 688.253 du 4 mars 1953.

*(Laboratoire de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Clermont-Ferrand,
Groupe de Recherches
sur la Réactivité des systèmes insaturés,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

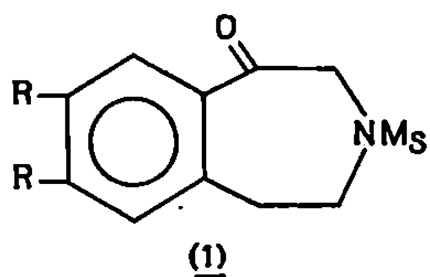
CHIMIE ORGANIQUE. — *Formylation selon Vilsmeier et Haack dans la série de la benzazépine-3*. Note (*) de Mlle **Nicole Coniac**, MM. **Georges Hazebroucq** et **Jean Gardent** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le réactif de Vilsmeier-Haack réagit sur la mésyl-3 diméthoxy-7.8 dihydro-4.5, 1-H, benzazépine-3 et conduit au dérivé formylé en position 1. Ce fait est démontré par la comparaison du composé ainsi obtenu avec son isomère formylé en position 2 préparé sans ambiguïté et par ses propriétés physicochimiques. Le dérivé formylé en 1 s'ouvre réversiblement en milieu alcalin pour donner naissance à un aldéhyde malonique substitué.

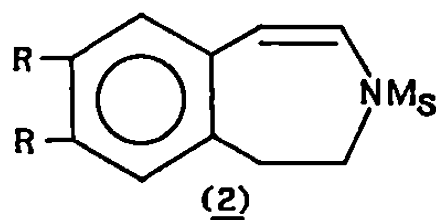
En vue de poursuivre l'étude des démésylations alcalines dans la série de la tétrahydro benzazépine-3 (1), nous avons cherché à préparer des dérivés formylés en position 2. Nous disposions comme produits de départ de la tétrahydro benzazépinone (1) [1], et de la dihydrobenzazépine (2). Celle-ci est obtenue par deshydratation de l'alcool secondaire résultant de l'action de l'hydroborure de potassium sur la cétone (1) selon un procédé déjà décrit pour la série tosylée [1].

La formylation selon Vilsmeier-Haack ayant déjà été appliquée à des styrènes substitués et à des composés cétoniques [2], nous avons donc fait réagir le mélange oxytrichlorure de phosphore-diméthylformamide sur les composés mesylés (1) et (2).

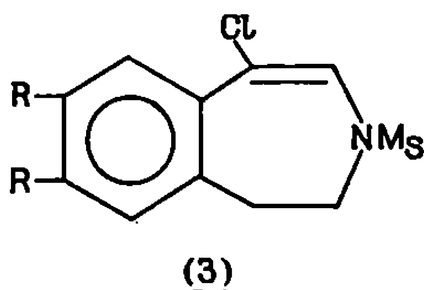
Dans ce qui suit, $R = OCH_3$, $Ms = SO_2CH_3$.



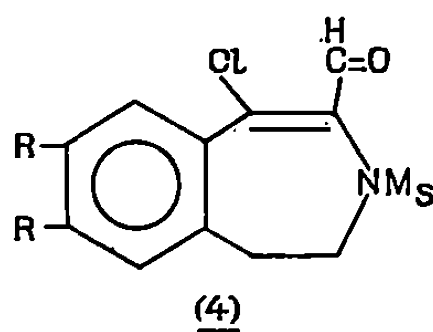
(1)



(2)



(3)



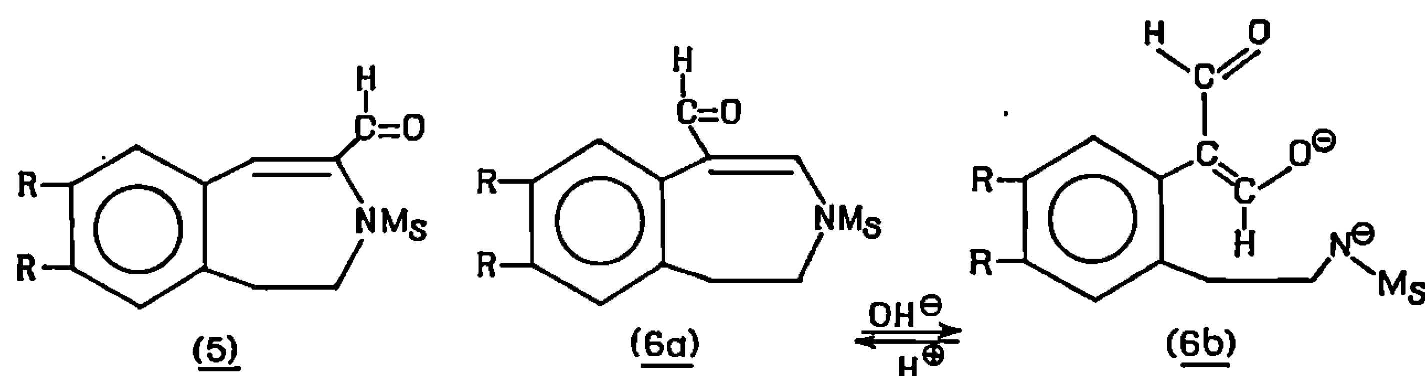
(4)

La cétone (1) conduit par chauffage à 100°C pendant 10 h, en présence d'un large excès de réactifs, à un mélange du dérivé chloré (3) et de l'aldéhyde (4). Ces faits sont en accord avec les observations antérieurement décrites [(3), (3)].

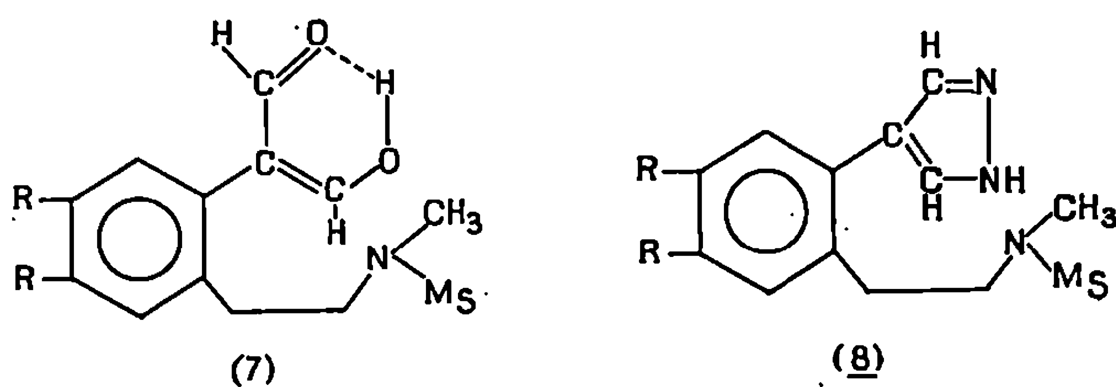
L'aldéhyde (4) est isolable par chromatographie sur silice (éluant : $CHCl_3$) avec un rendement de l'ordre de 50 %. Il est aisément transformé en acétal cyclique par chauffage avec séparateur de Dean et Starck dans

du benzène en présence d'un gros excès d'éthylène glycol et d'une trace d'acide *p*-toluène sulfonique comme catalyseur. L'acétal chloré est deshalogéné par hydrogénation à pression et température ordinaires dans l'éthanol additionné de la quantité théorique de soude environ 10 N, en présence de nickel de Raney. Le produit obtenu est finalement hydrolysé pour fournir l'aldéhyde (5). Les produits isolés à ces différents stades ont des formules en accord avec les spectres de R. M. N. et les analyses élémentaires (C H N).

D'autre part, le réactif de Vilsmeier-Haack permet d'obtenir, à partir de la dihydrobenzazépine (2), un aldéhyde qui est différent du dérivé formylé en 2. Nous lui attribuons la formule d'une formyl-1 dihydrobenzazépine (6*a*). Il passe lentement en solution dans la soude concentrée et précipite progressivement par acidification de cette solution.



Le sulfate de méthyle réagit avec la solution alcaline pour donner un corps cristallisé dont l'analyse élémentaire met en évidence le gain d'un méthyle et d'une molécule d'eau par rapport au produit de départ. Ce composé déplace l'anhydride carbonique d'une solution de carbonate monosodique; son spectre de R. M. N. (C_5D_5N) révèle, outre la présence de deux groupements méthyles à $\delta = 2{,}85$ et $2{,}88$, un singulet à $\delta = 8{,}95$ correspondant à deux protons; ce déplacement chimique est trop bas pour des protons aldéhydiques normaux et trop élevé pour des protons éthylèniques. Ceci nous a conduits à proposer pour ce composé la structure d'un dialdéhyde malonique substitué dont la forme énolique est stabilisée par la formation d'un cycle à six chaînons (7) ([4]).



Cette hypothèse est confirmée par le caractère acide du proton énolique et par la coloration donnée avec le chlorure ferrique dilué. De plus, comme les aldéhydes β-carbonylés, le dérivé méthylé se condense avec l'hydra-

zine pour donner un pyrazole (8) ([5]). Les formules proposées sont en accord avec l'analyse élémentaire.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence une formylation selon Vilsmeier-Haack pour laquelle l'attaque électrophile se produit dans une position inattendue. Ceci est, à vrai dire, plus logique si l'on considère la dihydrobenzazépine (2) non comme un styrène substitué mais comme un ène-sulfonamide.

(*) Séance du 19 mai 1969.

([1]) G. HAZEBROUCQ, *Ann. Chim.*, 14e série, 1, nos 5-6, 1966, p. 221.

([2]) G. HAZEBROUCQ, *Ann. pharm. fr.*, 24, no 12, 1966, p. 793.

([3]) R. SCIAKY et F. MANCINI, *Tetrah. Letters*, 1965, p. 137.

([4]) F. MASHIO et YOSHIO KIMURA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 1960, p. 434.

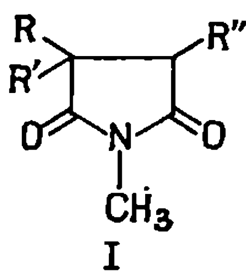
([5]) E. H. RODD, *Chemistry of carbon Compounds*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1957, IV *a*, p. 266.

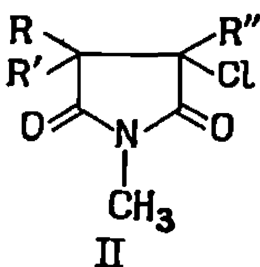
(Laboratoire de Chimie organique,
Pharmacie Centrale
des Hôpitaux de Paris,
47, quai de la Tournelle,
75-Paris, 5e.)

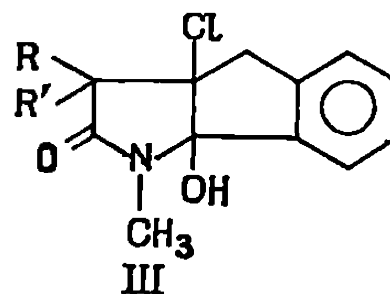
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation d'α-chlorosuccinimides substitués et transposition en β-lactames spiranniques.* Note (*) de M[lle] **Marie-France Chasle** et M. **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de PCl_5 sur des méthyl-1 benzyl-3 succinimides conduit, après hydrolyse, aux imides α-chlorés correspondants et aux hydroxy-1 aza-2 chloro-5 bicyclo-[3.3.0] octanone-3 substitués qui résultent d'une cyclisation entre le groupement benzyle et le carbonyle en 2. Ces composés sont transposés en spiro β-lactames par la soude.

Il a été précédemment montré que le traitement des succinimides (I) par PCl_5, sans solvant, conduit, après hydrolyse, aux imides chlorés (II), mélange de deux diastéréoisomères lorsque R et R′ sont différents ([1]). Lorsque R″ = Φ—CH_2, nous avons constaté que les imides chlorés (II) sont accompagnés d'un produit de cyclisation (Rdt 40-45 %) que l'on sépare par cristallisation fractionnée dans le mélange benzène-éther de pétrole pour (III, R = Φ, R′ = CH_3) et dans CCl_4 pour (III, R = R′ = Φ). La structure (III) est proposée à partir des données spectroscopiques. La forme tautomère indanone amide n'apparaît pas dans les spectres.







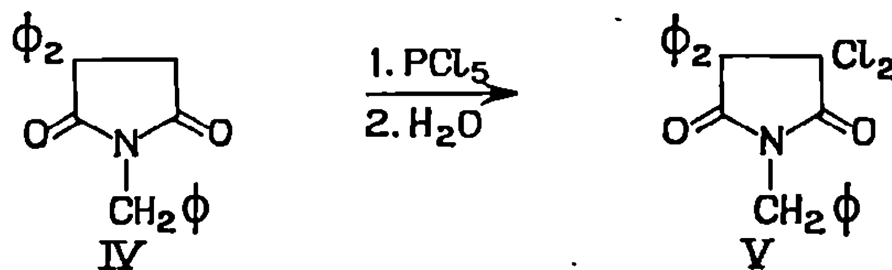
(III, R = Φ, R′ = CH_3), F 220-221°; I. R. (CCl_4) : 1708 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) et 3 573 cm^{-1} (ν_{OH}) R. M. N. ($CDCl_3$) : δ_{N-CH_3} = 2,88 (3 H); δ_{C-CH_3} = 1,86 (3H); δ_{CH_2} = 2,86 (2 H); (J_{HH} = 18,5 Hz)

(III, R = R′ = Φ), F 218-219° (éthanol); I. R. (CCl_4) : 1720 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) et 3 565 cm^{-1} (ν_{OH}). R. M. N. ($CDCl_3$) : δ_{N-CH_3} = 2,94 (3 H); δ_{C-CH_2} = 3,37 (2H); J_{HH} = 18,5 Hz.

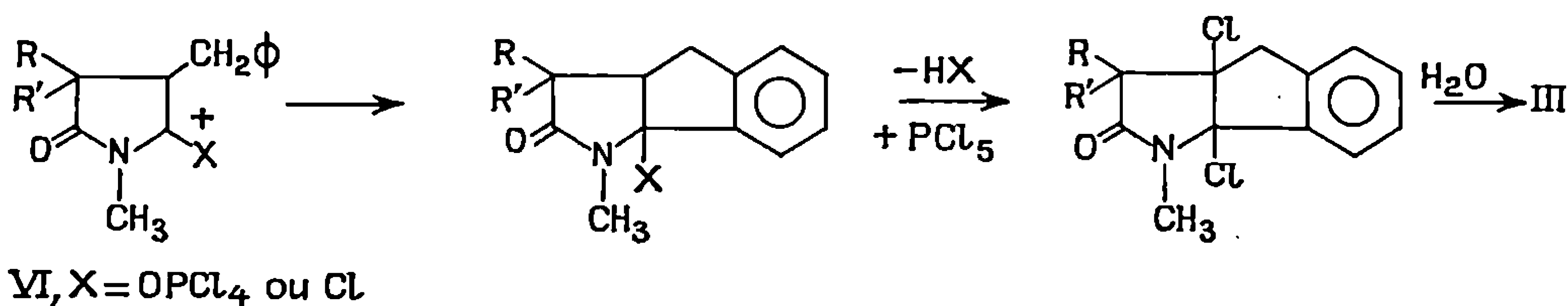
La valeur relativement élevée de la constante de couplage entre les protons géminés du méthylène s'explique par le fait que ce groupement, voisin d'un carbone sp^2, appartient à un cycle à cinq chaînons ([2]). On obtient une valeur identique (18 Hz) pour la constante de couplage entre les protons du méthylène du cycle de (I, R″ = H), alors que la constante de couplage des protons du méthylène benzylique des imides (I, R″ = Φ — CH_2) est de 15 Hz ([3]). Les composés (III) résistent à l'oxydation par $KMnO_4$ concentré.

La formation de (III) est observée lorsque l'un des groupements R ou R′ au moins est un groupement phényle. Lorsque R = R′ = CH_3,

$R'' = C_6H_5-CH_2$, on observe uniquement la formation de l'imide (II) correspondant. D'autre part, l'imide (IV) ne donne pas de cyclisation, mais, après traitement par PCl_5 puis hydrolyse, l'imide chloré (V) (F 112°; Rdt 90 %).



La réaction observée peut s'interpréter simplement en admettant que la chloration de (I) par PCl_5 donne un cation intermédiaire (VI) ([4]) qui se cyclise facilement si le groupe benzyle adopte une conformation favorable, sous l'influence des substituants R et R'. L'atome de chlore voisin de l'atome d'azote est ensuite aisément hydrolysé comme il est habituellement observé dans le cas des tétrachloro-2.2.3.3 pyrrolidinones-5 ([1]). Un seul diastéréoisomère (III, R = Φ, R' = CH_3) est mis en évidence.



L'action de la soude, à chaud, sur les composés (III) conduit rapidement à un spirolactame (VII) (Rdt 85 %).

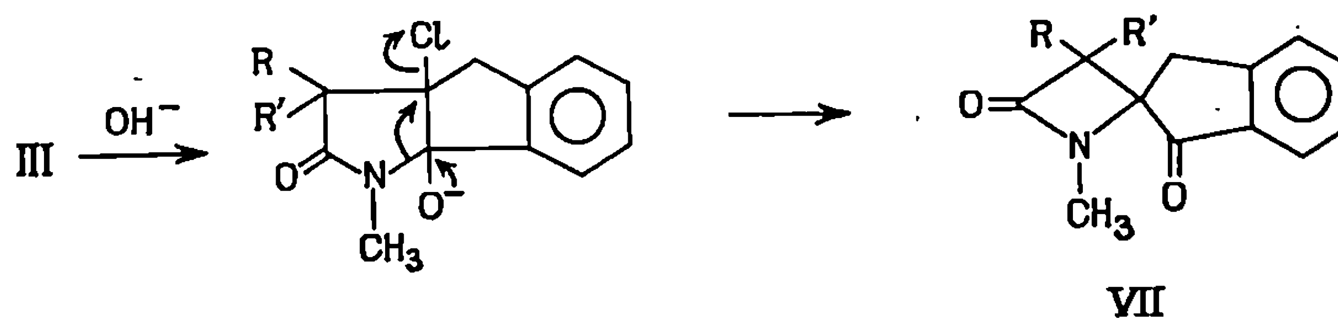
(VII, R = Φ = CH_3), F 150°; I. R. (nujol) : 1760 cm^{-1} (ν_{CO} de β-lactame) et 1710 cm^{-1} (ν_{CO} cétonique). R. M. N. ($CDCl_3$) : $\delta_{N-CH_3} = 2{,}82$; $\delta_{C-CH_3} = 1{,}56$; $\delta_{CH_2} = 2{,}78$; $J_{HH} = 18{,}5$ Hz.

(VII, R = R' = Φ), F 174°; I. R. (nujol) : 1760 cm^{-1} (ν_{CO} de β-lactame) et 1712 cm^{-1} (ν_{CO} cétonique). R. M. N. ($CDCl_3$) : $\delta_{N-CH_3} = 2{,}81$ et $\delta_{CH_2} = 3{,}10$.

La fréquence élevée de la bande carbonyle β-lactame est en accord avec les données de la littérature ([5]). L'examen du spectre de R. M. N. dans la région des protons aromatiques révèle une structure en accord avec la présence d'un groupe $CO-C_6H_4$. Le spectre ultraviolet (éthanol) du lactame (VII, R = Φ, R' = CH_3) confirme la présence d'un carbonyle conjugué ($\lambda_m = 250$ nm, $\varepsilon_m = 13\,300$; $\lambda_m = 293$ nm, $\varepsilon_m = 1800$).

La formation aisée de ces spiro β-lactames peut s'interpréter par une transposition résultant de la rupture d'une liaison N—C, sous l'influence de la soude, transposition qui a été mise en évidence dans les succinimides

monochlorés (II) ou dichlorés (II, R″ = Cl) ([6]) et qui peut être rapprochée de la cyclisation des β-chloroamides ([7]).



(*) Séance du 12 mai 1969.
([1]) A. Foucaud et P. Plusquellec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3029.
([2]) M. Barfield et D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1899.
([3]) G. Morel et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1193.
([4]) M. Newman et C. L. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4300.
([5]) J. A. Moore, in *Heterocyclic compounds wiih three and four membering rings*, Éditeur A. Weissberger, Interscience, New York, 1964, II, p. 942.
([6]) M. F. Chasle, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, 1969.
([7]) F. F. Blicke et N. A. Gould, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1102. I. L. Knunyant et N. P. Gambaryan, *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 11 277.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° 25 A, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des cétones α-éthyléniques. Formation et réactions de la diisopropyl-5.8 hydroxy-1 bicyclo-[2.2.2] octanone-3.* Note (*) de M. JOSEPH WIEMANN, Mmes LEA BOBIC-KOREJZL et YVETTE ALLAMAGNY, présentée par M. Henri Normant.

La condensation de nombreuses cétones α-éthyléniques en phase liquide à 90°, catalysée par la baryte en milieu hétérogène, permet un accès à des dérivés bicycliques substitués, difficiles à obtenir autrement.

Dans notre cas, la condensation de l'isoheptène-3 one-2, 8, donne, à côté des cétones cycliques déjà étudiées, un β-cétol bicyclique, la diisopropyl-5.8 hydroxy-1 bicyclo-[2.2.2] octanone-3, 1, formée par une double réaction de Michaël (schéma 1).

Un certain nombre de réactions (réduction, substitution, oxydation, déshydratation) ont été effectuées sur le β-cétol 1 (schéma 2), et les nombreux composés obtenus ont été caractérisés par leurs propriétés physicochimiques, essentiellement leurs spectres infrarouge et R. M. N.

A. FORMATION DU β-CÉTOL 1 LORS DE LA CONDENSATION. — La condensation catalytique de l'isoheptène-3 one-2, 8 (isobutylidène acétone) a déjà été étudiée en phase liquide [(1), (3)] et en phase vapeur (2) et les structures de certaines cétones cycliques formées ont été proposées. Cette condensation a été reprise par la baryte à 90° et a conduit à un β-cétol solide, la diisopropyl-5.8 hydroxy-1 bicyclo-[2.2.2] octanone-3, 1, en plus de cétones liquides; il est montré que ce β-cétol a une structure bicyclique, et est obtenu par deux réactions de Michaël, la première intermoléculaire et la seconde intramoléculaire; celles-ci sont suivies d'une cyclocétolisation de la diisopropyl-3.5 acétyl-4 cyclohexanone-1, 9, intermédiaire. Ce mécanisme de cyclocétolisation a été confirmé en l'effectuant sur les δ-dicétones cycliques même; celles-ci sont formées et identifiées (3), dans des condensations de même type (série de l'isoheptène-3 one-2 et de l'heptène-3 one-2). Le schéma ci-dessous montre les mécanismes proposées :

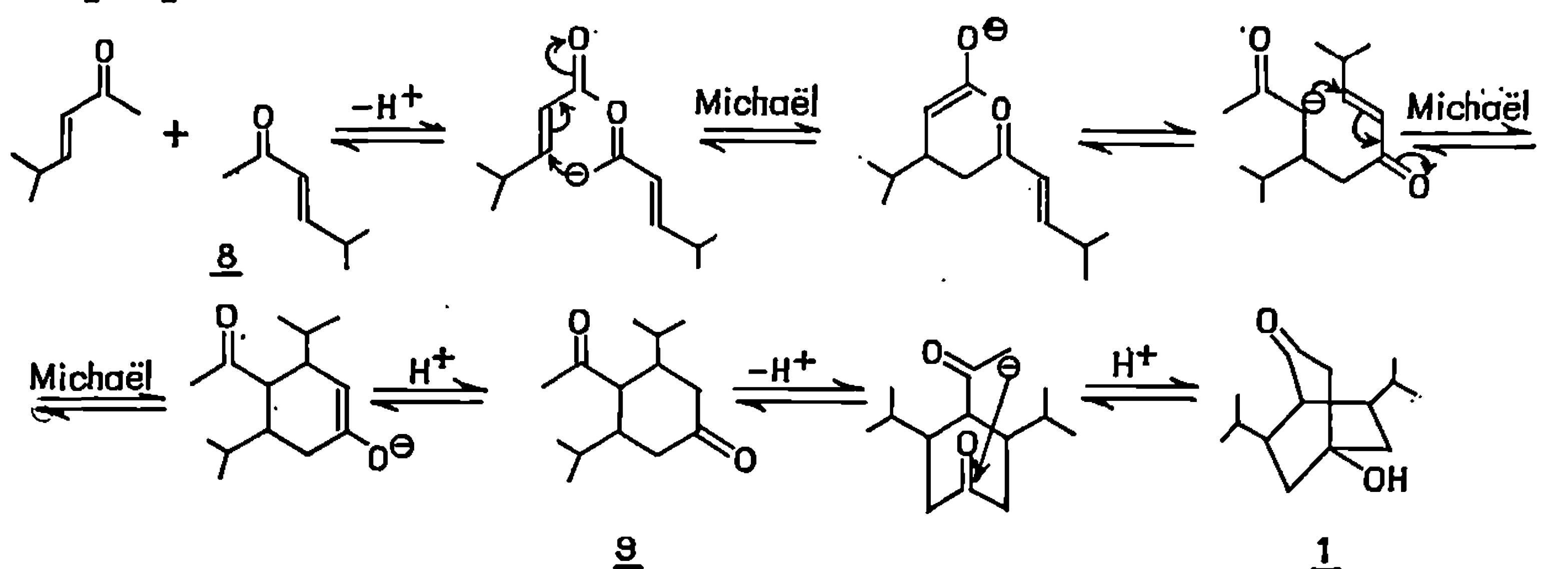


Schéma 1. — Double réaction de Michaël suivie d'une cétolisation.

La stéréochimie du système bicyclique substitué par l'étude des modèles moléculaires Dreiding conduit à supposer qu'il s'agit de l'isomère symétrique, où les deux groupes isopropyle en position *exo-exo* ne sont pas encombrés stériquement; en effet, ce β-cétol 1 est solide (F 76-78°)

$C_{14}H_{24}O_2$, il comporte dans ses spectres infrarouge et R. M. N. un groupe hydroxyle et un groupe carbonyle : une bande infrarouge hydroxyle à 3 400 cm^{-1} (hydrogène associé) et un pic R. M. N., $\delta_{OH} = 2,57$ d'intensité un proton déplacé par adjonction d'acide trifluoracétique (CF_3CO_2H); une bande infrarouge carbonyle à 1725 cm^{-1} et les signaux caractéristiques en R. M. N. de trois protons en α du groupe carbonyle : un quadruplet (système AB à deux spins : $J_{AB} = 2$ Hz; $\delta = 3,46$ Hz, donc $J \sim \delta$, $\delta_A = 2,19.10^{-6}$ et $\delta_B = 2,13.10^{-6}$ d'intensité deux protons, attribuable aux hydrogènes en 2 et un pic $\delta = 2,36.10^{-6}$ d'intensité un proton, attribuable à l'hydrogène en tête de pont en 4.

B. Réactions du β-cétol 1. — La réactivité de la diisopropyl-5.8 hydroxy-1 bicyclo-[2.2.2] octanone-3, 1, est fortement influencée par la présence d'un groupement carbonyle en β d'un groupement hydroxyle en tête de pont : la déshydratation ne s'est pas faite par l'acide paratoluène sulfonique ([4]), la réduction par $LiAlH_4$ provoque l'hydrogénation du carbonyle, la substitution par PCl_5 (sans doute interne) donne un chlore en tête de pont. Aucune transposition du système bicyclique ponté [2.2.2] très stable n'a été observée. L'oxydation selon la méthode Baeyer-Villiger conduit cependant à l'ouverture de ce système qui confirme la structure bicyclique (schéma 2).

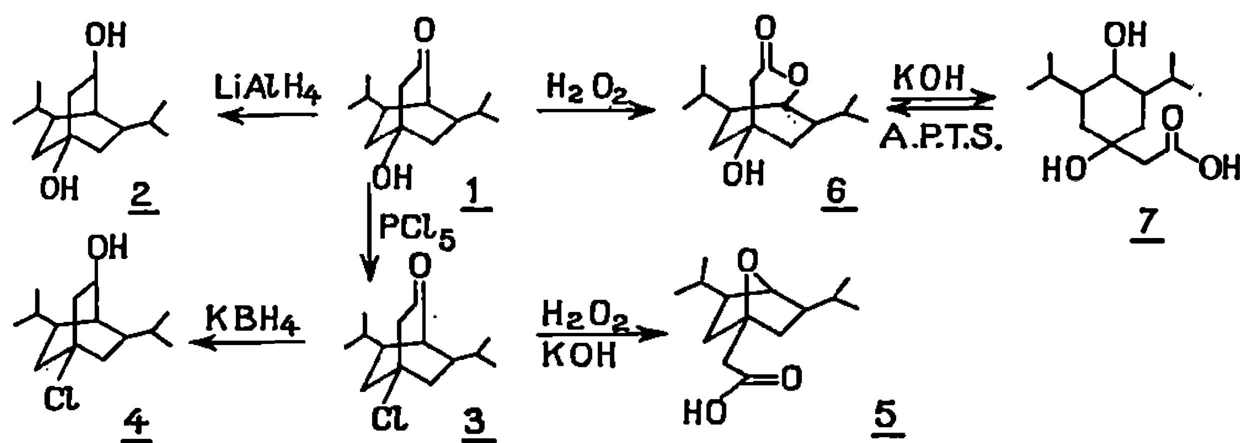


Schéma 2. — Réactions chimiques du β-cétol 1.

Réduction. — La réduction du β-cétol 1 par $LiAlH_4$ conduit au diol 2, qui fait apparaître une nouvelle bande infrarouge hydroxyle à 3 600 cm^{-1} (hydrogène non associé par suite de l'empêchement stérique). Le spectre R. M. N. confirme la présence de deux groupes hydroxyle : un pic $\delta_{OH} = 1,48.10^{-6}$ d'intensité deux protons qui disparaît par adjonction d'eau lourde (D_2O) et une bande large $\delta = 4,00.10^{-6}$ d'intensité un proton attribuable à l'hydrogène en 3. Ce diol 2 bicyclique ne se déshydrate pas avec l'acide paratoluène sulfonique ([4]).

Substitution et réduction. — L'hydroxyle en tête de pont du β-cétol 1, traité par PCl_5, est substitué par un chlore ([6]). La β-chlorocétone 3 obtenue ne présente plus de bande infrarouge hydroxyle à 3 400 cm^{-1}. En R. M. N. le quadruplet du système AB est déplacé vers les champs faibles de $0,35.10^{-6}$ par l'influence de chlore en 1.

La β-chlorocétone 3 est réduite par KBH_4 en β-chloroalcool 4 dont le spectre infrarouge montre l'apparition d'une bande hydroxyle à 3 330 cm^{-1}.

Le spectre R. M. N. présente un pic correspondant $\delta_{OH} = 1,65 \cdot 10^{-6}$ d'intensité un proton qui disparaît par addition de D_2O et une bande $\delta = 4,02 \cdot 10^{-6}$ d'intensité un proton attribuable à l'hydrogène en 3.

Oxydation. — Une cétone $RCOCH_3$, oxydé selon Baeyer-Villiger, conduit surtout à l'ester CH_3COOR lorsque R est cyclique ([6]), ainsi le β-cétol 1, fournit d'abord une lactone bicyclique 6, qui ensuite s'hydrolyse en hydroxyacide 7 correspondant.

Le spectre infrarouge de la lactone 6 montre une nouvelle bande éther-oxyde à 1027 cm^{-1}. Le spectre R. M. N. présente un pic $\delta = 2,84 \cdot 10^{-6}$ d'intensité deux protons attribuable aux hydrogènes en α du carbonyle lié à l'oxygène et un pic $\delta = 4,30 \cdot 10^{-6}$ d'intensité un proton attribuable à l'hydrogène en tête de pont oxygéné.

L'hydroxyacide 7 correspondant à la lactone 6 hydrolysée n'a plus de structure bicyclique. Le spectre infrarouge est caractéristique des acides présentant une nouvelle bande très large à 3 230 cm^{-1}. L'ouverture du système bicyclique est affirmé par le spectre R. M. N. : un singulet très fin $\delta = 2,28 \cdot 10^{-6}$ d'intensité deux protons attribuable aux hydrogènes en α de groupe carboxyle, une bande large $\delta = 3,92 \cdot 10^{-6}$ d'intensité un proton, attribuable à l'hydrogène en 4 et une bande très large $\delta_{OH} = 4,20$ à $5,10 \cdot 10^{-6}$ d'intensité trois protons déplacée par adjonction de (CF_3COOH).

L'hydroxyacide 7, déshydraté par l'acide paratoluène sulfonique, conduit, non pas au produit cyclique éthylénique attendu, mais à la lactone bicyclique 6, identique à celle de l'oxydation du β-cétol 1. L'hydrolyse alcaline redonne facilement l'hydroxyacide 7.

L'oxydation Baeyer-Villiger de la β-chlorocétone 3 ne donne pas les mêmes résultats. En effet, après hydrolyse on obtient un étheroxyde 5. Le spectre infrarouge présente une bande très large à 2 950 cm^{-1} caractéristique des acides. Le spectre R. M. N. montre un pic $\delta_{OH} = 2,10 \cdot 10^{-6}$ d'intensité un proton déplacé par adjonction de CF_3COOH, un pic $\delta = 2,76 \cdot 10^{-6}$ d'intensité deux protons attribuable aux hydrogènes du groupe méthylène en α du carboxyle et un pic $\delta = 4,17 \cdot 10^{-6}$ d'intensité un proton, attribuable à l'hydrogène en tête de pont oxygéné.

Les analyses sont satisfaisantes, les résultats analogues pour l'heptène-3 one-2, et les détails expérimentaux seront donnés dans une autre revue.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) B. FURTH, *Thèse d'Université*, Paris, 1961.
(2) A. ROGER, J. J. GODFROID et J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2590.
(3) LEA BOBIC-KOREJZL, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1968 (à paraître).
(4) J. COLONGE, P. FRANÇOIS et R. VUILLEMAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1028.
(5) P. F. CASALS, CH. PLAISANCE et J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1968, p. 4599.
(6) P. BARTLETT et L. KNOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3184.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
Bâtiment F, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés de quelques complexes de sels métalliques avec l'hexaméthylphosphotriamide* (HMPT). Note (*) de Mmes **Mathilde Brini**, **Marie-Madeleine Geistel** et M. **André Pousse**, présentée par M. Henri Normant.

Une série de complexes entre des chlorures métalliques et HMPT a été préparée et étudiée par des méthodes spectroscopiques : infrarouge, ultraviolet et R. M. N.

Certains sels métalliques sont susceptibles de former des complexes d'addition avec HMPT [(1), (2)]. Nous avons fait une étude systématique de l'action sur HMPT de chlorures métalliques anhydres de divers métaux, en particulier de métaux de transition.

Nous avons pu isoler les complexes siuvants et déterminer leur formule par analyse élémentaire.

$FeCl_3$,	1,5 HMPT	(orange);		$CoCl_2$,	2 HMPT	(bleu)
$NiCl_2$,	2 »	(bleu intense);		$CuCl_2$,	2 »	(jaune)
$ZnCl_2$,	2 »	(blanc);		$HgCl_2$,	2 »	(blanc)
$SiCl_4$,	2 »	(blanc);		$SnCl_4$,	2 »	(blanc)
$SnCl_2$,	1 »	(blanc)				

La plupart de ces complexes sont sensibles à l'humidité, en particulier $NiCl_2$, 2 HMPT; $SiCl_4$, 2 HMPT.

Les complexes sont obtenus par dissolution du chlorure anhydre dans HMPT, puis précipitation par l'éther de pétrole et recristallisation dans ce dernier solvant.

La solubilité de ces complexes dans divers solvants organiques (chloroforme, chlorure de méthylène, acétone, benzène) est remarquable. Dans le benzène, suivant le composé, la solubilité varie de quelques grammes par litre ($FeCl_3$, 1,5 HMPT) à 2 000 g/l ($CoCl_2$, 2 HMPT). La dissolution s'accompagne d'une décomposition plus ou moins rapide du complexe, dans le cas de $NiCl_2$, 2 HMPT; $SnCl_2$, 1 HMPT et $SiCl_4$, 2 HMPT.

Nous avons fait une étude spectroscopique de ces composés : infrarouge (IR), ultraviolet (UV) et résonance magnétique nucléaire (R. M. N.).

Par spectroscopie IR nous avons pu mettre en évidence un net déplacement de la bande de vibration de la liaison P → O, ce qui semble bien indiquer que le ligand HMPT intervient par son atome d'oxygène (1).

Liaison P → O :

1210 cm^{-}	HMPT		
1183 cm^{-}	$FeCl_3$,	1,5	HMPT
1195 cm^{-}	$CoCl_2$,	2	»
1190 cm^{-1}	$NiCl_2$,	2	»
1190 cm^{-1}	$CuCl_2$,	2	»
1193 cm^{-1}	$ZnCl_2$,	2	»
1185 cm^{-1}	$HgCl_2$,	2	»
1175 cm^{-1}	$SiCl_4$,	2	»
1190 cm^{-1}	$SnCl_4$,	2	»
1185 cm^{-1}	$SnCl_2$,	1	»

Ces résultats ont été obtenus à l'état solide (pastille KBr) et en solution dans un solvant organique (dans les cas où il n'y a pas décomposition).

Par spectroscospie dans l'ultra-violet, on remarque un léger déplacement de la bande de HMPT ($\lambda_{max} = 240$ nμ, $\varepsilon = 127$) vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_{max} = 243$ nμ, $\varepsilon = 500$) pour la plupart de ces complexes; nous avons cependant noté une nette augmentation d'intensité pour $CuCl_2$, 2 HMPT ($\lambda_{max} = 295$ nμ, $\varepsilon = 4\,725$) et $FeCl_3$, 1,5 HMPT ($\lambda_{max} = 246$ nμ, $\varepsilon = 13\,000$.

L'étude par R. M. N. a été faite plus particulièrement sur $CuCl_2$, 2 HMPT dans l'acétone. La présence de l'ion cuivré paramagnétique se traduit par l'apparition d'un signal très large (de 30.10^{-6}) à $3,7.10^{-6}$ (référence TMS) et la disparition du doublet des groupements méthyle de HMPT. Cet élargissement peut avoir plusieurs causes : augmentation de la viscosité du milieu, interaction de l'électron célibataire du cuivre avec les groupes méthyle de HMPT, échange des deux molécules de ligand entre elles, échange entre le solvant (acétone) et le ligand HMPT.

La courbe de variation de la largeur à mi-hauteur du signal, en fonction de la concentration c de la solution, montre une augmentation à partir de 23.10^{-6} ($c = 5$ %) jusqu'à une valeur limite de 40.10^{-6} ($c = 30\text{-}35$ %).

Des observations analogues ont déjà été faites sur d'autres composés du cuivre [3].

L'étude du mécanisme d'échange entre ligands pourra donc être poursuivie par cette voie, non seulement dans le cas du cuivre mais aussi pour les autres complexes obtenus.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) J. T. Donoghue et R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 866; 2, 1963, p. 572.
(2) F. Arnold-Leguillon, M. Brini et P. Chevreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2505.
(3) R. G. Pearson et R. D. Lanier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 765.

*(Laboratoire de Synthèse organique,
Institut de Chimie,
Esplanade,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Évolution des phénylhydroxylamines substituées, dans différents milieux.* Note (*) de Mlle **Marie-Josée Gueguen** et M. **André Tallec**, présentée par M. Henri Normant.

Les phénylhydroxylamines sont très oxydables, quel que soit le milieu. En l'absence d'air, leur évolution dépend à la fois du milieu et de la nature des substituants. En particulier, le mécanisme de la dismutation n'est probablement pas unique et reste à élucider.

La recherche des mécanismes de réduction électrochimiques de mono [1] et dinitrobenzènes substitués [2] est très souvent rendue délicate par l'évolution spontanée, en cours d'expérience, des phénylhydroxylamines qui constituent le premier stade de réduction. Nous avons ainsi été amenés à étudier, de façon systématique, le comportement des phénylhydroxylamines, dans différents milieux, en fonction de la nature du substituant (H, *p*-Cl, *p*-NO_2, *p*-OCH_3).

A. Milieu éthanol a 95°. — Toutes les phénylhydroxylamines étudiées sont stables, à froid comme à chaud, mais sont d'autant plus sensibles à l'oxygène de l'air que le substituant est plus donneur. Cette oxydation est suivie par spectrographie ultraviolette; les spectres des produits d'évolution sont comparés à ceux des produits purs, spécialement préparés.

La phénylhydroxylamine (λ_{max} = 237 et 280 mμ) s'oxyde en nitrosobenzène (λ_{max} = 218, 282 et 305 mμ) si la proportion d'oxygène est élevée, en azoxybenzène (massif entre 220 et 245 mμ, bandes larges à 258 et 322 mμ) si la proportion d'oxygène est faible.

Le substituant accepteur *p*-Cl (λ_{max} NHOH : 245 et 291 mμ) ralentit la formation du composé nitroso qui se condense sur l'hydroxylamine restante, de telle sorte que le seul produit identifiable est le dichloro-4.4′ azoxybenzène, F 155°C [1] (λ_{max} = 237 et 332 mμ) [3].

Par contre, le substituant donneur *p*-OCH_3 (λ_{max} NHOH : 239 et 295 mμ) correspond à un produit très rapidement oxydable. On obtient essentiellement le nitroso correspondant (λ_{max} = 240 et 342 mμ) accompagné, si la solution est suffisamment concentrée, d'un peu de diméthoxy-4.4′ azoxybenzène (λ_{max} = 242 et 356 mμ).

Ces résultats confirment des études précédentes [[3], [4]]. En aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence, malgré des recherches systématiques, la formation de l'aniline correspondante en quantité mesurable. En milieu éthanol à 95°, la dismutation des hydroxylamines, signalée par Bamberger [5], ne se fait pas.

B. Milieu CCl_4. — Pour éviter l'oxydation qui gêne les mesures quantitatives, les solutions sont conservées sous un courant d'azote. Dans ces conditions, on observe toujours la dismutation de l'hydroxylamine (1 mole d'amine pour 1 mole d'azoxy correspondant); la réaction est d'autant plus rapide que le substituant est plus donneur. En spectrographie infrarouge, elle se traduit par le remplacement progressif des bandes NH et OH de l'hydroxylamine par les deux bandes NH de l'amine.

— Hydroxylamines (6) :

	ν_{NH}	ν_{OH}
H	3 321 cm^{-1}	3 587 cm^{-1}
p-Cl	3 318 »	3 582 »
p-NO_2	3 332 »	3 572 »
p-OCH_3	3 308 »	3 588 »

— Amines (7) :

	ν_{NH}		
H	3 396	et	3 480 cm^{-1}
p-Cl	3 398	»	3 481 »
p-NO_2	3 415	»	3 507 »
p-OCH_3	3 381	»	3 458 »

C. Milieu aqueux. — Les hydroxylamines sont d'autant plus aisément oxydables à l'air que le milieu est moins acide; à pH 8, par exemple, la phénylhydroxylamine, en solution diluée, s'oxyde immédiatement et quantitativement en nitrosobenzène. Toutes les expériences qui suivent sont conduites en flacon bouché, dans des solutions soigneusement désaérées.

a. Phénylhydroxylamine. — En milieu H_2SO_4 N, ce composé est sous la forme protonée (spectre ultraviolet, $\lambda_{max} = 255$, 260 et 267 mμ). L'hydroxylamine se transpose, lentement à froid, rapidement à chaud mais toujours quantitativement, en *p*-aminophénol ($\lambda_{max} = 218$ et 272 mμ).

b. p-chlorophénylhydroxylamine. — En milieu H_2SO_4 N + éthanol (1-1) ($\lambda_{max} = 222$ et 285 mμ), ce composé évolue lentement en dichloro-4.4' azoxybenzène, qui précipite et en hydroxy-2 chloro-4 aniline (1) ($\lambda_{max} = 218$ et 276 mμ), résultant de la transposition ortho (F 155°C). La lenteur de cette transposition permet l'oxydation partielle de l'hydroxylamine en azoxy, La dismutation n'intervient pas d'une façon mesurable car la recherche de la *p*-chloraniline est négative; ce dernier résultat est en désaccord avec les travaux de Le Guyader (1) mais nous pensons que la *p*-chloraniline observée par cet auteur provenait du mauvais fonctionnement de la cellule utilisée (8).

c. p-nitrophénylhydroxylamine. — En solution de $C = 2{,}5.10^{-3}$M dans H_2SO_4 N + éthanol (1-1), ce composé présente, en polarographie, une vague de réduction à 8 F ($E_{1/2} = -320$ mV E. C. S.). La hauteur de

cette vague décroît très lentement, tandis que se forme un précipité de dinitro-4.4′ azoxybenzène (F 194°C) [2]. Au bout d'un mois environ, l'évolution est terminée, sans qu'apparaissent jamais dans le polarogramme les vagues caractéristiques des produits nitrés de transposition ou de dismutation.

d. p-méthoxyphénylhydroxylamine. — Ce composé, relativement stable en milieu neutre, est très instable en milieu acide et donne lieu à une évolution complexe. A côté de 50 % de produits goudronneux, nous avons pu isoler, en toute certitude :

— du diméthoxy-4.4′ azoxybenzène (F 118°C) [9] et de la *p*-anisidine (F 56°C). La présence de ce dernier produit prouve que l'hydroxylamine considérée se dismute en milieu acide;

— du *p*-nitrosophénol (F 158°C, après recristallisation dans le benzène; préparé selon la méthode de Bridge [10], il présente le même point de fusion, bien que cet auteur signale F 126°C). Ce produit provient évidemment de l'hydrolyse acide du *p*-méthoxynitrosobenzène;

— enfin du *p*-aminophénol (F 185°C) [1], dont la présence est plus inattendue et suppose très probablement, d'après d'autres recoupements, une réaction d'oxydoréduction entre le nitrosophénol et la *p*-méthoxyphénylhydroxylamine.

Conclusions. — Les résultats des paragraphes A et B mettent en évidence la sensibilité des hydroxylamines à l'oxygène de l'air. Puisque la dismutation n'intervient pas en milieu alcoolique, l'hypothèse d'une initiation de cette réaction par des traces d'oxygène [11] semble improbable. De même, l'influence de la lumière sur la dismutation, en milieu CCl_4, paraît peu vraisemblable car la réaction se produit, avec la même vitesse, à l'obscurité totale.

Le mécanisme de la dismutation semble dépendre à la fois du milieu et de la nature du substituant. En milieu CCl_4, il pourrait s'agir, comme le propose Le Guyader [1], d'un transfert électronique circulaire entre deux molécules d'hydroxylamine; en milieu éthanol ou eau, cette association soluté-soluté serait remplacée par une association soluté-solvant, qui inhiberait la réaction; malheureusement, l'addition progressive d'éthanol à une solution de phénylhydroxylamine ne modifie pas les fréquences infrarouges de ce composé. Dans le solvant eau, la dismutation semble liée à l'effet donneur du substituant et à la protonation de l'hydroxylamine. Des expériences en cours suggèrent l'intervention, dans certains cas, d'une réaction d'oxydoréduction entre l'hydroxylamine libre et sa forme protonée.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) M. Le Guyader, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1966, p. 1848, 1858 et 1867.
(2) A. Tallec, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 155, 164 et 347.

(3) Y. OGATA, Y. SAWAKI, J. MIBAE et T. MORIMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3854.
(4) L. CHUANG, I. FRIED et P. J. ELVING, *Analyt. Chem.*, 36, 1964, p. 2429.
(5) E. BAMBERGER et F. BRADY, *Chem. Ber.*, 33, 1900, p. 271.
(6) D. PELTIER et M. J. GUEGUEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1969, p. 264.
(7) A. DE COURVILLE et D. PELTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1967, p. 2164.
(8) D. PELTIER et C. MOINET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1968, p. 2657.
(9) P. H. GORE et O. H. WHEELER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2160.
(10) J. L. BRIDGE, *Ann. Chem.*, 277, 1893, p. 85.
(11) C. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, New-York, 1954, p. 624.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences,
35-*Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, des dinitronaphtalènes.* Note (*) de MM. **Michel Jubault** et **Eugène Raoult**, présentée par M. Henri Normant.

Étude polarographique, coulométrique et préparative. Huit des dix nitronaphtylhydroxylamines correspondant au premier stade de réduction à 4 F sont isolées et caractérisées. Dans le cas des dérivés dissymétriques, le groupement nitré situé en position -α est toujours le premier réduit.

Dans le cadre d'une étude générale de la réduction électrochimique, à potentiel contrôlé et sur cathode de mercure, des nitronaphtalènes substitués ([1]), nous avons envisagé le cas des dix dinitronaphtalènes. L'étude polarographique de ces composés a déjà été effectuée, à différents pH, par Boyd et Reidlinger ([2]) mais ces auteurs n'ont pas cherché à isoler les produits de réduction. Nos recherches nous ont permis de préciser les meilleures conditions expérimentales propres à l'obtention de ces produits et de les isoler dans la plupart des cas. Les tableaux I, II et III résument l'essentiel de nos résultats.

Le tableau I est relatif aux mesures polarographiques. Bien que la vague à 12 F soit parfois très proche de la décharge de l'électrolyte-support, le milieu neutre choisi est beaucoup plus favorable que les milieux acides à l'observation des vagues successives à 4, 8 et 12 F. En milieu H_2SO_4N + éthanol (1-1), par exemple, seuls les dinitro-1.2 et -1.4 naphtalènes présentent une vague à 4 F.

TABLEAU I.

Solvant : $NH_4CH_3CO_2M$ + *éthanol* (1-1).
($c = 5.10^{-4}$ mole. l^{-1}.)

Dinitro-naphtalène.	$E_{1/2}$ (mV E. C. S.).	Hauteur de vague n(F).	Dinitro-naphtalène.	$E_{1/2}$ (mV E. C. S.).	Hauteur de vague n(F).
	— 300	4		— 380	4
1.2	— 675	12	1.7	— 520	8
	–	–		—1600	12
	— 360	4		— 500	8
1.3	— 520	8	1.8	—1250	12
	—1650	12		–	–
	— 300	4		— 400	4
1.4	— 650	12	2.3	— 520	8
	–	–		—1600	12
	— 450	4		— 340	4
1.5	— 600	8	2.6 (*)	— 530	8
	—1600	12		—1500	12
	— 420	4		— 450	4
1.6	— 520	8	2.7	— 540	8
	—1650	12		—1550	12

(*) Solution à 5.10^{-5} mole.l^{-1}.

Les mesures coulométriques montrent, par ailleurs, que les nitronaphtylhydroxylamines sont très instables, surtout en milieu acide; la réduction s'accompagne presque toujours de l'apparition de colorations intenses et les résultats coulométriques à 4 F ne sont jamais nets.

Le tableau II précise les conditions expérimentales optimales pour l'obtention de huit hydroxylamines nitrées ($C_{10}H_8N_2O_3$), toutes inconnues à ce jour. En raison de la solubilité très faible des dinitronaphtalènes et pour éviter un séjour prolongé en solution des hydroxylamines instables, nous opérons sur des quantités comprises entre 100 et 300 mg. L'isolement et la purification des hydroxylamines présentent d'ailleurs de grosses difficultés, car elles se décomposent rapidement au chauffage; les points de fusion donnés dans le tableau II sont les points de fusion instantanée.

TABLEAU II.

Préparation des nitronaphtylhydroxylamines (température ambiante).

Dinitro-naphtalène.	Conditions de réduction. Solvant.	Conditions de réduction. E (mV E. C. S.)	F (°C).	Spectres infrarouge (CCl_4). ν_{OH} (cm^{-1}).	Spectres infrarouge (CCl_4). ν_{NH} (cm^{-1}).	1er groupement réduit.
1.2...	$NH_4CH_3CO_2$ 2 M + éth. (1-3)	—400	Hydroxylamine non isolée (coulométrie : n = 4,10 F)			
1.3...	(CH_3CO_2H + $CH_3CO_2NH_4$) 5 M + éth. (1-5)	—375	165	3 574	3 313	α
1.4...	H_2SO_4N + éth. (1-1)	+ 50	140	3 571	3 326	—
1.5...	$NH_4CH_3CO_2M$ + acétone (1-4)	—600	150	3 579	3 307	—
1.6...	$NH_4CH_3CO_2$ 2 M + éth. (1-4)	—525	env. 100	3 578	3 317	α
1.7...	$NH_4CH_3CO_2$ M + acétone (1-2)	—425	env. 100	3 574	3 323	α
1.8...	—	—	Pas de stade à 4 F			
2.3...	$NH_4CH_3CO_2$ M + éth. (1-2)	—420	140	3 570	3 361	—
2.6...	$NH_4CH_3CO_2$ M + acétone (1-3)	—490	167	3 574	3 321	—
2.7...	$NH_4CH_3CO_2$ M + acétone (1-2)	—500	142	3 578	3 319	—

Le dérivé -1.8 se réduit directement à 8 F [3]. Le dérivé -2.3 n'est pas conjugué, alors que les dérivés -1.2 et -1.4 se comportent comme les *o*- et *p*-dinitrobenzènes [4]; le spectre infrarouge de l'hydroxylamine correspondante est d'ailleurs nettement anormal, à la fois par la valeur de ν_{NH} et par l'intensité élevée de cette bande, par rapport aux autres isomères.

Seules les nitronaphtylhydroxylamines issues des dinitronaphtalènes dissymétriques posent un problème d'identification. Nous l'avons résolu en dismutant l'hydroxylamine dans le chloroforme, à chaud :

— dérivé -1.3. L'amine résultant de la dismutation fond à 136°C ; elle est identifiée à la nitro-3 naphtylamine-1 [5] (ν_{NH} = 3 491 et 3 406 cm^{-1}) [6];

— dérivé -1.6. L'amine obtenue est la nitro-6 naphtylamine-1 (ν_{NH} = 3 402 et 3 484 cm^{-1}, très différentes de celles de l'isomère possible) [6];

— dérivé -1.7. L'amine obtenue est la nitro-7 naphtylamine-1 (ν_{NH} = 3 490 et 3 407 cm^{-1}, très différentes de celles de l'isomère possible) (6).

Dans les trois cas, c'est donc le groupement nitré en -α qui subit la première réduction.

Le passage éventuel par la dihydroxylamine s'observe très bien en polarographie, mais la très grande instabilité de tels composés rend les coulométries totalement aberrantes car ils se décomposent en solution en dérivés non identifiables.

En opérant directement à potentiel très négatif, et en choisissant le milieu pour que la solution reste pratiquement incolore, on obtient, avec d'excellents rendements, les naphtylènediamines, toutes signalées dans la littérature. Le tableau III résume les conditions expérimentales optimales.

TABLEAU III.

Préparation des naphtylènediamines (température ambiante).

Diamine obtenue.	Conditions de réduction. Solvant.	E(mV E.C.S.)	Produits de caractérisation.	F(°C).
1.2...	H_2SO_4N + éth. (1-2)	—1150	Dibenzoylée	291
1.3...	H_2SO_4N + éth. (1-2)	—1150	»	280
1.4...	H_2SO_4N + éth. (1-1)	— 900	»	280
1.5...	H_2SO_4N + acétone (1-4)	—1150	Libre	190
1.6...	$H_2SO_4 2N$ + acétone (1-5)	—1150	Diacétylée	265
			Dibenzoylée	263
1.7...	(CH_3CO_2H + $CH_3CO_2NH_4$) M + éth. (1-3)	—1650	»	347
1.8...			Libre	65
2.3...	H_2SO_4N + éth. (1-2)	—1150	»	190
2.6...	H_2SO_4N + acétone (1-3)	—1200	»	226
2.7...	(CH_3CO_2H + $CH_3CO_2NH_4$) M + éth. (1-4)	—1650	»	162

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) M. JUBAULT, *Thèse* 3e *cycle*, Rennes, 1968.

(2) R. N. BOYD et A. A. REIDLINGER, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 611.

(3) G. M. LOPRESTI, S. R. HUANG et A. A. REIDLINGER, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 1135.

(4) A. TALLEC, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 155 et 164.

(5) H. H. HODGSON et S. BIRTWELL, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 75.

(6) A. BRYSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4862.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences, 35-Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Sur l'importance de la normalisation des matériaux et des machines.* Note (*) de M. **Georges Delbart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il y a environ une dizaine d'années, lors de la création des services techniques de la Communauté européenne du Charbon et de l'Acier, on disposait en France, dans le domaine des produits sidérurgiques, uniquement de quelques normes désuètes. Elles étaient publiées en fascicules séparés et ne pouvaient pas être retrouvées d'une manière pratique dans un recueil. De ce fait, certains pays étrangers possédaient sur nous un avantage certain. Il était donc urgent que la France puisse apporter une contribution scientifique et technique dans le domaine de la normalisation, afin de mieux contribuer aux travaux de la Communauté.

En premier lieu, il était important de préciser la nomenclature des produits sidérurgiques, d'établir des vocabulaires relatifs aux termes techniques, et d'indiquer les méthodes d'analyses chimiques et d'essais physiques ainsi que les caractéristiques chimiques et physiques des aciers. On doit remarquer que ces documents sont mis en cause dans les relations entre les producteurs d'acier et les consommateurs des administrations publiques ou privées et même dans les actes de justice qui interviennent au cours des litiges. Nous pensons que cette très brève énumération montre, au moins en partie, l'importance exceptionnelle que revêt la normalisation, importance qui fut longtemps méconnue en France au moins dans certains secteurs de l'industrie.

On peut aisément comprendre que les normes, qui sont aussi des documents à la fois scientifiques et techniques, constituent une source de prestige pour les pays dont elles émanent. Ce dernier aspect de la question est loin d'être négligeable, en un temps où il est vital que l'industrie puisse présenter au mieux dans tous les pays étrangers sa production afin de faciliter ses exportations. La présente communication, destinée à informer des savants, serait incomplète si elle n'indiquait pas, par quelques exemples, les interférences de la normalisation avec la recherche et la technique.

Dans le domaine de la fabrication des aciers, même de type courant, les recherches principales ont visé, au cours de ces dernières années, à

l'obtention de valeurs de plus en plus élevées des caractéristiques chimiques et physiques moyennes, et surtout on s'est efforcé de réaliser une moins grande dispersion dans les résultats obtenus pour une fabrication donnée. En particulier, dans les aciéries Thomas, il était important d'obtenir la diminution des écarts dans les teneurs en éléments constitutifs.

D'autre part, dans les aciers, il était bon de faire connaître que les éléments considérés banalement comme des impuretés ne sont pas nuisibles à tous les égards et que, dans certains cas, ils peuvent jouer un rôle favorable. La chose est tellement vraie qu'il convient parfois d'ajouter aux aciers actuellement fabriqués, et qui sont trop purs, des éléments tels que l'azote leur conférant des propriétés mécaniques plus élevées, ou encore, certaines teneurs en soufre facilitant l'usinage, et aussi une certaine teneur en phosphore susceptible d'améliorer la résistance à la corrosion.

On voit donc l'importance d'une connaissance plus approfondie de l'influence des oligo-éléments et le grand intérêt des conditions d'analyse, si l'on veut définir convenablement un métal susceptible de présenter certaines qualités déterminées.

De nombreuses recherches ont dû également être entreprises et elles doivent être poursuivies pour obtenir des aciers destinés à des emplois spéciaux. A titre d'exemple, nous parlerons des tôles pour chaudières; on utilise pour leur fabrication des aciers au carbone ou des aciers peu alliés; l'épaisseur des tôles peut atteindre jusqu'à 100 mm, et ceci pour des températures de fonctionnement comprises entre 250 et 450°C. environ. Il est nécessaire de déterminer les propriétés mécaniques aux températures d'utilisation et d'introduire dans les normes les valeurs de la limite d'élasticité à chaud. Le métallurgiste a donc été obligé de préciser ces caractéristiques mécaniques; et par suite, il a été amené à participer à la mise au point des méthodes d'essais, et parfois même à réaliser de nouveaux appareils de mesure.

Pour les températures de fonctionnement supérieures à 450°C, un nouveau phénomène intervient d'une manière très notable, c'est le fluage, c'est-à-dire l'écoulement du métal en fonction du temps. Il a été nécessaire, pour réduire l'amplitude de ce phénomène, de mettre au point des aciers au molybdène, au chrome-molybdène, au chrome-molybdène-vanadium, que l'on peut utiliser jusqu'à 560°C environ, à la condition de connaître la résistance au fluage de ces aciers jusqu'à une durée d'au moins 100 000 h, ce qui a conduit à effectuer des essais longs et onéreux pendant des dizaines de milliers d'heures. Mais, au-delà de 560°C, on observe une oxydation rapide des pièces et il a fallu rechercher des alliages, généralement austénitiques, résistant à la fois à l'oxydation à chaud et au fluage. On comprend que la normalisation de ces matériaux a conduit à des spécifications techniques qui s'imposent pour toutes les applications d'avant-garde. Ce fut par exemple le cas pour l'industrie aéronautique.

Tous les aciers à haute résistance sont sensibles à la corrosion sous tension, et ce phénomène a conduit nos laboratoires à de nouvelles recherches d'une très grande importance pratique. Il faut également protéger les surfaces et dans ce cas les dépôts électrolytiques peuvent introduire de l'hydrogène dans l'acier, ce qui le rend fragile; il a donc fallu parer à cet inconvénient et faire parfois appel à d'autres méthodes de polissage. D'autre part, si un mode de protection valable a été trouvé, il faut bien comprendre que la moindre blessure dans le revêtement protecteur, qui met à nu le métal sous-jacent, peut être le point de départ d'une corrosion dangereuse. De nombreuses recherches ont dû être entreprises pour trouver les solutions de ces problèmes avant l'établissement des spécifications techniques.

Un autre phénomène intervient sous l'effet des efforts répétés ou alternés, c'est la rupture de fatigue. On pourrait être tenté d'introduire des clauses de résistance à la fatigue dans les cahiers des charges destinés à l'aéronautique, mais l'essai de fatigue est long, dispendieux, dispersé et, de plus, la résistance à la fatigue n'est pas une propriété intrinsèque du métal.

Les constructeurs d'avions et d'engins interspatiaux exigent des propriétés élevées de résistance au fluage et une résistance accrue à l'oxydation à chaud. Il y a 25 ans on avait mis au point en France des alliages susceptibles d'être utilisés jusqu'à 850°C, actuellement ils atteignent un plafond de 950°C. Or il est très important de faire remarquer qu'un nouveau gain de 150°C sur la température permettrait une augmentation très appéciable, de plus de 10 %, sur la poussée réalisée par un réacteur fabriqué avec ces alliages.

Dans le domaine des procédés d'élaboration de l'acier, ce sont toujours les procédés classiques qui sont utilisés dans la majorité des cas. Toutefois, le soufflage à l'oxygène techniquement pur se développe rapidement. L'acier Thomas, qui a l'avantage d'être bon marché, présente encore malgré les améliorations de ce procédé l'inconvénient d'une certaine dispersion dans sa composition, notamment pour les teneurs en phosphore, en soufre, en azote, L'apparition des aciers dits à l'oxygène a permis d'obtenir des aciers très purs qui concurrencent les aciers Martin.

Si dans une norme on introduit des spécifications concernant la désoxydation, en précisant « acier effervescent ou non », on apporte une indication non dénuée d'intérêt, mais qui peut être un leurre pour le consommateur si elle n'est pas précisée. En effet, les procédés de calmage diffèrent les uns des autres et leurs résultats sont variables.

Ces quelques exemples montrent bien l'importance pratique d'une normalisation basée sur des connaissances scientifiques approfondies. Celle-ci exige aussi un développement constant des méthodes d'essais. Elle est donc un terrain très favorable pour la rencontre des savants, des techni-

ciens et des économistes, rencontre qui a déjà eu lieu lors de la mise au point des normes d'avant-garde récemment publiées et dont il sera question ultérieurement.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(35, *rue de Lorraine,*
78-*St-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure cristalline et étude de la conduction en champs faibles du sulfoiodure d'antimoine.* Note (*) de MM. **Michel Barbe, Daniel Brulebois, Mohamed Dimani** et **Michel Laurent**, présentée par M. Georges Champetier.

On a déterminé la structure cristalline, les propriétés semi-conductrices et l'effet Seebek de monocristaux et de pastilles de sulfoiodure d'antimoine.

Le sulfoiodure d'antimoine SbSI a été très étudié depuis quelques années pour ses propriétés électroniques (ferroélectricité, effet photoélectrique, etc.) [(1) à (5)].

Cependant, sa structure n'a pas été résolue sans ambiguïté et les mesures électriques ont souvent été faites avec des champs électriques élevés, ce qui peut créer des difficultés d'interprétation des résultats par suite d'effets non linéaires très importants (6).

Préparation. — Les monocristaux ont été préparés en phase vapeur dans un four à gradient de température par union directe d'iode et de sulfure d'antimoine. On obtient ainsi des cristaux sous forme d'aiguilles dont la longueur varie de quelques millimètres à quelques centimètres et dont les dimensions transversales sont de l'ordre de quelques 1/10 de millimètre à quelques millimètres.

Structure cristalline. — Cette structure a été déterminée par synthèse de Fourier sur un cristal de 5 μm d'épaisseur, de la façon suivante :

On a déterminé a, b, c, puis les intensités corrigées au « Flying Spot ». On en a déduit le facteur de structure et le groupe de symétrie, la position des atomes dans un plan bidimensionnel.

Nous avons obtenu les résultats suivants : $a = 8{,}53$ Å, $b = 10{,}13$ Å, $c = 4{,}100$ Å. Le cristal est orthorhombique, groupe de symétrie Pna^21. La structure de la maille est représentée sur la figure 1.

Mesures de conductivités. — Celles-ci ont été faites sous vide sur un appareil réalisé au laboratoire. Elles sont typiques d'un semi-conducteur et peuvent s'écrire $\sigma = \sigma_0 \exp(-w/kT)$.

Les champs électriques dans l'échantillon ne dépassent pas quelques volts par centimètre. Les cellules utilisées permettent de produire un gradient de température dans l'échantillon et ainsi de mesurer l'effet Seebek pour les pastilles. Les mesures sont faites à l'obscurité pour éviter les phénomènes de photoconduction.

Mesures faites sur les monocristaux. — Les mesures ont été faites à une pression de 10^{-5} mm de mercure. Les résultats typiques pour une série de mesures sont représentés sur la figure 2. On trouve ainsi $W = 0{,}39 \pm 0{,}03$ eV jusqu'à 21°C (phase paraélectrique); $W = 0{,}30 \pm 0{,}05$ eV

en dessous de 18°C (phase ferroélectrique). La température de transition étant comprise entre ces deux températures.

MESURES FAITES SUR DES PASTILLES. — L'obtention de monocristaux permettant les mesures précédentes étant assez difficiles, nous avons travaillé sur des poudres microcristallines pastillées. SbSI étant très anisotrope, les phénomènes doivent être plus faibles et l'on doit s'attendre à obtenir une énergie d'activation plus grande due à l'inhomogénéité des échan-

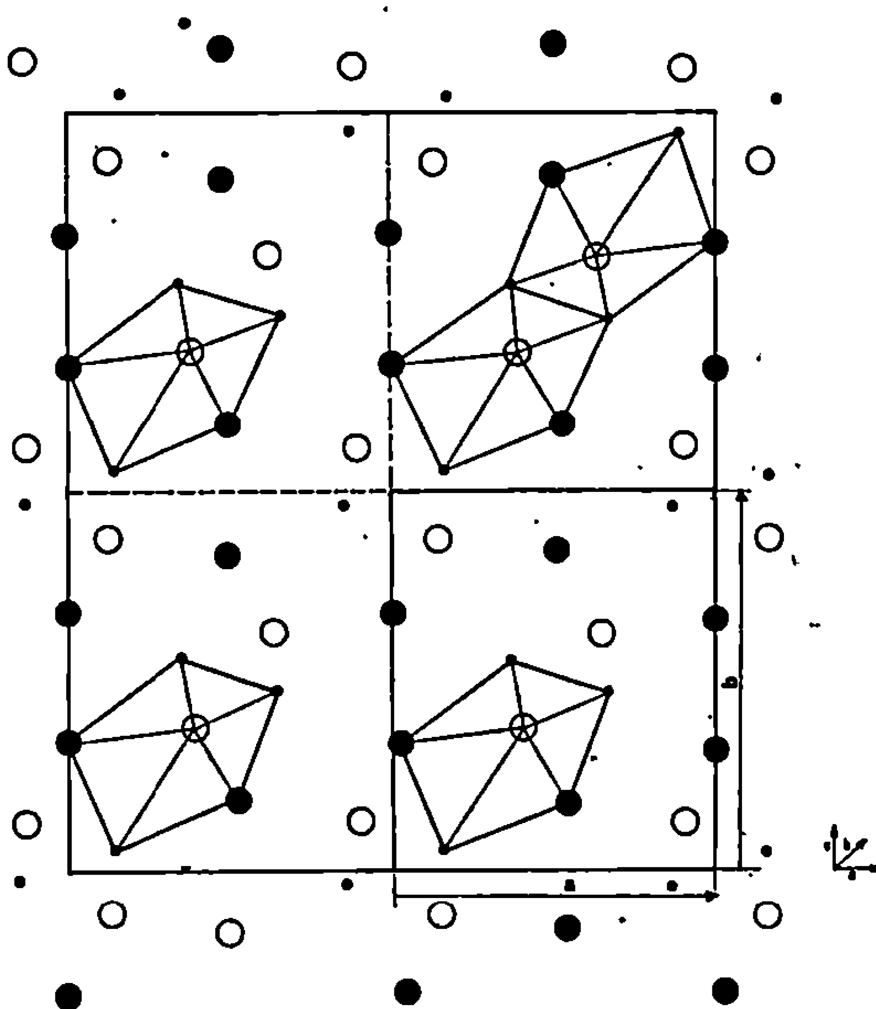


Fig. 1. — Structure de la maille du sulfoiodure d'antimoine.

● S {0,842 ; 0,0455} ○ Sb {0,1184 ; 0,1196} ● I {0,493 ; 0,820}

tillons. Le pastillage était effectué sous une pression de 5 t. La pastille a une section de 1,1 cm² et une épaisseur de 3 mm. Les mesures sont faites sous vide à 10^{-5} mm de mercure.

a. Résultats de conductivité (*fig.* 3). — Nous avons représenté une mesure typique. On obtient $W = 0,58 \pm 0,04$ eV. Les valeurs sont évidemment plus élevées, mais les résultats sont assez reproductibles d'une mesure à l'autre. L'effet d'anisotropie n'est donc pas très sensible. La température de transition obtenue est en bon accord avec la valeur obtenue sur les monocristaux. Elle est comprise entre 18 et 21°C.

b. L'effet Seebek. — On fait varier la différence de température de 0 à 40°, puis on change son signe à titre de vérification. La courbe $E = f(T - T_0)$ est toujours une droite ayant à peu près la même pente (*fig.* 4). E_0 varie beaucoup d'une mesure à l'autre probablement par suite de la variation de la f. é. m. de jonction entre les pastilles et les électrodes. Le coefficient de Seebek : $k = + 2,4 \pm 0,1$ mV/°.

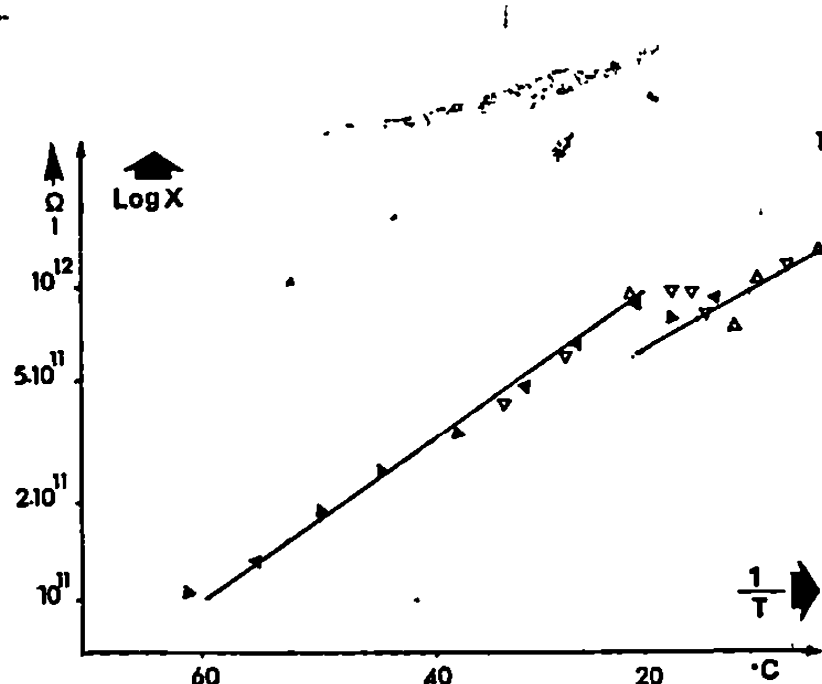


Fig. 2.

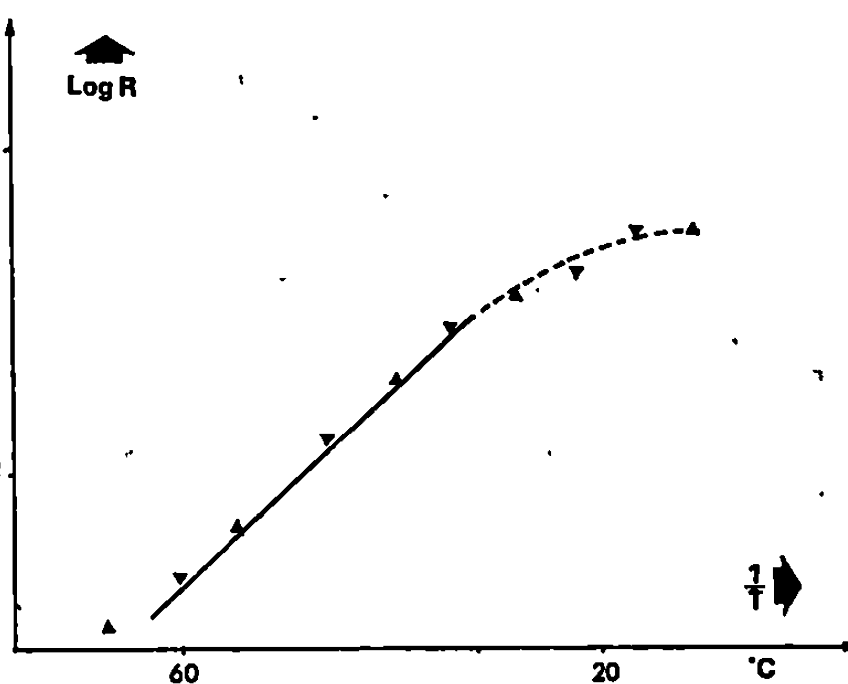


Fig. 3.

Fig. 2. — Mesure de la conductivité en fonction de la température sur un monocristal du SbSI.

Fig. 3. — Mesure de la conductivité en fonction de la température sur une pastille de microcristaux de SbSI.

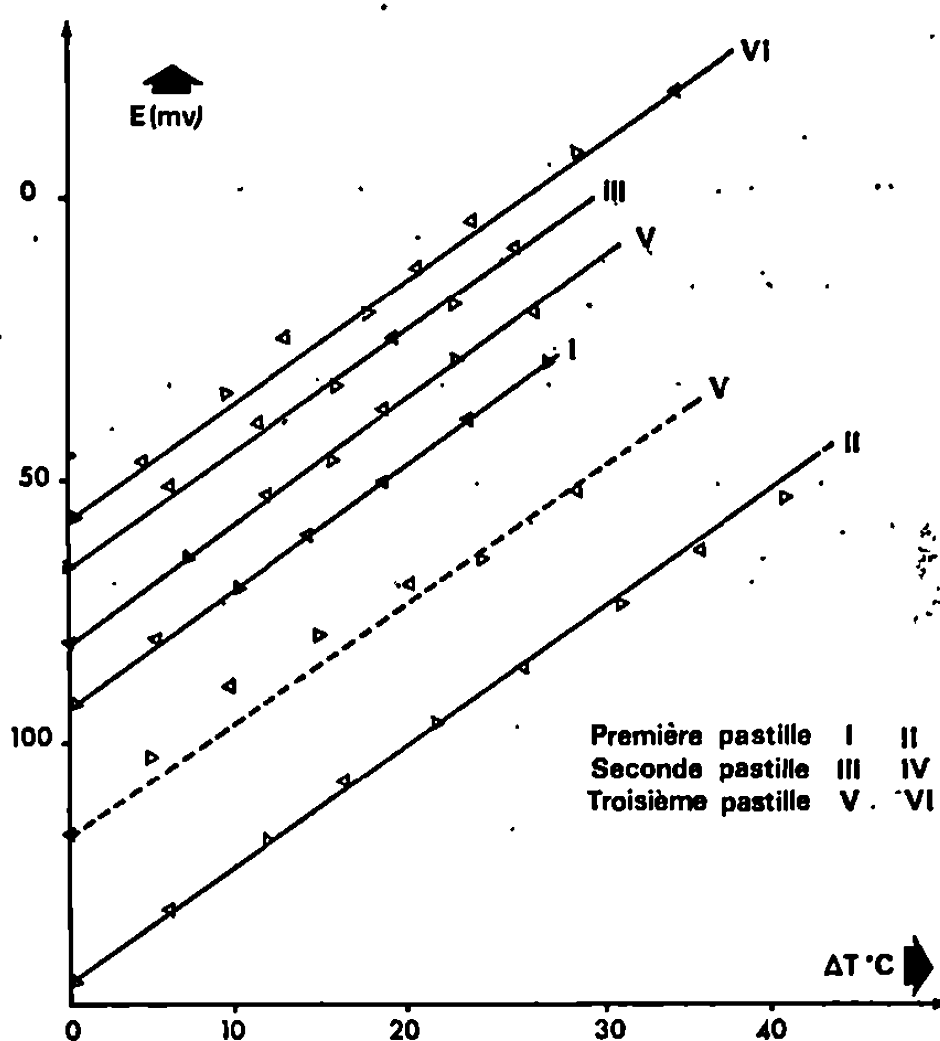


Fig. 4. — Valeur de l'effet Seebeck obtenu par une pastille de SbSI.

Discussion. — La structure cristalline est en bon accord avec les résultats de Dönges ([7]) en ce qui concerne les mesures des paramètres et la compatibilité du groupe spatial. Nos études expérimentales diffèrent de celle de Kikuchi et coll. ([8]). Les photographies résultant du photosommateur von Eller confirment pour le plan xy les positions des atomes et leur configuration; toutefois, une différence notable apparaît pour les coordonnées x de I et C.

Les valeurs des conductivités observées sont du même ordre de grandeur que celles qui sont données dans la littérature ($\sigma = 10^{-9}$ à 10^{-10} cm à 25°). La valeur de l'énergie d'activation n'a pas été donnée dans la littérature. Nous avons trouvé pour les monocristaux, 0,39 + 0,03 eV dans la phase paraélectrique et 0,30 ± 0,05 eV dans la phase ferroélectrique.

L'énergie d'activation de 0,30 eV pour les cristaux, de 0,39 eV pour les poudres donne, si l'on adopte la théorie des bandes, une différence d'énergie de 0,60 et de 0,78 eV respectivement, valeurs qui correspondent aux ordres de grandeurs de semi-conduction classique.

Le signe de l'effet Seebek conduit à classer ce semi-conducteur dans le type *p*.

La forte valeur du coefficient thermoélectrique semblerait indiquer l'éloignement du niveau de Fermi de fond de la bande de conduction. Ceci implique une forte dépendance entre la concentration en porteurs et la température.

La variation de σ (t) serait alors due à une variation de la concentration des porteurs plutôt que de leur mobilité.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) E. Fatuzzo et coll., *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 2036.
(2) T. Mori et H. Tamura, *J. Phys. Soc. Jap.*, 19, 1964, p. 1247.
(3) G. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 957.
(4) R. Nitsche et W. J. Merz, *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 1960, p. 154.
(5) V. M. Fridkin et coll., *Appl. Phys. Lett.*, 10, 1967, p. 354; *Sov. Phys. Dokl.*, 11, 1967, p. 692.
(6) Sazaki, *J. Appl. Phys. Jap.*, 4, 1965, p. 614.
(7) E. Donges, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 263, 1950, p. 112.
(8) A. Kikuchi, Y. Oka et E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 23, 1967, p. 337.

(Laboratoire de Physicochimie,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 148,
École Normale Supérieure,
2, *avenue du Palais,*
92-*Saint-Cloud,*
Hauts-de-Seine.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'influence de la pression sur la vitesse d'attaque de l'urée solide par l'acide nitrique liquide concentré. Résultats expérimentaux.* Note (*) de M. **Pierre Joulain**, présentée par M. Paul Laffitte.

La vitesse d'attaque de l'urée solide par l'acide nitrique liquide concentré, en réacteur à lit fixe, a été déterminée dans le domaine de pression compris entre 1 et 30 bars. Une formule empirique est donnée qui rend compte de façon satisfaisante des résultats obtenus. Par ailleurs, la température de l'interface est précisée dans ce même domaine.

Les travaux effectués au laboratoire sur l'étude des réactions acide liquide + base solide ont fait l'objet de plusieurs Notes [(1) à (5)].

Ces études ont toutes été effectuées à la pression atmosphérique et ont permis de mettre en évidence trois régimes de vitesses en fonction des caractéristiques de l'écoulement :

— un régime diffusionnel, aux faibles nombres de Reynolds (Re), où la vitesse d'ablation (V_B) est contrôlée par les phénomènes de diffu-

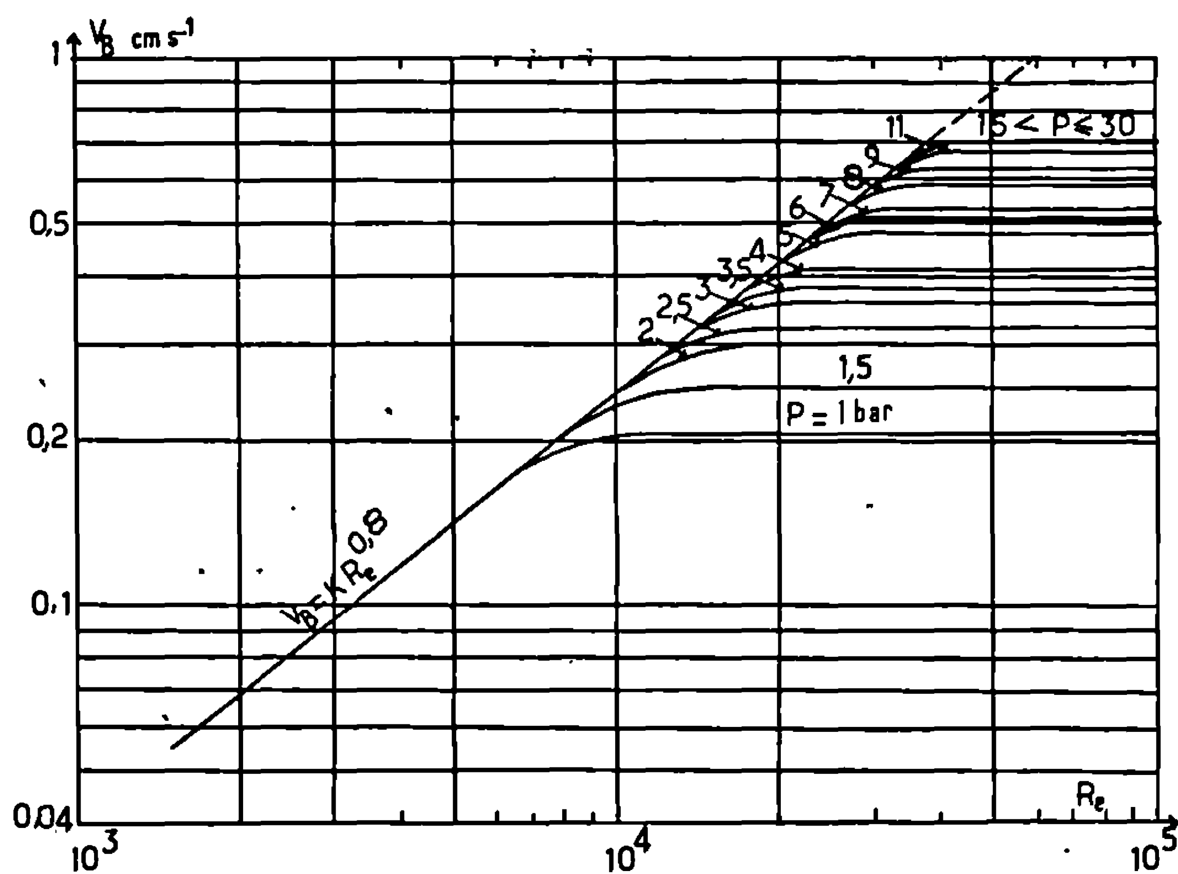


Fig. 1.

sion à l'interface liquide-solide et varie selon une loi de la forme $V_B = K\,Re^{\alpha}$;

— un régime cinétique, aux nombres de Reynolds élevés, où la vitesse d'ablation est contrôlée par la vitesse de la réaction chimique acide-base à l'interface, et demeure constante pour une pression déterminée;

— un régime intermédiaire pour des nombres de Reynolds compris entre ceux des régimes précédents.

Nous avons alors étudié l'influence de la pression sur la vitesse d'ablation du système acide nitrique liquide-urée solide, dans le domaine 1-30 bars.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus désormais sur ce système, tant en fonction des caractéristiques de l'écoulement que de la pression est représenté par le réseau de courbes $V_B = f(\text{Re}, P)$ de la figure 1.

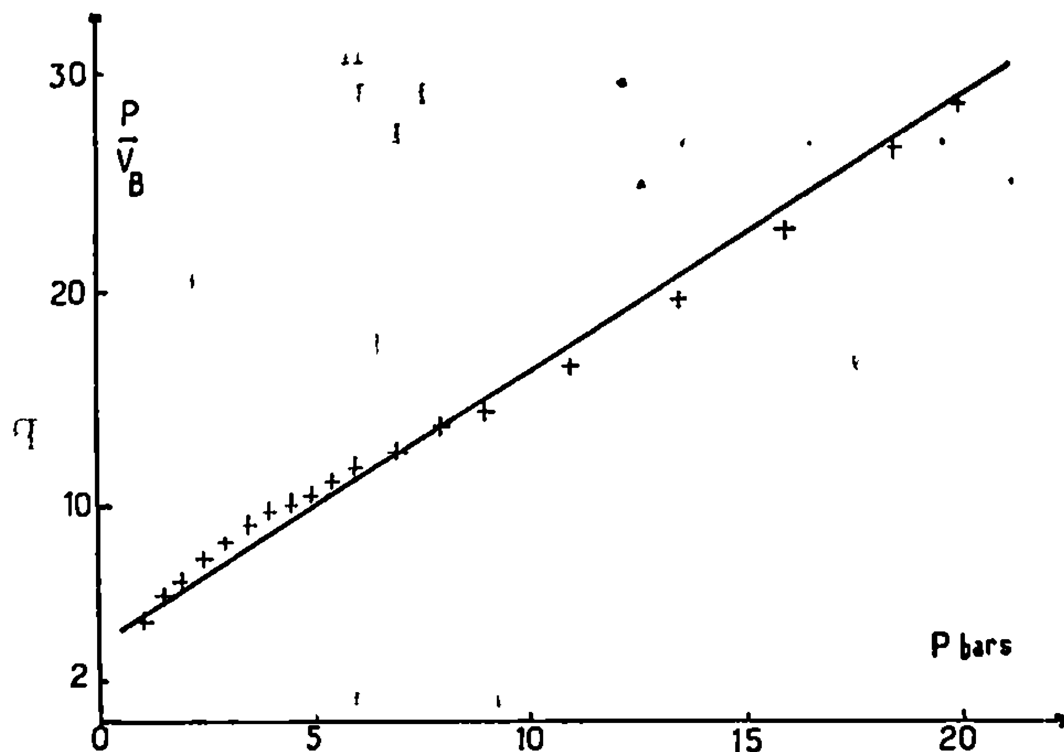


Fig. 2.

On constate que la pression n'a pas d'influence dans le domaine diffusionnel, mais qu'elle en a une très importante dans le domaine intermédiaire et surtout dans le domaine cinétique. Ce résultat était d'ailleurs prévisible compte tenu des propriétés attachées à ces phénomènes : en effet, certaines réactions chimiques hétérogènes sont sensibles aux variations de pression, contrairement aux caractéristiques intrinsèques de l'écoulement liquide.

En régime cinétique, la vitesse d'ablation varie tout d'abord pour une pression comprise entre 1 et 12 bars, selon une loi de la forme

$$V_B = V_{B_0} P^{\gamma}, \tag{1}$$

avec $\gamma = 1/2$, V_{B_0} étant la vitesse d'ablation pour la pression $P = 1$ bar.

Pour une pression comprise entre 12 et 15 bars, l'influence de la pression diminue, γ tend vers zéro; au-delà de 15 bars, V_B devient indépendante de P.

L'ensemble de ces résultats peut se représenter de façon assez satisfaisante par une loi de la forme

$$V_B = \frac{A_0 P}{1 + B_0 P} \tag{2}$$

comme le montre la représentation graphique de la transformée $p/V_B = f(P)$ qui obéit assez bien à la loi linéaire

(3) $$\frac{P}{V_B} = 1,25\,P + 4 \quad (\textit{fig. } 2),$$

où V_B est exprimé en $cm.s^{-1}$.

En fait, les points expérimentaux ne s'alignent pas rigoureusement dans le domaine 1-15 bars. Indépendamment de toute théorie, cette observation peut être rapprochée de celle, selon laquelle la température stationnaire observée dans la zone réactionnelle est affectée par la pression dans le même domaine 1-15 bars, selon la relation

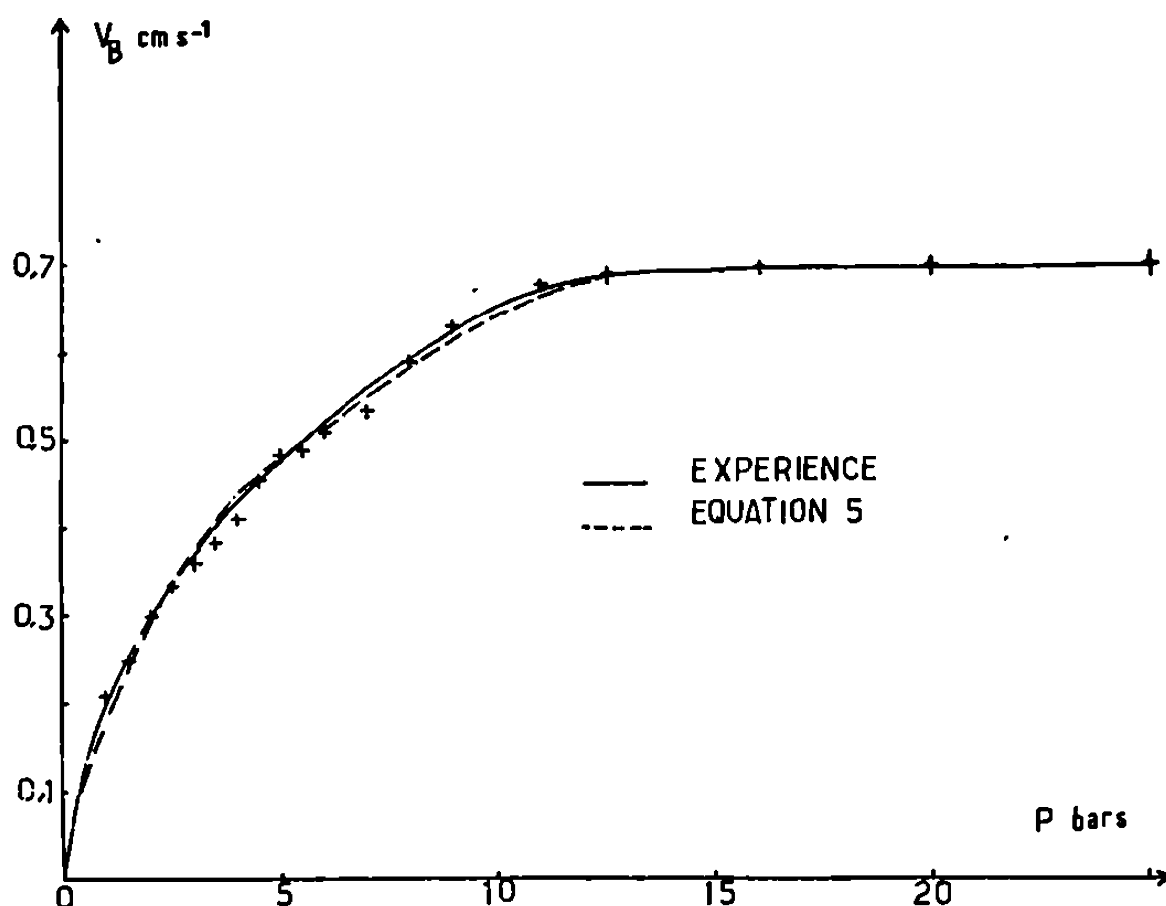


Fig. 3.

(4) $$\log_{10} P = 33,5 - \frac{1,1.10^4}{T}.$$

Une analyse plus poussée des résultats expérimentaux montre, en effet, qu'ils sont plus correctement représentés dans ce domaine par l'équation

(5) $$V_B = \frac{AP^{0,88}}{1 + BP^{0,8}} \quad (\textit{fig. } 3),$$

avec

$$A = 0,25, \qquad B = 0,37.$$

Lorsque la pression est supérieure à 15 bars, la vitesse d'ablation ainsi que la température dans la zone réactionnelle deviennent constantes et indépendantes de la pression. La relation (5) cesse alors d'être valable et V_B tend rapidement vers une limite quand la pression augmente, comme le prévoit l'équation (2).

L'interprétation théorique des résultats expérimentaux présentés ci-dessus, fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1754.

(2) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1837.

(3) M. L. Bernard, P. Joulain et M. Auzanneau, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 269.

(4) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 998.

(5) M. L. Bernard, P. Joulain et M. Auzanneau, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1188.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Combustion,*
E. R. A. au C. N. R. S. nº 160,
40, *avenue du Recteur-Pineau*, 86-*Poitiers, Vienne*.)

DÉTONATIONS. — *Célérités de propagation des détonations sphériques divergentes des mélanges gazeux* C_2H_2-O_2 : *influences de la richesse et de la pression initiale.* Note (*) de M. **Jacques Brossard**, présentée par M. Paul Laffite.

La mise en œuvre d'un interféromètre hyperfréquence dont l'effet Doppler est lié au déplacement du front sphérique de détonation permet d'établir la variation spatiotemporelle de la célérité D de ce front. Pour une abscisse radiale supérieure à 60 mm, D est constante et sa valeur est comparée à celle calculée pour les détonations planes. Les influences de la richesse et de la pression initiale sont déduites.

La variation spatiotemporelle de la célérité D des détonations sphériques divergentes dans les mélanges gazeux était, jusqu'à présent, déduite de l'analyse des enregistrements chronophotographiques continus (caméra à fente) ou discontinus (caméra à images intégrales) obtenus soit par la focalisation de la lumière rayonnée par le phénomène lui-même [(1), (2), (3)] soit par la visualisation à l'aide d'une méthode strioscopique [(4), (5)]. La précision généralement atteinte était de l'ordre de 2 à 4 %. De ce fait, lorsque le rayon de l'onde de détonation devenait grand, il était difficile de dégager des conclusions précises quant à l'évolution de cette célérité et à la comparaison de cette dernière avec celle déduite de la théorie de Chapman-Jouguet. Cette situation nous a paru pouvoir être améliorée par la mise en œuvre d'une technique de mesure continue en utilisant la fréquence Doppler résultant de l'interaction d'une fraction de l'énergie hyperfréquence incidente avec la fraction réfléchie par le front ionisé de la détonation.

La détonation du mélange gazeux, contenu dans une bombe sphérique haute pression (acier moulé; diamètre intérieur, 1 m; éprouvée à 375 bar) munie de cinq tubulures de 120 mm, était amorcée, au centre de la bombe, par les perturbations [(6), (7)] produites par l'explosion d'un fil métallique sous la décharge de l'énergie électrique nominale $W = CV^2/2$ ($50 < W < 150$ J) emmagasinée dans une batterie de condensateurs ($C = 20\ \mu F$). Les mélanges gazeux, acétylène commercial et oxygène épuré à 99,9 %, étaient préparés directement dans la bombe et leur composition déterminée par la mesure (à $\pm$ 0,1 mm de mercure à l'aide d'un cathétomètre) des pressions partielles des constituants. Le dispositif hyperfréquence à effet Doppler (« Philips » 9 GHz) (8) était analogue à celui utilisé lors de la mesure des célérités des détonations planes (9). Le rayonnement hyperfréquence ($F = 9\ 135$ MHz) était focalisé au centre de la bombe par l'intermédiaire d'une lentille en téflon (focale : 700 mm; diamètre : 120 mm) accolée à une lame de plexiglas dont l'épaisseur optimale de 52,8 mm avait été recherchée expérimentalement. La fréquence Doppler était enregistrée (*fig.* 1) sur le film « Polaroïd » par l'intermédiaire d'un premier canal d'un

oscillographe bicanon (« Tektronix » 551-tiroir 1A1). Des impulsions électriques d'étalonnage étaient enregistrées sur le même oscillogramme, définissant ainsi l'échelle des temps. Quatre sondes ioniques affleurant à la paroi interne de la bombe permettaient la mesure du temps (chronographes

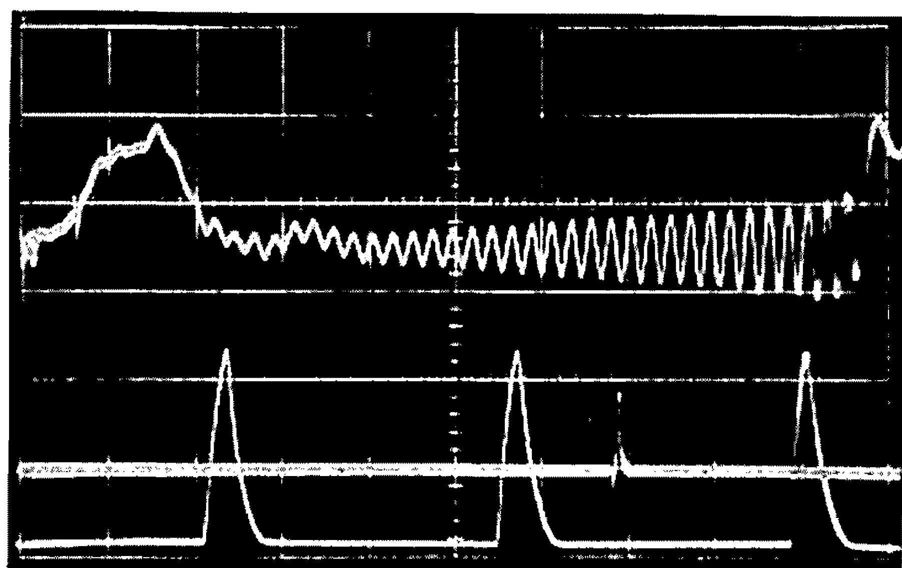


Fig. 1. — Oscillogramme de la fréquence Doppler.
$C_2H_2 + 2{,}5\ O_2$; $p_f = 771$ mm de mercure.
Déviation verticale : 20 mV/division principale.
Fréquence des impulsions : 10 kHz.

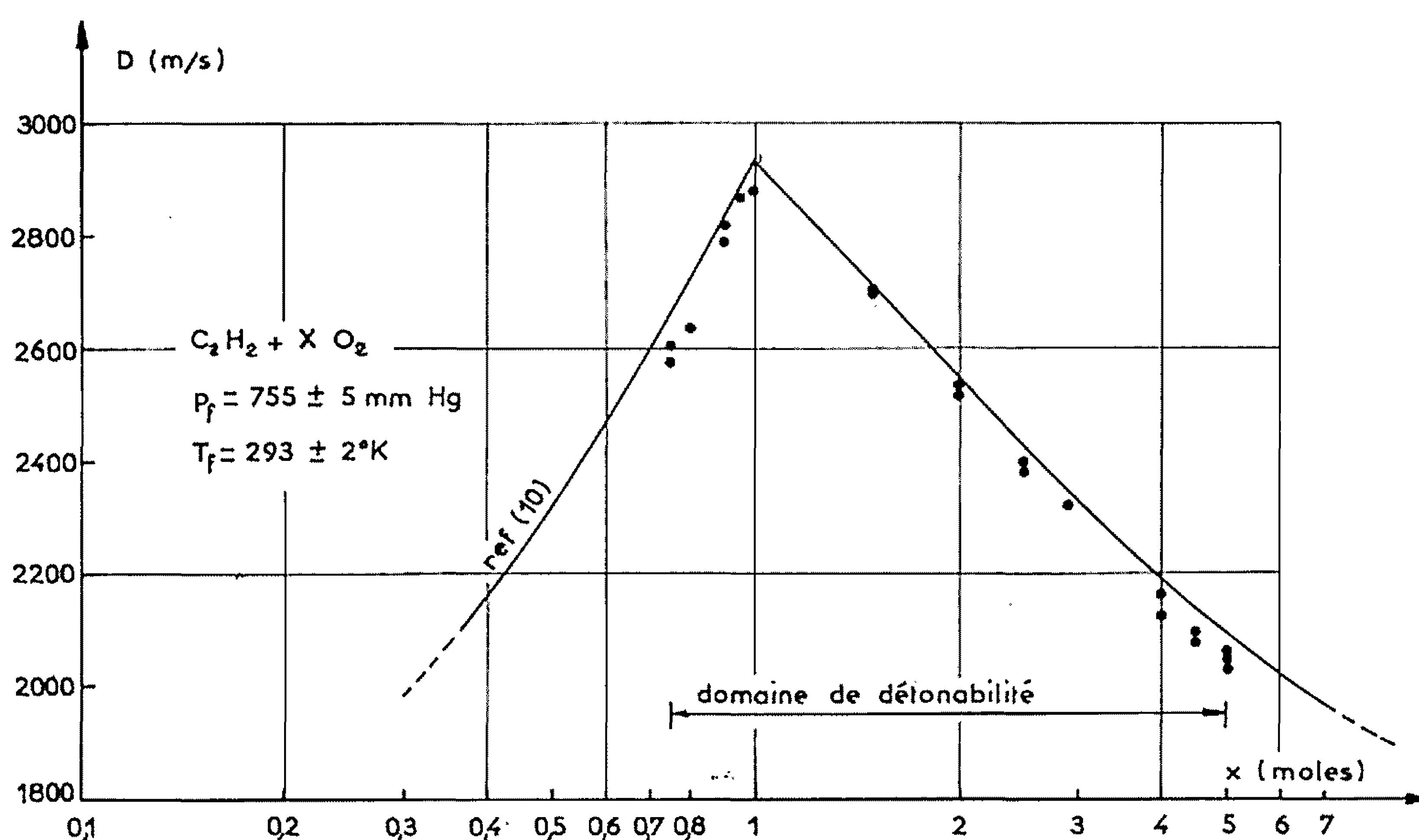


Fig. 2.

« Rochar »-A 1149) nécessaire à la détonation pour atteindre cette paroi. L'impulsion électrique issue de l'une de ces sondes était enregistrée au moyen du deuxième canal de l'oscillographe et permettait ainsi non seulement de contrôler l'échelle des temps, mais également d'établir la corrélation espace-temps du diagramme de marche de l'onde (*fig.* 1). Le balayage horizontal unique de l'oscillographe ainsi que le comptage des chrono-

graphes étaient synchronisés par l'impulsion électrique issue d'un photomultiplicateur sur lequel était focalisée l'image du fil explosif.

De l'analyse des enregistrements (*fig.* 1) on déduit la célérité D du front de détonation par la relation $D = n\lambda(\delta t/2)\Delta t \delta n$, dans laquelle δn ($\sim 50 \pm 0,1$ mm) et δt ($\sim 75 \pm 0,1$ mm) sont les longueurs mesurées sur l'enregistrement correspondant respectivement au nombre n (~ 20) de périodes comptées

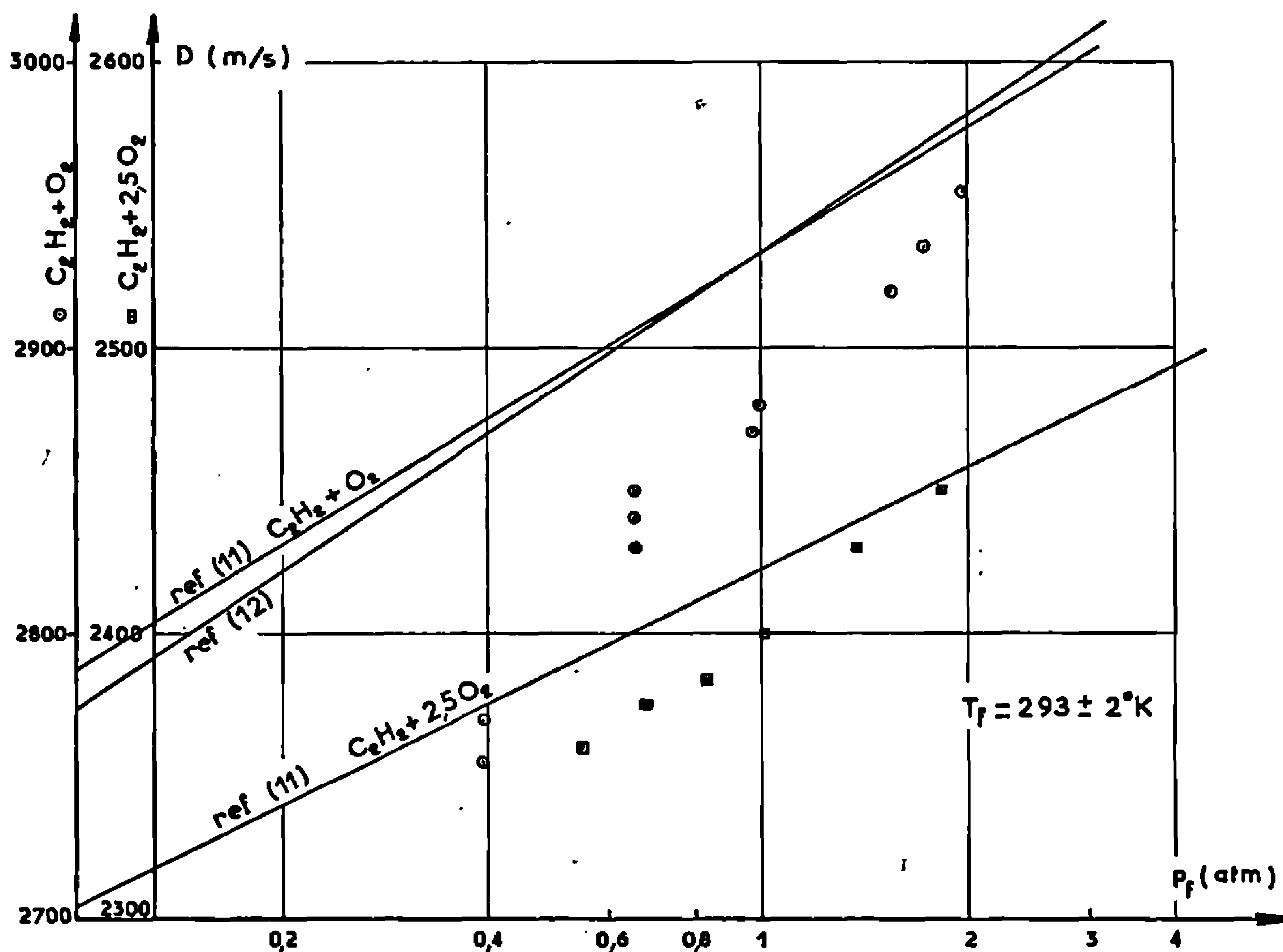


Fig. 3.

sur la trace Doppler et à l'intervalle Δt (200 μs) donné par les impulsions d'étalonnage, Par le déplacement d'un piston plan placé face au dispositif hyperfréquence, à l'intérieur de la bombe et solidaire d'une règle graduée avec un vernier, nous avons vérifié que la longueur d'onde λ à l'intérieur du volume sphérique défini par la bombe coïncidait effectivement avec la longueur d'onde en espace libre liée à la fréquence, repérée au fréquencemètre, étalonné, par la relation $\lambda = C/F = 3,282 \pm 0,002$ cm. La valeur de la célérité D est alors définie à $\pm$ 0,4 %.

Étant donné la configuration du dispositif d'amorçage, la position du centre de symétrie du front d'onde ne pouvait être définie qu'à $\pm$ 5 mm près d'où une imprécision de $\pm$ 1 % sur la célérité moyenne déduite des temps indiqués par les chronographes. En outre, l'intensité électrique de décharge dans le circuit d'amorçage perturbant le premier 1/8 de la trace oscillographique, aucune conclusion précise ne pouvait être obtenue sur l'évolution de la célérité pour une abscisse radiale $r < 60$ mm. Par contre,

l'analyse des oscillogrammes permettait de conclure, à la précision des mesures près, que D était constante pour $60 < r < 500$ mm. Ces valeurs de D ont été déterminées soit en fonction de la composition du mélange (*fig.* 2) soit en fonction de la pression initiale (*fig.* 3) pour les mélanges $C_2H_2 + 2,5\ O_2$ et $C_2H_2 + O_2$. Sur ces mêmes figures, les courbes représentent les valeurs D_{th} de la célérité calculée (Chapmann-Jouguet) selon la théorie des détonations planes [(10), (11), (12)]. On remarquera que : 1° le domaine de détonabilité concorde avec ceux déterminés par divers auteurs [*cf.* (13)] à condition de tenir compte du rendement énergétique (6) de notre dispositif d'amorçage; 2° la dispersion des mesures devient importante (± 0,5 %) au voisinage des limites de détonabilité; 3° si les limites sont fonctions de la valeur de l'énergie d'amorçage, aucune influence de cette dernière sur la valeur de D n'a pu être décelée.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) P. Laffitte, *Ann. Phys.*, 4, 1925, p. 587.
(2) N. Manson et F. Ferrié, *Fourth Symposium on Combustion*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1953, p. 486.
(3) H. Freiwald et H. W. Koch, *Ninth Symp. on Combustion*, Academic Press, 1963, p. 275.
(4) W. Struck, *Thèse Doctorat ès sciences*, Aachen, 1968.
(5) G. G. Bach, R. A. Knystautas et J. H. Lee, *Twelfth Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, 1969 (à paraître).
(6) J. Brossard, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 1121.
(7) J. Brossard, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 1225.
(8) Un dispositif hyperfréquence dans la bande des 70 GHz a été expérimenté sans succès du fait de la trop grande transparence du front ionisé de la détonation.
(9) J. Brossard, N. Manson, M. Pelhate et R. Vauthier, *J. Phys.*, 28, 1967, p. 487.
(10) G. B. Kistiakovsky et Zimmann, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1899.
(11) J. H. Lee, Report n° 65-1, Mac Gill University, Montréal, 1965.
(12) J. Brossard, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Poitiers, 1959.
(13) E. Litchfield, H. Hay et D. Cohen, Report n° 7061, Bureau of Mines, Pittsburgh, décembre 1967.

(Laboratoire d'Énergétique, Université de Poitiers, E. R. A. n° 18, rue Guillaume-VII, 86 - Poitiers, Vienne.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Cuivre de zone fondue flottante de haute conductibilité électrique à basse température. Application à l'étude des propriétés électroniques du cuivre.* Note (*) de M. **Jacques Le Héricy**, transmise par M. Georges Chaudron.

En vue d'accroître le libre parcours moyen des électrons dans le cuivre à basse température, nous avons poursuivi nos études sur la purification de ce métal par la méthode de la zone fondue flottante [(1), (2)]. Nous avons mesuré la résistance électrique de chaque échantillon à trois températures différentes : 294, 20,3 (hydrogène liquide) et 4,2°K (hélium liquide). Nous avons ainsi déterminé à 1 % près les valeurs des rapports de résistivité $\rho_H = R_{20,3°K}/R_{294°K}$ et $\rho_{He} = R_{4,2°K}/R_{294°K}$. Nous rapportons ici les valeurs récentes de ces rapports obtenues sur des fils recuits à 550°C sous vide de 10^{-5} torr (tableau). La différence $\rho_H - \rho_{He} = [R_i]_{4,2°K}^{20,3°K}/R_{294°K}$ correspond à la contribution de la résistivité idéale entre 20,3 et 4,2°K rapportée à la résistivité du cuivre à 294°K. Le tableau indique en outre les valeurs du rapport $R_{294°K}/R_{4,2°K}$ plus généralement employé pour caractériser la pureté du cuivre. Le cuivre de haute pureté (99,999 %) constituait le métal d'origine, dont le meilleur lot ($R_{294°K}/R_{4,2°K} \simeq 2\,400$) a servi à préparer deux lingots de cuivre de zone fondue flottante suivant une technique décrite antérieurement (1) (faible débit d'argon purifié, vitesse de la zone fondue : 30 mm/h, 10 passages). Un rapport de résistivité de l'ordre de 5 000 nous permet d'estimer la pureté globale obtenue. D'après les analyses par radioactivation de lingots purifiés antérieurement [(2), (3)], nous savons que de nombreux éléments se trouvent réduits à des teneurs de l'ordre de 10^{-8} (As, Sb, Ag, Au, Zn, S, P). Par contre, le fer, impureté inverse, reste l'élément métallique prépondérant du cuivre de zone fondue à une concentration de $0,5.10^{-6}$, identique à celle du métal de départ.

Le fer en solution solide dans le cuivre a un coefficient d'influence sur la résistivité électrique de ce métal très élevé [environ 20 μΩ.cm/at %Fe (4)] et la teneur de $0,5.10^{-6}$ limite la valeur du rapport $R_{294°K}/R_{4,2°K}$ du cuivre de zone fondue. Pour sortir le fer de la solution solide, nous avons recours, comme de nombreux auteurs (5), à une interaction de cet élément avec des atomes d'oxygène. On constate en effet une augmentation notable du rapport de résistivité sur des échantillons de cuivre ayant été soumis à des recuits oxydants de 15 h à 800-820°C sous une pression de 7 à 8.10^{-2} torr (2). On peut comparer dans le tableau les valeurs des rapports de résistivité obtenues dans ces conditions sur les fils de cuivre de diverses puretés, à celles déterminées préalablement sur les mêmes fils après un recuit sous vide de 10^{-5} torr à 550°C.

TABLEAU.

Résistivité électrique à basse température de divers échantillons de cuivre.

Diamètre (mm).	Recuit.	$\rho_H = \frac{R_{20,3°K}}{R_{294°K}}$.	$\rho_{He} = \frac{R_{4,2°K}}{R_{294°K}}$.	$\frac{[R_i]_{4,2°K}^{20,3°K}}{R_{294°K}}$.	$\frac{R_{294°K}}{R_{4,2°K}}$.
	Cuivre de haute pureté 99,999 % (1er lot) :				
1	Sous vide	$11,3.10^{-4}$	$6,2.10^{-4}$	$5,1.10^{-4}$	1 610
	Oxydant	7,90	3,15	4,8	3 170
	Cuivre de haute pureté 99,999 % (2e lot) :				
1	Sous vide	$9,32.10^{-4}$	$4,10.10^{-4}$	$5,2.10^{-4}$	2 440
	Oxydant	7,7	–	–	–
	Cuivre de zone fondue flottante (1er lingot) :				
1	Sous vide	$6,41.10^{-4}$	$1,83.10^{-4}$	$4,6.10^{-4}$	5 450
	Oxydant	5,1	–	–	–
	Cuivre de zone fondue flottante (2e lingot) :				
1	Sous vide	$6,48.10^{-4}$	$2,10.10^{-4}$	$4,4.10^{-4}$	4 750
	Oxydant	5,54	1,17	4,4	8 550
2×2	Sous vide	6,35	1,84	4,5	5 430
	Oxydant	5,32	0,86	4,5	11 600

La plupart des mesures ont été effectuées sur des fils de 1 mm de diamètre. Dans le cas du deuxième lingot de cuivre de zone fondue, les mesures ont aussi porté sur des fils de section 2×2 mm². Les écarts observés traduisent que les fils de 1 mm de diamètre limitent de façon notable le libre parcours moyen des électrons à basse température sur du cuivre de rapport $R_{294°K}/R_{4,2°K}$ voisin de 5 000.

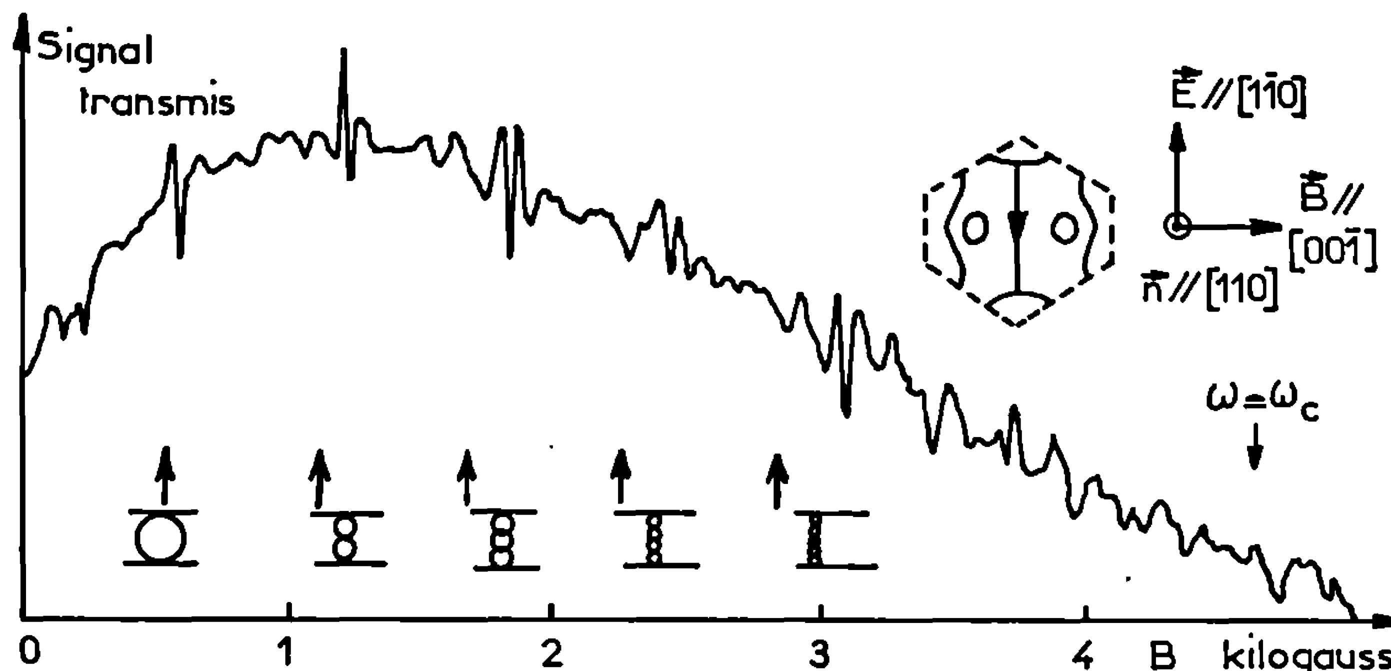
On peut constater que la différence $\rho_H - \rho_{He}$, déterminée à 2 % près, n'est pas constante et varie avec le rapport $R_{294°K}/R_{4,2°K}$. La contribution de la résistivité idéale due à l'agitation thermique du réseau à 20,3°K dépend donc quelque peu de la pureté du cuivre (écart à la loi de Matthiessen).

Les résultats sur lesquels nous mettrons plus spécialement l'accent concernent les valeurs de la conductibilité électrique relative à 4,2°K supérieures à 5 000, que l'on peut atteindre sur les échantillons de cuivre de zone fondue après un recuit sous vide.

D'autre part, dans la recherche des plus hautes conductibilités par recuit oxydant, on constatera que l'on a intérêt à utiliser du cuivre de zone fondue puisque, pour les mêmes conditions de recuit, celui-ci conduit à des valeurs $R_{294°K}/R_{4,2°K}$ voisines de 12 000, alors que le métal d'origine ne permet d'atteindre que 3 à 4 000. Un rapport de résistance de 10 000

correspondant à un libre parcours moyen d'environ 1 mm ([4]), on remarquera que les mesures effectuées sur des fils oxydés, de section $\varnothing = 1$ mm ou 2×2 mm², sont entachées d'erreur par suite de l'effet de bord des échantillons. On peut voir en effet que les valeurs diffèrent déjà notablement suivant ces diamètres.

Des rapports de résistivité de 4 000 conviennent déjà pour l'étude des propriétés électroniques du cuivre ([4]), mais plus le libre parcours moyen des électrons sera grand, plus les investigations seront aisées, en particulier



Signal transmis par un monocristal (110) de cuivre de zone fondue flottante en fonction de l'induction magnétique, dans le cas d'une onde électromagnétique incidente de fréquence microonde.

Épaisseur : 0,30 mm; $\vec{n}$//[110]; $\vec{B}$//[001]; F = 9,6 GHz.

celles faisant intervenir l'action d'un champ magnétique. Les orbites des électrons, de fréquence cyclotron $\omega_c = eB/m$ (e et m, charge et masse de l'électron : B, induction magnétique), doivent satisfaire à la condition $\omega_c \tau > 1$ (τ, temps de collision des électrons) : c'est-à-dire que la trajectoire de l'électron sur son orbite doit être supérieure à son libre parcours moyen. D'autre part, une onde électromagnétique de vecteur d'onde k tombant sur le cristal doit avoir une longueur d'onde très inférieure au libre parcours moyen l des électrons, ce qui entraîne la condition $kl > l$ (condition de non-localité). Récemment, un monocristal (110) de cuivre de zone fondue flottante ($R_{294^\circ K}/R_{4,2^\circ K} = 10\,000$) a permis d'étudier la transmission d'ondes électromagnétiques de fréquence microonde, près de la résonance cyclotron, en présence d'un champ magnétique continu parallèle à la surface ([6]). C'est la première fois qu'un effet Gantmakher a pu être observé dans ce domaine de fréquence. La figure donne le tracé du signal transmis par ce monocristal de 3/10 de millimètre d'épaisseur en fonction du champ appliqué. Les pics de hauteur relative plus élevée représentent le signal transmis lorsque l'épaisseur du cristal équivaut à un, deux, trois, quatre et cinq diamètres des orbites électroniques, corres-

pondant à des valeurs déterminées de l'induction. Dans ce type d'expériences, un électron lors de son passage dans l'épaisseur de peau ($\delta \simeq 3.10^{-6}$ cm) acquiert une certaine énergie au dépens de l'onde électromagnétique incidente et la restitue au point diamétralement opposé de sa trajectoire. La transmission du signal se fait de proche en proche par les électrons à l'intérieur du cristal avec une certaine perte d'énergie. Pour observer un signal à la sortie du cristal, il est donc indispensable d'avoir un petit nombre d'orbites dans un échantillon donné, c'est-à-dire, de pouvoir travailler aux plus bas champs magnétiques possibles, compatibles avec la relation $\omega_c \tau > 1$. Ces conditions n'ont pu être remplies qu'en utilisant du cuivre purifié par fusion de zone, sans lequel le phénomène n'aurait pas pu être observé. On remarquera que le signal a pu traverser un cristal de 3/10 de millimètre d'épaisseur, soit environ 10^4 fois l'épaisseur de peau. Ces expériences fournissent aux physiciens du solide des informations sur la surface de Fermi et permettent l'étude des interactions entre particules, problème à N corps, qui est l'un des plus importants actuellement.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 251, 1961, p. 1509.
(2) J. Le Héricy, *Ann. Chim.*, 1, nos 3-4, 1966, p. 129.
(3) M. Cuypers, *Ann. Chim.*, septembre-octobre 1964, p. 509.
(4) J. E. Kunzler, *Ultra-high purity metals*, A. S. M. Seminar, 1961, p. 171.
(5) J. S. Smart Jr, A. A. Smith et A. J. Phillips, *Trans. A. I. M. E.*, 1941, p. 113-272; R. R. Coltman, T. H. Blewitt et S. T. Sekula, *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de haute pureté* (*Colloque international du C. N. R. S.*, 1960, p. 73); J. J. Gnieweck et A. F. Clark, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 3358.
(6) Étude résultant de notre collaboration avec le laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e, où les expériences ont été effectuées. Se reporter à : J. P. d'Haenens, A. Libchaber, C. Laroche et J. Le Héricy, *Phys. Lett.*, 28 A, no 5, 1968, p. 312.

(*C. N. R. S., Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Étude sur la face* (001) *des relations d'orientation existant entre le fer et des germes de sulfure formés à sa surface à haute température.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Plumensi** et **Barry Thomas**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de relations d'orientation existant entre des germes de sulfure formés à 700°C et la face (001) du fer a montré que ces germes en forme de bâtonnets croissent suivant les directions < 100 > du fer. Leurs plans d'épitaxie sont les plans (001), (012) et (011). Ces plans sont disposés de manière à ce qu'il y ait coïncidence entre les directions [100] du fer et du sulfure de fer.

Lorsqu'un échantillon de fer est soumis à haute température à l'action d'une atmosphère sulfurante, on peut observer, en ralentissant suffisamment la réaction, la formation des nombreux petits monocristaux isolés les uns des autres qui précède le recouvrement de la surface par une couche continue de sulfure. Au cours d'une étude plus générale de la croissance et de la structure de ces cristaux appelés germes [1], nous avons déterminé les relations d'orientation existant entre le réseau cristallin de ces derniers et celui du fer. Cette Note rend compte des résultats relatifs à la face (001) du fer.

Les échantillons monocristallins de fer convenablement taillés puis polis électrolytiquement étaient traités dans un four, sous une pression de 40 mm de mercure pendant 20 mn, dans un mélange H_2-H_2S à 700°C. L'atmosphère sulfurante était préparée dans un deuxième four par décomposition de sulfure de fer dans l'hydrogène à 720°C puis envoyée sur l'échantillon grâce à une pompe à circulation gazeuse.

Après traitement, les germes étaient examinés au microscope optique puis au microscope électronique à partir de répliques au collodion. Ils étaient ensuite décollés de la surface par la technique des répliques en deux temps au nickel-carbone. Les répliques ainsi obtenues permettaient d'observer les germes en microscopie électronique par transmission tout en conservant leurs orientations mutuelles. Les diagrammes de diffraction correspondants permettaient donc de déterminer l'orientation de la maille des germes de sulfure par rapport à la face de l'échantillon de fer étudié.

A la température où nous avons travaillé, la structure du sulfure de fer est connue sans ambiguité et la phase unique existant au-dessus de 325°C possède une maille type NiAs-B8. Cette maille se conserve lors du refroidissement mais, comme nous l'avons constaté, il peut apparaître diverses surstructures dépendant de l'écart à la stoechiométrie par rapport au composé FeS. Nous n'avons cependant pas tenu compte de celles-ci dans la description des relations d'épitaxie qui ont été déterminées par rapport à la structure type NiAs-B8.

La micrographie optique de la figure 1*a* montre que la plus grande partie des germes (plus de 90 %) présentent des aspects de bâtonnets plus ou moins allongés, parfois presque carrés, dont les axes sont tous parallèles à deux directions orthogonales. La comparaison des images avec les diagrammes de Laue des cristaux de fer montre qu'il s'agit des deux directions [100] et [010] de la face de fer.

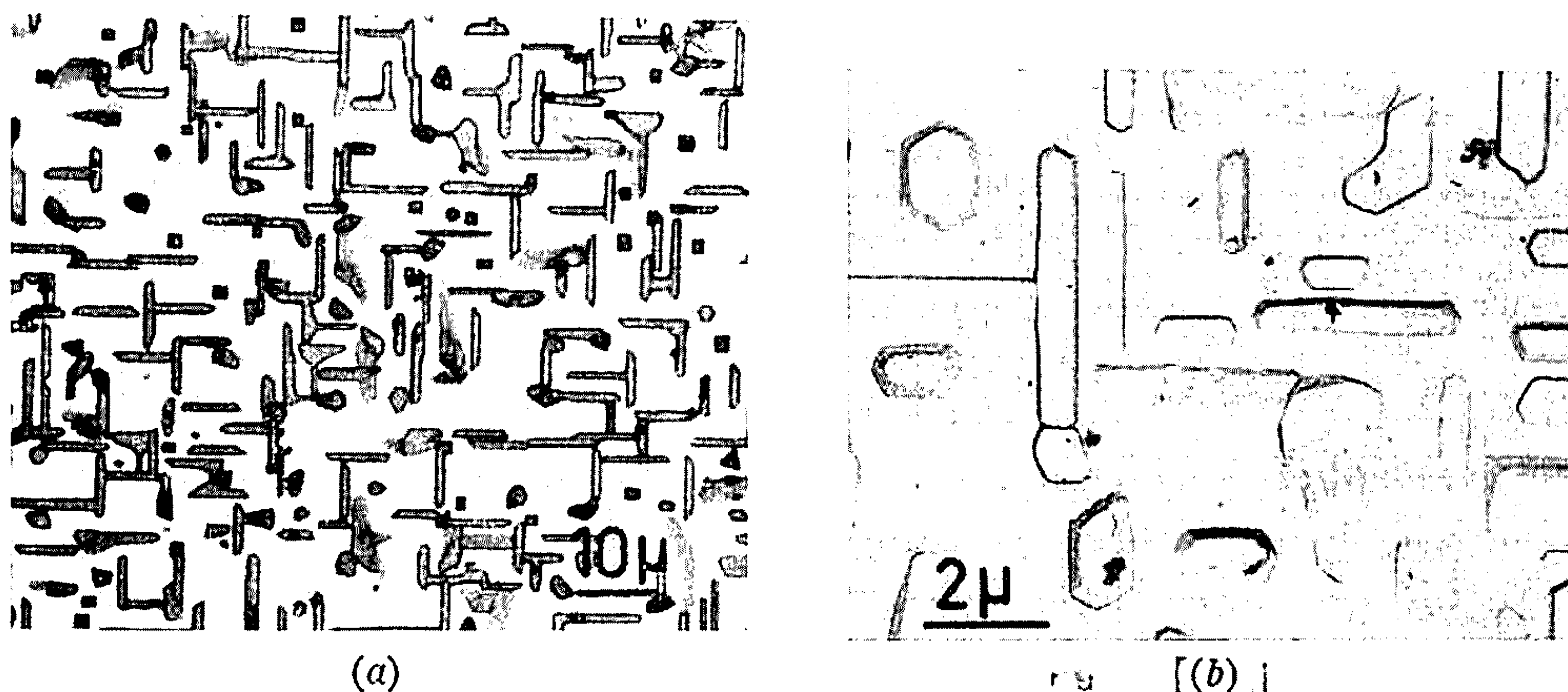


Fig. 1. — Aspect des germes obtenus après un traitement de 20 mn à 700°C : (*a*) micrographie optique; (*b*) micrographie électronique.

La micrographie électronique de la figure 1*b* permet de distinguer la forme extérieure des germes et on observe que les bâtonnets peuvent être divisés en deux classes :

— des germes au contour hexagonal ayant une face supérieure plane;

— des germes au contour rectangulaire ayant un aspect saillant et présentant une arrête à leur partie supérieure.

On a également examiné la forme de l'interface germe-métal à partir de répliques de la surface obtenues une fois les germes décollés. Leur observation stéréoscopique montre que tous les germes possèdent une base plane parallèle au plan de départ de la face du fer étudiée, mais légèrement incrustée dans celle-ci.

Une trentaine de diagrammes de diffraction provenant des deux classes de germes ont été examinés. La figure 2 montre une projection stéréographique du réseau hexagonal du sulfure de fer. On a porté dessus les pôles des plans du sulfure parallèles à la face (001) du fer, ainsi que les direction de FeS parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ du fer.

On constate qu'il existe un regroupement des points trouvés autour des trois pôles principaux suivants (001), (012), (011). Ces pôles correspondent à trois plans denses de FeS. Trois cercles figurant des angles de 13 degrés tracés autour de ces trois pôles contiennent tous les points obtenus.

On observe de même que les directions trouvées sont groupées autour de la direction [100] qui est la direction de FeS la plus dense en atomes de soufre. Un cercle de 10 degrés contient pratiquement toutes les directions obtenues.

Une précision de 12 à 13 degrés correspond à celle que nous avons pu atteindre dans nos déterminations qui contiennent de nombreuses causes d'erreur possibles. Citons l'imprécision due à la taille des échantillons et

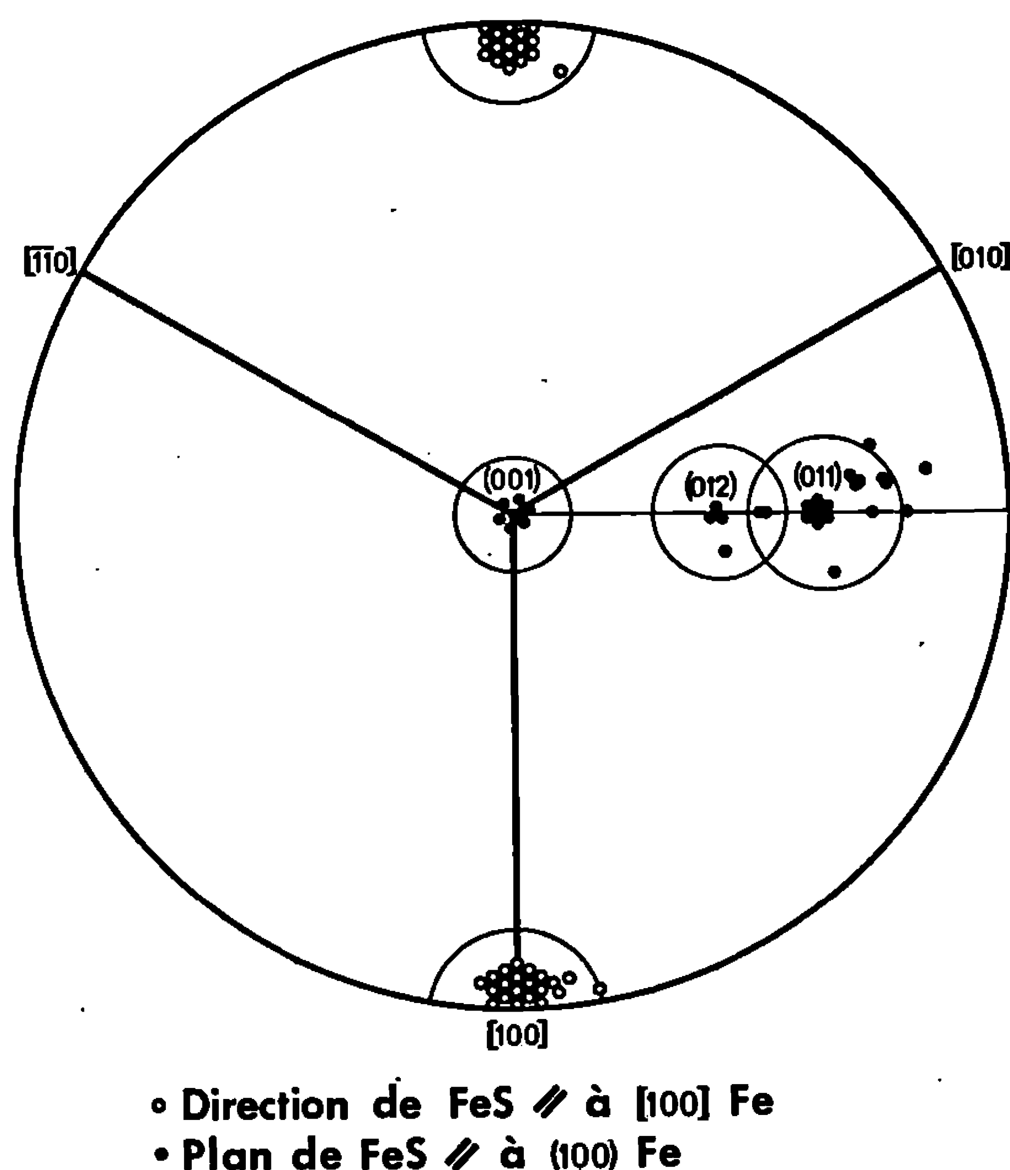


Fig. 2. — Projection stéréographique montrant les orientations mutuelles des réseaux cristallins du fer et du sulfure de fer rapportées à la projection (001) de FeS.

à leur arrondissement lors du polissage électrolytique, l'allongement des domaines de diffraction dû à la minceur des germes, etc.

Dans ces conditions, nous sommes conduits à considérer que les trois plans principaux trouvés constituent effectivement les trois plans d'épitaxie possibles de FeS sur (001)Fe, ce qui nous permet d'écrire les relations :

(001) FeS // (001) Fe, [100] FeS // [100] Fe,
(012) FeS // (001) Fe, [100] FeS // [100] Fe,
(011) FeS // (001) Fe, [100] FeS // [100] Fe.

Les directions [100], Fe et [010] Fe étant équivalentes, les relations concernant les directions pourraient aussi être écrites par rapport à [010] Fe.

Ces relations peuvent être complétées en disant que seuls les bâtonnets au contour hexagonal possèdent le plan (001) FeS comme plan d'épitaxie, les germes au contour rectangulaire correspondant aux autres plans trouvés.

Si nous examinons quel est le degré de désaccord existant entre les mailles du fer et du sulfure suivant les plans trouvés, nous constatons que suivant [100] Fe, celui-ci est égal à 20 %. De même, si nous comparons un multiple de la période d'espacement des atomes de fer à l'espacement des atomes de soufre suivant [010] nous obtenons respectivement :

(001) FeS désaccord toutes les deux rangées du fer 4,2 %;
(012) FeS désaccord toutes les deux rangées du fer 26,2 %;
(011) FeS désaccord toutes les quatre rangées du fer 15 %.

Si l'on compare ces valeurs à celles indiquées dans la bibliographie pour ce type d'épitaxie, on constate qu'elles sont relativement moyennes. Les plans d'épitaxie trouvés ne présenteraient donc pas un grand degré de désaccord par rapport à la face (001) du fer bien que cette condition ne soit pas considérée comme essentielle dans ce type de croissance. Ils correspondent à une inclinaison progressive de la maille de sulfure qui pivote autour de la direction [100] FeS pendant que celle-ci demeure parallèle à [100] Fe.

Une étude complète des relations d'orientation relatives aux autres faces simples du fer fera l'objet d'une publication ultérieure. Signalons cependant que tout les plans d'épitaxie observés contiennent la direction [100] FeS. Cette direction est toujours disposée parallèlement à la direction dense de la face étudiée avec laquelle elle entraîne le plus faible désaccord. Dans le cas de la face (001) Fe, il s'agit de la direction $\langle 100 \rangle$ Fe. Le plan d'épitaxie dépend ensuite de l'espacement de ces rangées [100] FeS lors du rassemblement des premiers atomes du germe. La topographie de la surface du métal à l'échelle atomique (marches et crans) doit alors jouer un rôle déterminant dans le choix de ce plan.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) J. Benard, *L'oxydation des métaux*, I, chap. VI, p. 74-87. Gauthier-Villars et Cie, Paris.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, 78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines*
et B. T. : *Laboratoire de Physique des solides, Faculté des Sciences d'Orsay, 91-Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibre entre ions isopolytungstiques.* Note (*) de MM. MICHEL BOYER et PIERRE SOUCHAY, présentée par M. Georges Chaudron.

En milieu faiblement acide, les ions ψ métatungstique et polytungstate Y sont en équilibre métastable. De l'étude de cet équilibre on déduit que l'ion ψ métatungstate est deux fois plus condensé que l'ion polytungstate Y.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons donné les préparations et les principales propriétés de deux isopolytungstates : sels de potassium du ψ métatungstate et de l'espèce dite Y (Glemser). Les ions correspondants sont en équilibre en solution aqueuse dans certaines conditions que nous allons préciser. L'étude est effectuée entre pH 2 et 3 et entre 60 et 80°C.

1. ANALYSE DES ESPÈCES EN SOLUTION. — A pH 4 et à 0°C les potentiels de demi-vagues $E_{1/2}$ (E. C. S.) des polarogrammes du ψ et du tungstate Y sont respectivement égaux à — 0,56 et — 0,75 V pour le premier et — 0,15 et — 0,39 V pour le second (*fig.* 1).

Les deux premières vagues de Y et la première vague du ψ sont régies par la diffusion : leurs hauteurs sont proportionnelles à la concentration en tungstène jusqu'à une concentration de 12.10^{-3} (exprimée en tungstène).

Le polarogramme d'un mélange de Y et de ψ présente ainsi une vague à — 0,15 V et une à — 0,39 V correspondant aux deux premières vagues du Y, puis une vague à — 0,56 V correspondant à la première vague du ψ.

La hauteur de la première vague de ce polarogramme, mesurée à — 0,25 V donne donc la concentration en tungstène sous forme Y soit C_{wy}. Connaissant la concentration totale en tungstène introduit sous forme Y et ψ, on déduit celle sous forme ψ soit $C_{w\psi}$. On vérifie qu'elle correspond bien à celle mesurée à l'aide de la troisième vague du polarogramme du mélange qui est uniquement la première vague du ψ. Les mesures concordent à 5 % près.

Pratiquement les polarogrammes utilisés pour le dosage de ces deux espèces sont effectués par dilution de la solution à l'étude dans un tampon formique 0,5 M, 0,5 M en NaCl à pH 4 et à 0°C, la concentration finale en tungstène total étant de 12.10^{-3}, après s'être assuré que ce mode opératoire ne perturbait pas les proportions en présence pendant la durée d'un polarogramme.

Les tampons utilisés pour l'étude de l'évolution des espèces en fonction du pH sont les tampons monochloracétique 0,5 M, 0,5 M en NaCl de pH 1,8 à 3 et tampon formique 0,5 M, 0,5 M en NaCl de pH 2,5 à 3.

2. MODE OPÉRATOIRE. — Pour étudier l'évolution des solutions de ψ et de Y, celles-ci sont obtenues en dissolvant les sels dans le tampon approprié. L'analyse polarographique en fonction du temps conduit à la figure 2 qui montre que les deux ions évoluent vers un même équilibre.

Cet équilibre est métastable, le système évoluant ultérieurement vers la forme plus stable métatungstique, ce qui se traduit sur les polarogrammes par l'apparition d'une vague supplémentaire à — 0,82 V et par la déformation de la partie précédente, mais ce processus, étant plus lent ne gêne pas la présente étude.

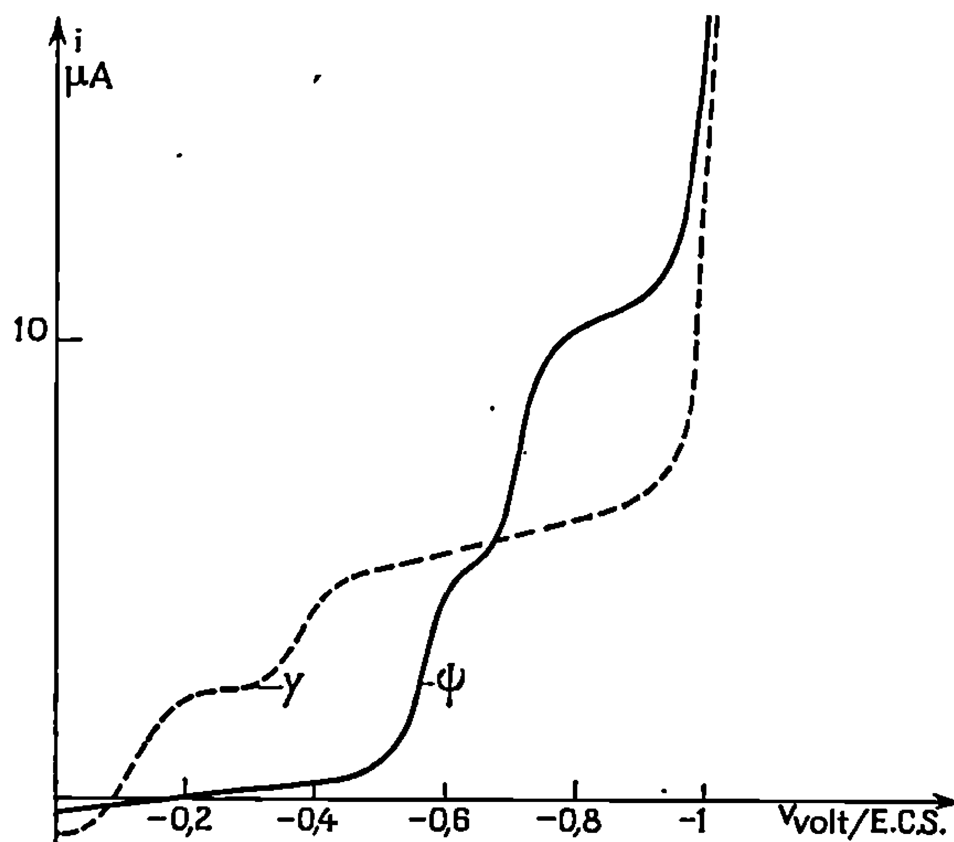


Fig. 1. — Polarogrammes du ψ métatungstate et du tungstate Y à pH 4.
Concentration en tungstène : 12.10^{-3}.

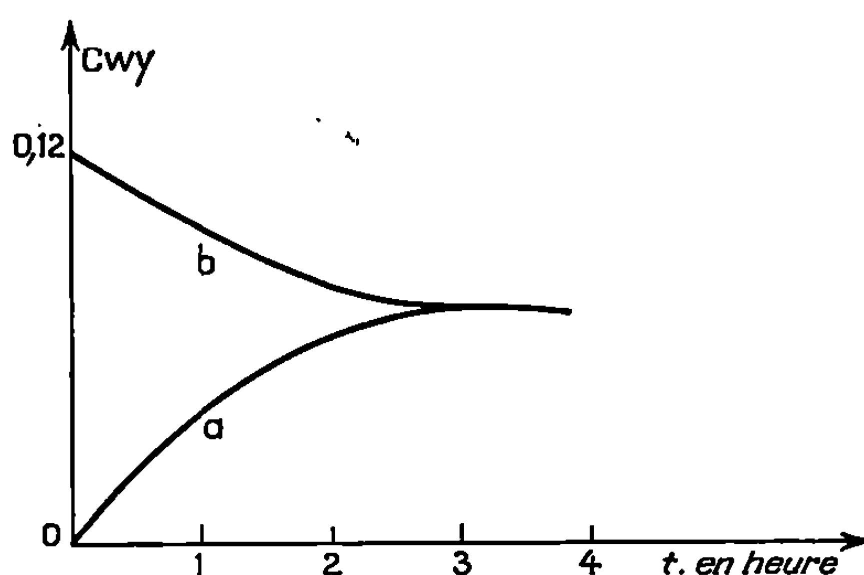


Fig. 2. — Variation de la concentration en W sous forme Y
à 80°C et à pH 2,2.
(*a*) à partir de ψ pur; (*b*) à partir de Y pur.

Le tampon monochloracétique étant peu stable à chaud; pour mesurer les concentrations à l'équilibre, nous avons dissous dans 50cm³ de tampon les quantités de ψ et Y correspondant à peu près aux concentrations à l'équilibre, au pH considéré. L'équilibre étant alors atteint rapidement, on mesure les concentrations au bout de 30 mn.

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié l'influence de la concentration globale en tungstène. Pour cela nous avons opéré à 80°C à un pH constant de 2. L'équilibre entre les ions ψ et Y peut s'écrire



$$\psi + y\mathrm{H}^{+} \rightleftharpoons x\mathrm{Y}.$$

La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre donne, à pH constant,

$$\frac{|Y|^x}{|\psi|} = K,$$

$|Y|$ et $|\psi|$ étant les concentrations en ions Y et ψ, K dépendant du pH et de la force ionique du milieu.

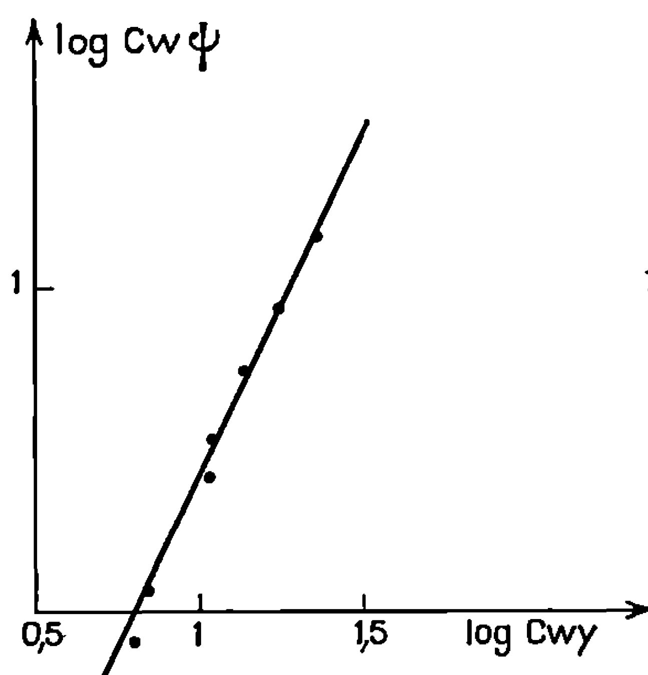


Fig. 3.

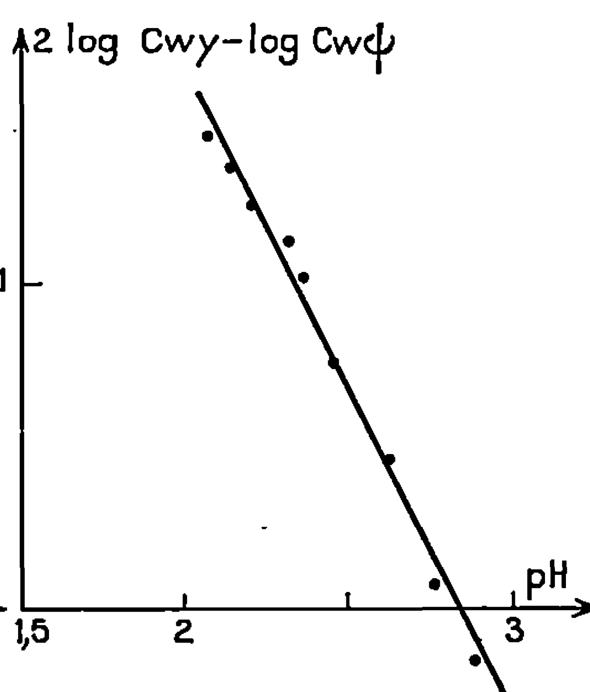
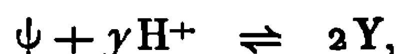


Fig. 4.

Les concentrations en tungstène sous forme ψ et Y étant respectivement proportionnelles à $|\psi|$ et à $|Y|$, on peut écrire

$$\log C w\psi = x \log C w y + \text{Cte}.$$

Lorsque la concentration en tungstène total varie entre 0,06 et 0,24, la courbe représentant la variation de log C $w\psi$ en fonction de log Cwy est une droite de pente 2 (*fig.* 3), par suite $x = 2$ et l'équilibre s'écrit



$$\psi + y\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons 2\mathrm{Y},$$

ce qui montre que l'ion ψ métatungstique est deux fois plus condensé que l'ion Y.

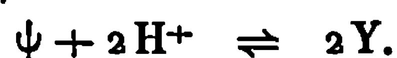
Dans une deuxième série d'expériences, effectuées à la même température de 80°C, nous avons étudié l'influence du pH.

En tenant compte du pH la loi d'action de masse s'écrit

$$\frac{|Y|^2}{|\psi|.|H^+|^y} = K'.$$

Soit $2 \log C\,wy - \log C\,w\psi = \log K' - y\mathrm{pH} + \text{Cte}$, la constante provenant des rapports de proportionnalité entre les concentrations en ions et les concentrations en tungstène.

Pour une concentration en W total de 0,12, la courbe $2 \log C wy - \log C w\psi$ en fonction du pH est une droite de pente -2 (*fig.* 4), par suite $y = 2$ et l'équilibre entre les ions ψ et Y doit s'écrire



$$\psi + 2\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons 2\mathrm{Y}.$$

En supposant que l'ion ψ métatungstique nécessite 1,5 H^+ par tungstène pour sa formation comme l'indique la courbe de titrage du tungstate ([2]), comme l'ion Y nécessite 1,582 H^+ par W ([1]) si l'on appelle q la condensation du ψ on doit avoir la relation suivante :

$$q \times 1,5 + 2 = 2 \times \frac{q}{2} \times 1,582, \qquad \text{soit} \quad q = 24,4.$$

Le ψ métatungstate serait donc 24 fois condensé tandis que l'ion Y serait 12 fois condensé ([3]). Ceci est en accord avec les mesures de sédimentation de Glemser ([4]).

Nous avons enfin examiné l'influence de la température : à pH 2,2 et pour une concentration en tungstène globale constante, la courbe $\log K = 2 \log C_{wy} - \log C_{w\psi} + \text{Cte}$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-\Delta H/2,3\,R$, ΔH étant la variation d'enthalpie de la réaction.

On trouve ainsi que ΔH est de l'ordre de + 25 kcal.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) F. Chauveau, M. Boyer et B. Le Meur, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 479.

(2) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 18, 1943, p. 61.

(3) Par mesure des potentiels redox des dérivés de réduction du Y nous avons d'ailleurs déterminé un degré de condensation de 12 pour celui-ci. Ceci fera l'objet d'une prochaine Communication.

(4) O. Glemser, W. Holznagel, W. Hoptse et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch*, 206, 1965, p. 725-746.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence des ions sodium sur la constitution des hydroxyapatites mixtes plombo-strontiques.* Note (*) de MM. **Georges Wright** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que les hydroxyapatites plombo-strontiques de formule générale $Pb_{10-x}Sr_x(PO_4)_6(OH)_2$, préparées par précipitation en présence d'ions sodium, fixent ces ions dans les sites cationiques dans une proportion qui croît avec leur teneur en ions Pb^{2+}. Ils observent que cette fixation d'ions Na^+ provoque une diminution de la teneur en ions OH^- de ces apatites; ils montrent en outre l'influence de ces ions Na^+ sur leurs paramètres cristallographiques.

L'hydroxyapatite au plomb, $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, a été décrite par plusieurs auteurs [(1) à (4)]. Wondratschek (4) en particulier a indiqué que les ions Na^+, qui peuvent être fixés dans le réseau de cette apatite, modifient certainement ses paramètres cristallographiques.

Dans le cadre d'une étude plus générale de la structure et des propriétés physicochimiques des solutions solides qui se forment entre l'hydroxyapatite au plomb et l'hydroxyapatite strontique, $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, nous avons étudié systématiquement l'influence des ions sodium sur la constitution et les paramètres cristallographiques de ces apatites. Nous avons préparé dans ce but les solutions solides de ces hydroxyapatites, soit en présence d'ions sodium, soit en l'absence de ces ions. Dans le premier cas, le pH du milieu réactionnel était maintenu à la valeur convenable, au cours de la préparation par addition de soude. Dans le second cas, nous avons utilisé la pipéridine.

Samec et l'un de nous (5) avaient montré que ces apatites, préparées en milieu sodique, renferment des quantités variables d'ions sodium. Nous avons vérifié ce résultat et nous l'avons précisé en montrant une augmentation continue de la teneur de ces apatites en ions sodium avec le nombre de cations Pb^{2+} introduits dans la maille (*fig.* 1).

Si les ions Na^+ ainsi fixés remplacent les cations Sr^{2+} ou Pb^{2+} dans les solutions solides, la charge positive du réseau doit nécessairement diminuer et l'on doit s'attendre à une diminution équivalente de sa charge négative. Nous avons pensé que la diminution de la charge négative des apatites pourrait être provoquée par une diminution de leur teneur en ions OH^- et nous avons dosé ces ions en vue de vérifier cette hypothèse. Ce dosage a été effectué à l'aide de réactions analogues à celle qu'a utilisée Wallaeys (6) dans le cas de l'hydroxyapatite calcique, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, et qui est exprimée par l'équation chimique



$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + CaO + H_2O\nearrow.$$

Nous avons utilisé le fluorure de strontium à la place du fluorure de calcium, et déterminé la quantité d'eau dégagée au cours de la réaction en

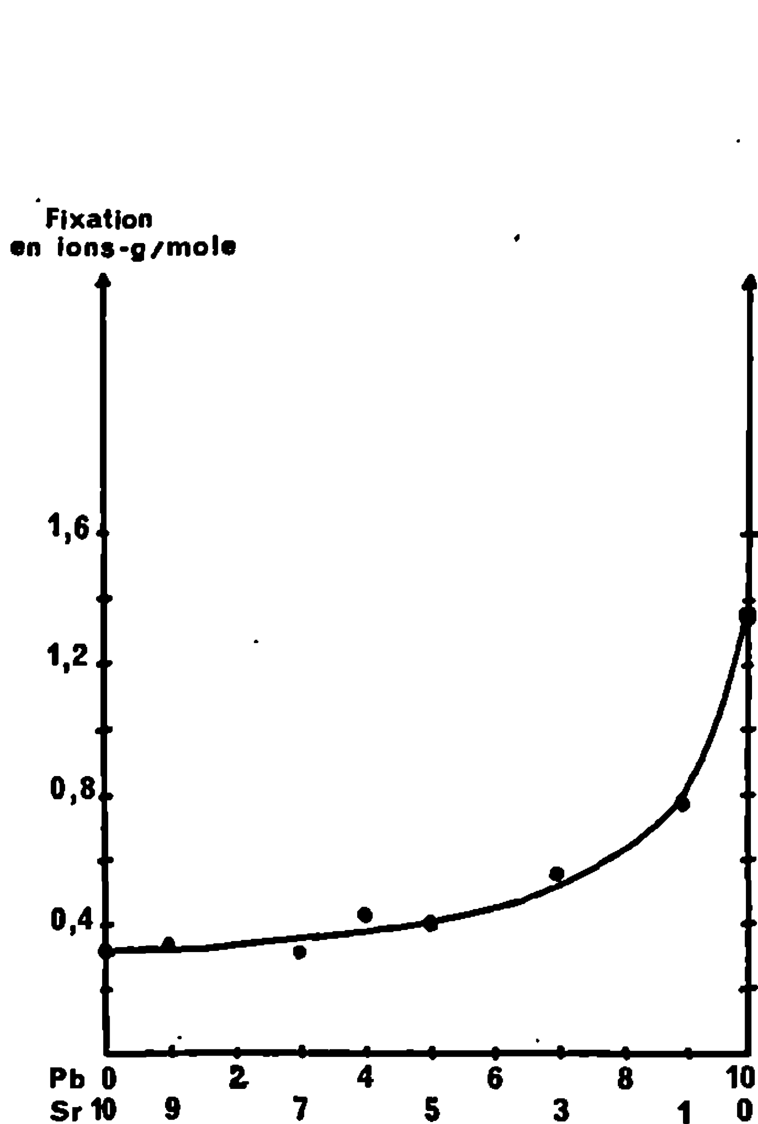


Fig. 1.

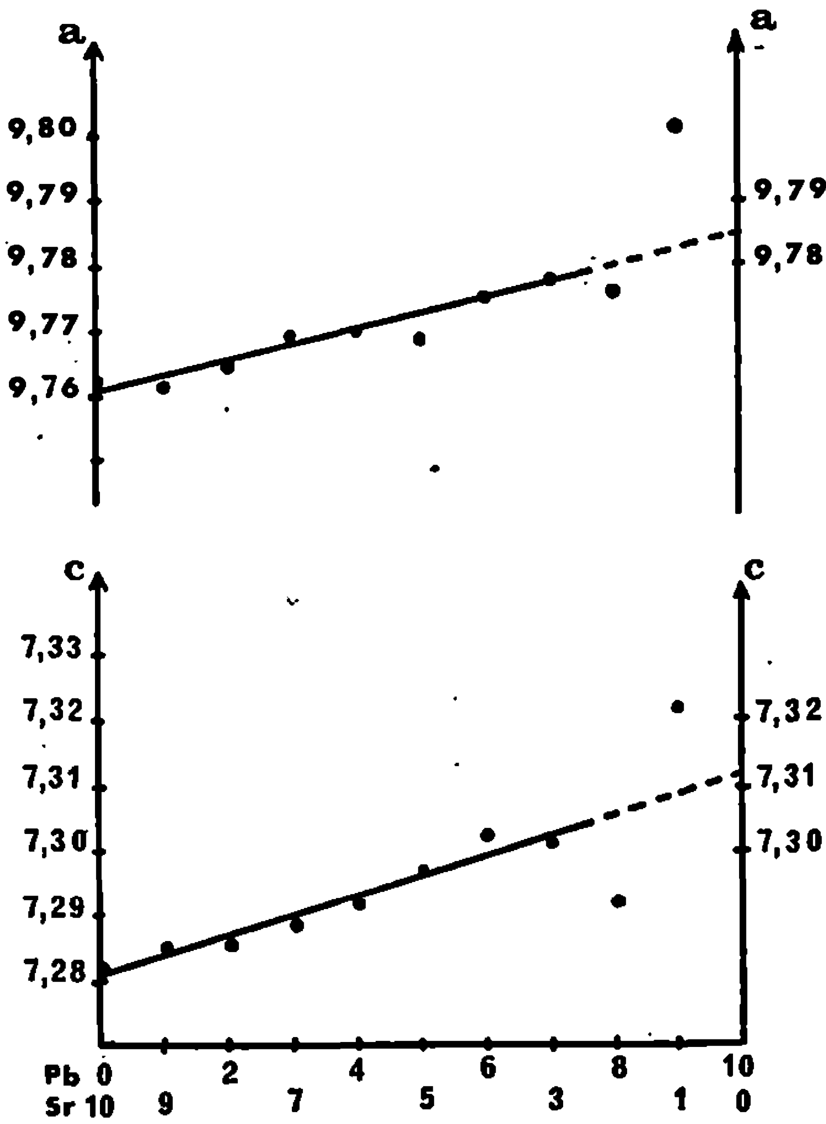


Fig. 2.

Fig. 1. — Teneur en ions sodium des hydroxyapatites plombo-strontiques en fonction de leur teneur en strontium et en plomb.

Fig. 2. — Variation des paramètres cristallographiques des hydroxyapatites plombo-strontiques qui renferment des ions sodium, en fonction de leur teneur en strontium et en plomb.

l'absorbant dans des tubes tarés garnis de perchlorate de magnésium. Le tableau I montre les résultats obtenus. On voit sur ce tableau que lorsque les hydroxyapatites ont été préparées en l'absence d'ions sodium, leur

TABLEAU I.

Teneur en ions OH^- *des hydroxyapatites plombo-strontiques, exprimée en ions-gramme par mole.*

Hydroxyapatites. Formules idéales.	Exemptes d'ions Na^+.	Contenant des ions Na^+.
$Pb_9Sr(PO_4)_6(OH)_2$	2,04	1,25
$Pb_8Sr_2(PO_4)_6(OH)_2$	2,06	1,34
$Pb_7Sr_3(PO_4)_6(OH)_2$	—	1,55
$Pb_5Sr_5(PO_4)_6(OH)_2$	—	1,55
$Pb_4Sr_6(PO_4)_6(OH)_2$	1,98	1,57
$PbSr_9(PO_4)_6(OH)_2$	2,05	—
$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	—	1,70

teneur en ions OH^- est très sensiblement égale à la teneur théorique de deux ions OH^- par mole. Par contre, la teneur en ions OH^- des hydroxyapatites préparées en présence d'ions sodium diminue quand on se rapproche

de l'hydroxyapatite au plomb, c'est-à-dire quand la proportion des ions sodium augmente (*fig.* 1).

L'influence des ions sodium fixés dans leur réseau sur les paramètres cristallographiques des hydroxyapatites plombo-strontiques est mise en évidence sur les figures 2, 3 et 4. On voit que la variation des paramètres cristallographiques des hydroxyapatites, lorsqu'on passe de l'hydroxy-

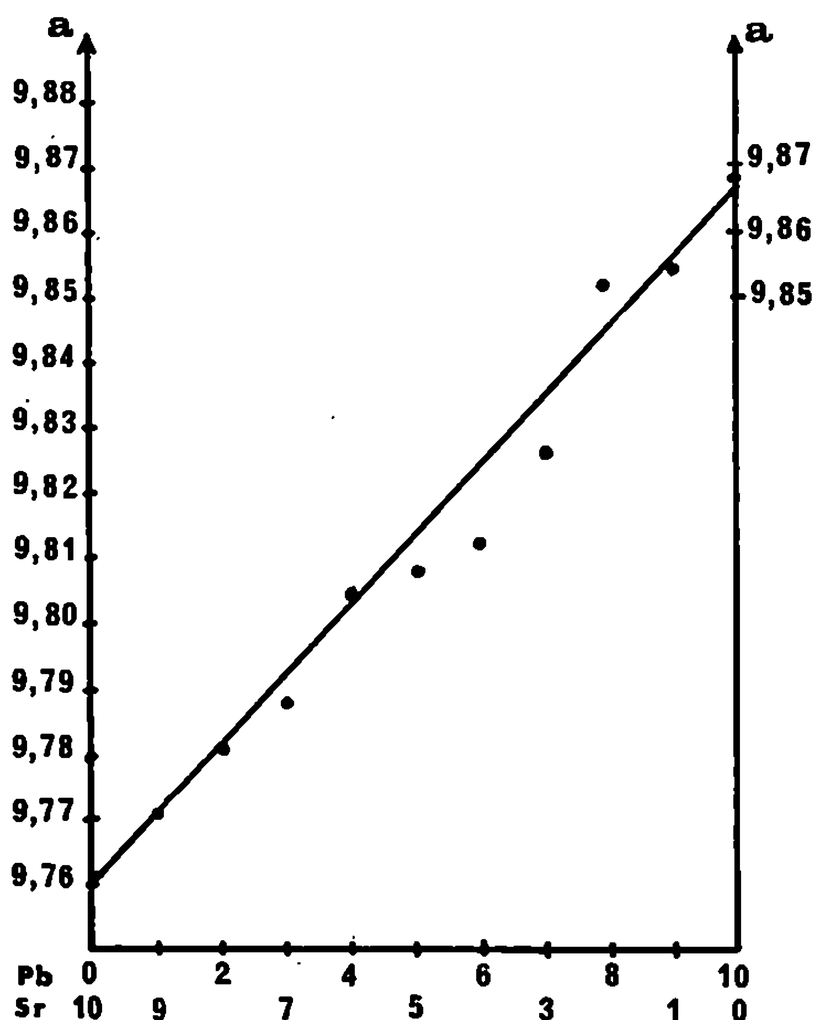


Fig. 3.

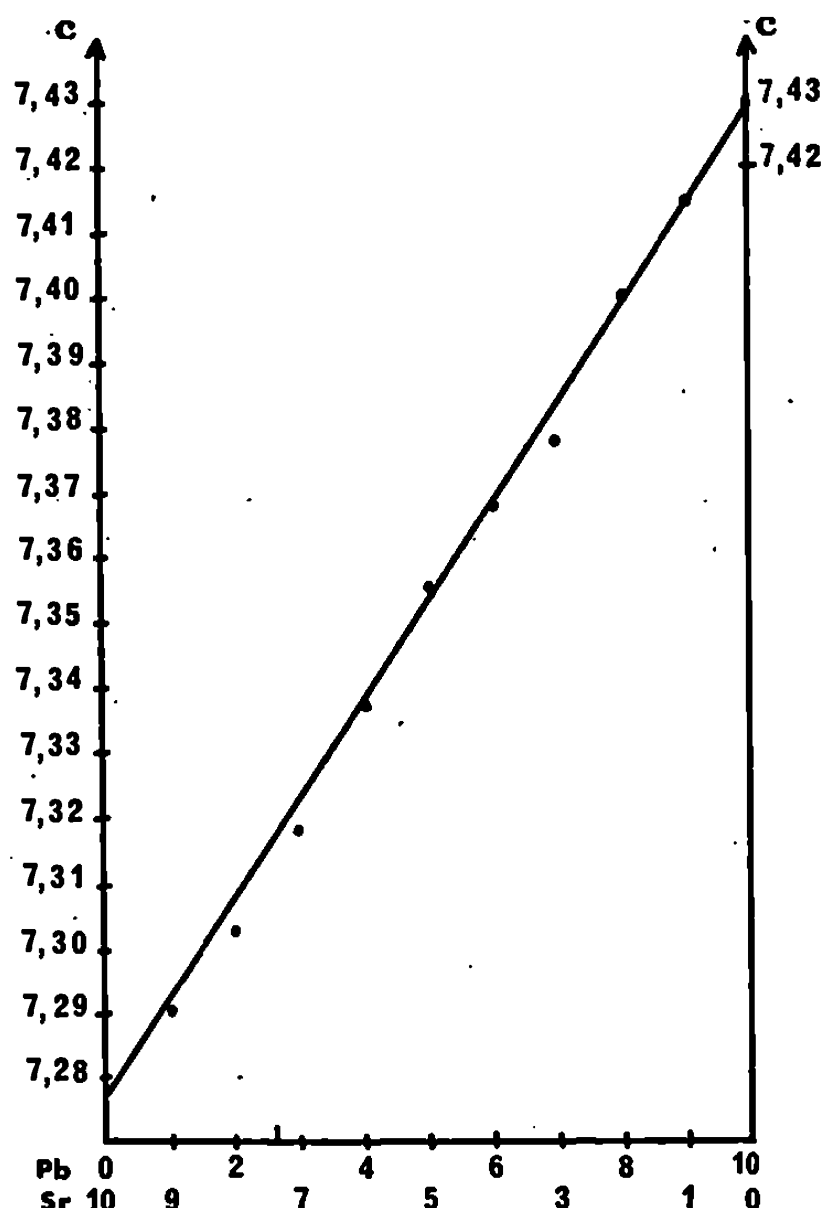


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation du paramètre *a* des hydroxyapatites plombo-strontiques exemptes d'ions sodium, en fonction de leur teneur en strontium et en plomb.

Fig. 4. — Variation du paramètre *c* des hydroxyapatites plombo-strontiques exemptes d'ions sodium, en fonction de leur teneur en strontium et en plomb.

apatite strontique à l'hydroxyapatite au plomb, est beaucoup plus faible lorsqu'elles contiennent des ions sodium que lorsqu'elles n'en contiennent pas. On constate en particulier que les ions sodium provoquent une diminution d'environ 8/100 d'angström du paramètre *a* de l'hydroxyapatite au plomb, et de plus de 1/10 d'angström de son paramètre *c*.

Il semble toutefois que l'influence des ions sodium sur les paramètres des apatites dépende de leur localisation dans le réseau. Il est en effet possible de faire pénétrer des ions sodium dans le réseau d'une hydroxyapatite exempte de ces ions en la chauffant avec du formiate de sodium. On constate alors que si la quantité d'ions sodium introduits est égale à celle

que fixe l'apatite lorsqu'elle est préparée en milieu sodique, les paramètres de l'apatite obtenue sont sensiblement différents de ceux de l'apatite formée par précipitation en présence d'ions sodium (tableau II).

TABLEAU II.

Influence des ions sodium introduits par différentes méthodes sur les paramètres cristallographiques d'une hydroxyapatite plombo-strontique.

Apatite.		Exempte d'ions Na^+.	Traitée par HCOONa.	Renfermant des ions Na^+.
$Pb_6Sr_4(PO_4)_6(OH)_2$.....		$a = 9{,}81_2$ Å	$a = 9{,}80_4$ Å	$a = 9{,}77_5$ Å
		$c = 7{,}36_9$ Å	$c = 7{,}30_6$ Å	$c = 7{,}30_3$ Å

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) R. KLEMENT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 237, 1938, p. 161.
(2) M. MULLER, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 2069.
(3) L. MERKER et H. WONDRATSCHEK, *Z. Krist.*, 109, 1957, p. 110.
(4) H. WONDRATSCHEK, *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, 99 (2), 1963, p. 113.
(5) F. SAMEC et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 918.
(6) R. WALLAEYS, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.

(*Département de Chimie inorganique,*
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure en solution aqueuse et la composition à l'état solide des complexes cuivriques de l'acide pyridine-2.3 dicarboxylique.* Note (*) de MM. CHRISTIAN PETITFAUX et ROBERT FOURNAISE, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré à l'aide de méthodes polarographiques, spectrophotométriques et potentiométriques, l'existence en solution aqueuse de trois complexes cuivriques de l'acide pyridine-2.3 dicarboxylique (AH_2).

Les constantes d'acidité du complexant et les constantes de stabilité des ions $[CuA_2]^{=}$ et $[CuA(OH)_2]^{=}$ ont été déterminées. Les sels solides $[CuA_2]_nCu_n$, $[Cu(AH)_2]^0$, $[CuA_2]Na_2, 7H_2O$ et $[CuA_2](NH_4)_2$ ont été préparés et analysés par thermogravimétrie.

Alors que les chélates cuivriques de l'acide dipicolique sont bien connus [(1), (2), (3)], les complexes cuivriques des autres acides pyridyne-dicarboxyliques n'ont pas encore été étudiés. Ainsi Yasuda et Yamasaki (4) lors de leur étude du pouvoir complexant de certains de ces diacides en présence de différents cations bivalents, ont été amenés à écarter l'ion cuivrique à cause de la faible solubilité de ses complexes et surtout de leur existence, en milieu même fortement acide, qui rend très aléatoire les mesures de pH nécessaires à l'évaluation de leurs constantes de formation. Parmi les méthodes physicochimiques habituelles, la polarographie est la mieux adaptée puisqu'elle permet de travailler en solution diluée dans des zones de pH où les complexes sont totalement formés.

1. ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE. — La réduction à l'électrode à goutte de mercure de solutions contenant $CuSO_4$ et l'acide pyridine-2.3 dicarboxylique ou acide quinoléïque (AH_2) dans le rapport 1/20 s'effectue en une seule étape biélectronique et d'une manière réversible. La connaissance de la forme complexante stable aux différents pH est nécessaire pour appliquer les relations de Souchay-Faucherre (5) aux différents tronçons observés sur la courbe de variation du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ en fonction du pH. Les constantes d'acidité mesurées à la même force ionique $\mu = 0,5$ que celle de nos mesures polarographiques sont $pK_2 = 2,17$ et $pK_3 = 4,57$ pour la neutralisation de chacun des deux protons ionisables de la molécule complexante, alors que le pK_1, correspondant à l'addition d'un proton à la forme neutre, n'a pu être mesuré exactement mais est certainement inférieur à 0,25. (Les valeurs thermodynamiques, mesurées en solution beaucoup plus diluées, par potentiométrie et spectrophotométrie, et corrigées en utilisant l'équation de Debye-Hückel, sont à 20°C : $pK_2^0 = 2,38$ et $pK_3^0 = 5,05$.)

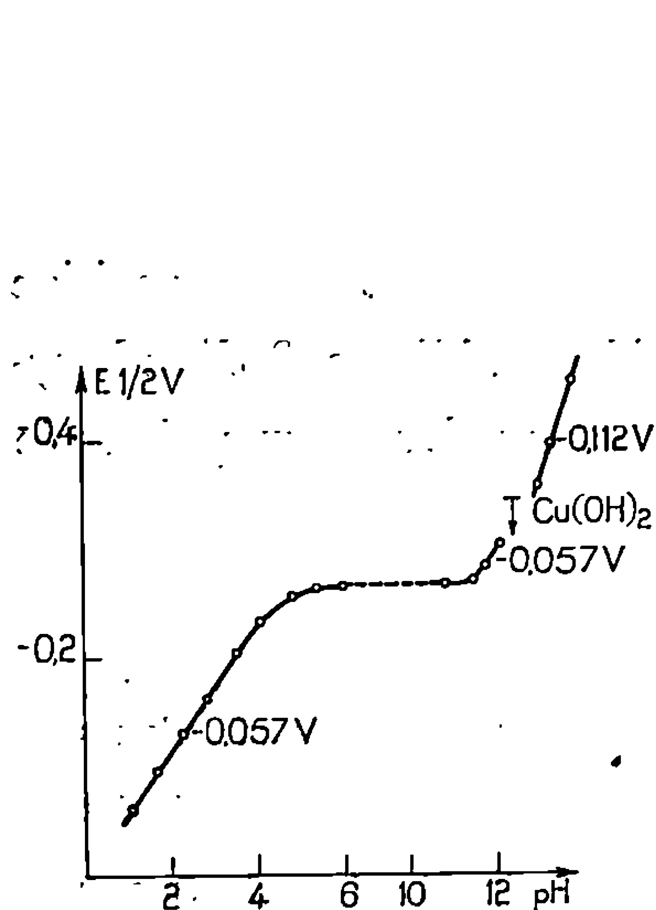


Fig. 1.

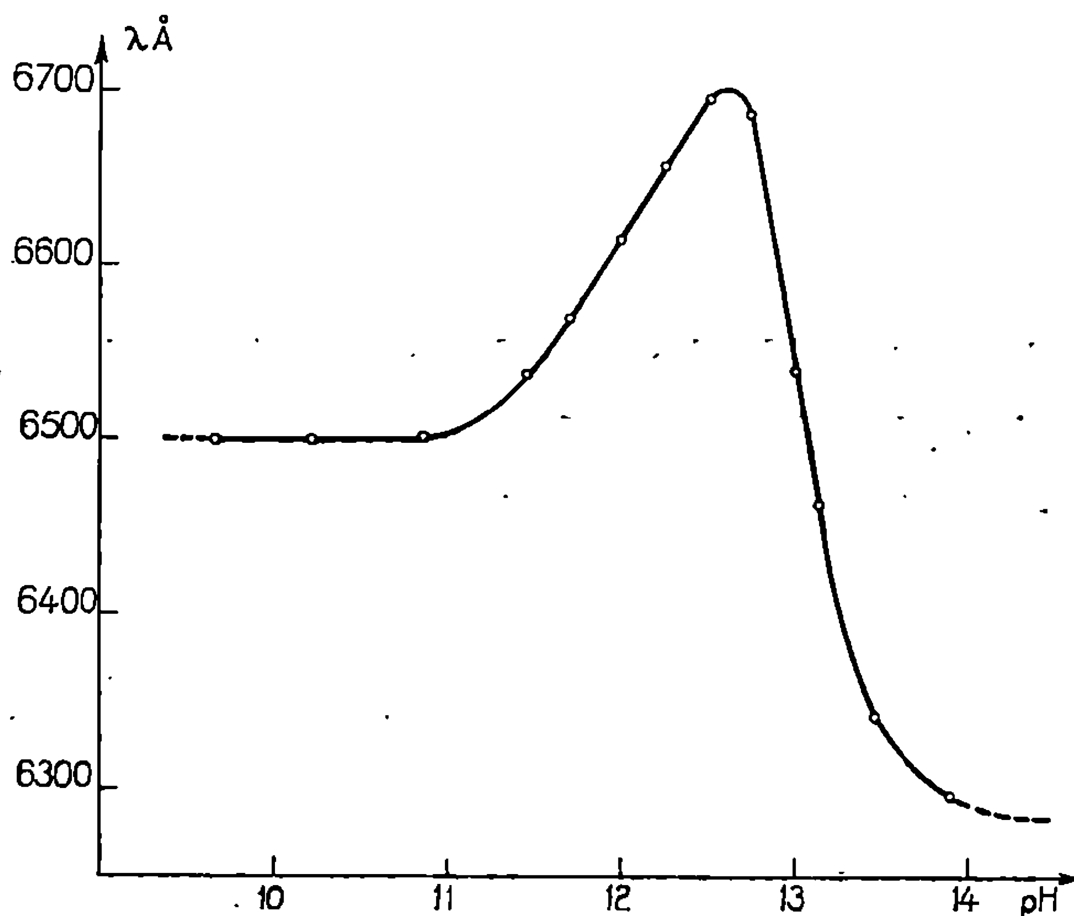
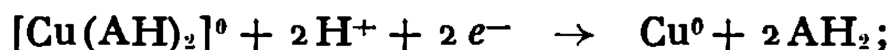


Fig. 2.

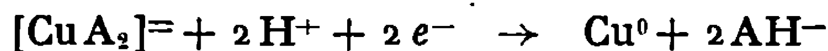
Dans ces conditions, les résultats expérimentaux de la figure 1 prouvent l'existence de trois complexes. En effet :

— de pH 1 à 2, le complexant est principalement sous la forme neutre AH_2. La pente de — 0,057 V s'accorde avec l'équation de réduction polarographique



$$[Cu(AH)_2]^0 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu^0 + 2AH_2;$$

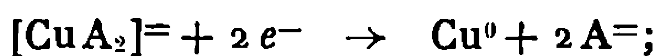
— de pH 2,5 à 4, le complexant libre est maintenant sous la forme anionique AH^- et l'équation de réduction doit s'écrire



$$[CuA_2]^= + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu^0 + 2AH^-$$

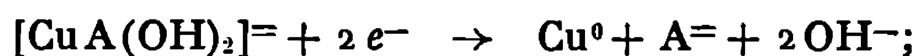
correspondant à la même pente que la précédente;

— de pH 5,5 à 11, la pente nulle obtenue permet de conclure à l'existence du même complexe que précédemment. La forme complexante stable est maintenant $A^=$ et l'équation de réduction



$$[CuA_2]^= + 2e^- \rightarrow Cu^0 + 2A^=;$$

— de pH 11,4 à 12,1, la pente égale à 0,057 V implique la libération de deux ions hydroxyles lors de la réduction :



$$[CuA(OH)_2]^= + 2e^- \rightarrow Cu^0 + A^= + 2OH^-;$$

— enfin en milieu plus alcalin, nous observons d'abord une étroite zone de pH où $Cu(OH)_2$ précipite, puis une redissolution par formation d'ions cuprates $[Cu(OH)_4]^=$ en accord avec la pente de — 0,112 V qui correspond à la libération de quatre hydroxyles lors de la réduction polarographique. Le rapport Cu^{2+}/complexant de chacun des trois complexes

mis en évidence a été vérifié en faisant varier la concentration en complexant à pH fixe (successivement pH 1,5, 3,8, 8 et 11,8).

La méthode de Lingane (6) a permis d'évaluer la constante de formation de l'ion $[CuA_2]^=$: $\log\beta_2 = 14,3$ à $\mu = 0,5$ et celle de $[CuA(OH)_2]^=$: $\log K = 16,4$ pour la même force ionique en utilisant pour le produit ionique de l'eau, la valeur $pK_e = 13,90$ mesurée par Harned et Hamer (7) dans des conditions de température et de force ionique identiques aux nôtres.

2. Méthodes complémentaires. — L'étude des courbes de neutralisation pH métriques de solutions préparées pour différents rapports Cu^{2+}/complexant, réalisées en milieu hétérogène à cause de l'insolubilité des complexes formés en milieu acide, confirme l'existence des ions $[Cu(AH)_2]^0$ et $[CuA_2]^=$ et montre la présence dans les solutions excédentaires en ions cuivriques d'un autre complexe de rapport 1/1 qui n'avait pu être mis en évidence par polarographie.

Des mesures spectrophotométriques réalisables seulement en milieu alcalin et en présence d'un large excès de complexant (pour éviter la précipitation d'hydroxyde cuivrique) s'accordent avec l'existence du complexe hydroxylé précédemment étudié par polarographie. En effet, la variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption avec le pH (*fig.* 2) prouve la présence de cette forme complexe, stable vers pH 12,60. La détermination spectrophotométrique de la constante de l'équilibre :



$$[CuA_2]^= + 2\,OH^- \rightleftharpoons [CuA(OH)_2]^= + A^=,$$

basée sur la variation de la densité optique en fonction du pH à longueur d'onde fixe, et la connaissance de la constante de formation de l'ion $[CuA_2]^=$ remesurée à la même force ionique $\mu = 1,4$ imposée par nos conditions expérimentales ($\log\beta_2 = 13,5$), permettent de calculer la constante de formation du complexe $[CuA(OH)_2]^=$; nos résultats donnent $\log K = 17,0$ en prenant cette fois comme valeur du produit ionique de l'eau $pK_e = 14,03$ (7) alors que la polarographie conduirait dans les mêmes conditions à $\log K = 16,6$.

Un titrage cryoscopique réalisé dans l'eutectique KNO_3-glace prouve la non-condensation du complexe $[CuA_2]^=$.

3. Composés solides. — Les sels solides correspondant aux différents ions complexes précédemment mis en évidence en solution aqueuse, ont été préparés et analysés par thermogravimétrie :

— $[Cu(AH)_2]^0$ précipite en milieu acide dans les solutions de rapport inférieur ou égal à 1/2;

— $[CuA]^0$ précipite aux mêmes pH dans les solutions excédentaires en ions cuivriques;

— $[CuA_2]Na_2$, $7\,H_2O$ a été préparé en concentrant par évaporation des solutions neutres de rapport 1/2, sa courbe de décomposition thermogravimétrique permet de mettre en évidence un hydrate intermédiaire

probablement à deux molécules d'eau. Le sel diammonique correspondant cristallise anhydre.

Les spectres infrarouges de ces solides confirment la présence d'une fonction acide non ionisée uniquement pour le complexe $[Cu(AH_2)]^0$. L'électrophorèse sur papier confirme accessoirement la charge négative de l'ion $[CuA_2]^=$ et permet d'observer que le complexe symbolisé $[CuA]^0$, globalement neutre d'après les résultats thermogravimétriques, contient deux types d'ions cuivriques migrant à chacun des pôles. Ce résultat oblige à attribuer à ce solide une formule du type $[CuA_2]_nCu_n$ sans pouvoir préciser la valeur de n au moins égale à 2.

(*) Séance du 19 mai 1969.

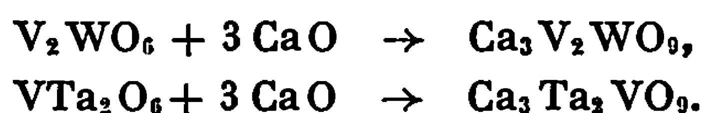
(1) TICHANE et BENNET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1293.
(2) ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 414.
(3) FAUCHERRE, PETITFAUX et CHARLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1967, p. 1091.
(4) YASUDA et YAMASAKI, *Naturwiss.*, 45, 1958, p. 84.
(5) SOUCHAY et FAUCHERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 123, 1947, p. 529.
(6) LINGANE, *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 1.
(7) HARNED et HAMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1937, p. 4496.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude cristallographique de deux oxydes mixtes à structure perovskite.* Note (*) de MM. **Christian Chauvel, Jean-Claude Bernier** et **André Michel**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les oxydes mixtes de formule $Ca_3V_2WO_9$ et $Ca_3VTa_2O_9$ ont été synthétisés. Les diagrammes de diffraction X révèlent une structure perovskite présentant une déformation orthorhombique.

Dans le cadre général de l'étude d'oxydes mixtes de structure perovskite dont l'un des éléments est le vanadium sous divers états d'oxydation [(1), (2)], nous avons préparé les oxydes de formule $Ca_3V_2WO_9$ et $Ca_3VTa_2O_9$ dans lesquels le vanadium est affecté des degrés d'oxydation respectifs 3 et 2. Rappelons que nous avons récemment établi l'existence des oxydes trirutiles V_2WO_6 et VTa_2O_6 (3), où le vanadium est aux valences 3 et 2. Les phases étudiées ici dérivent des précédentes par réaction avec l'oxyde de calcium :



$$V_2WO_6 + 3\,CaO \rightarrow Ca_3V_2WO_9,$$
$$VTa_2O_6 + 3\,CaO \rightarrow Ca_3Ta_2VO_9.$$

Les oxydes pesés en proportions stœchiométriques sont broyés jusqu'a l'obtention d'un mélange homogène. Le mélange est introduit en ampoule de quartz scellée sous pression réduite d'argon. L'ampoule est ensuite portée à 1200°C pendant 2 jours dans un tube laboratoire où règne un vide de l'ordre de 10^{-4} torr. Après un second broyage, le produit obtenu subit un recuit de 3 jours dans les mêmes conditions.

Ces composés sont noirs, bien cristallisés; l'analyse radiocristallographique révèle la présence d'une phase pure dans le cas de $Ca_3VTa_2O_9$, d'une phase comportant des traces de $CaWO_4$ dans le cas de $Ca_3V_2WO_9$. Ces traces peuvent être évitées en utilisant la préparation par la réaction



$$WCa_3O_6 + V_2O_3 \rightarrow Ca_3V_2WO_9$$

effectuée à 1200°C en atmosphère d'hélium purifié par passage dans un réfrigérant à azote liquide puis sur un alliage Ti-Zr porté à 800°C. Il faut noter que les méthodes de préparation faisant appel aux oxydes élémentaires WO_3, V_2O_3, CaO d'une part, et Ta_2O_5, V_2O_3 et CaO d'autre part donnent naissance à des phases parasites telles que $WCaO_4$ et $Ca_4Ta_2O_9$ dont l'élimination reste très aléatoire, même par des recuits prolongés.

Les diagrammes de diffraction X présentent une étroite analogie avec ceux de phases pérovskites de même type (4); certains dédoublements ou détriplements de raies montrent que la maille est déformée. L'indexation des raies est possible sur la base d'une maille orthorhombique de type

probable Pb*nm*. Les relations suivantes existent entre les paramètres *a*, *b*, *c* et le paramètre *a'* de la maille pseudo-cubique équivalente :

$$a \simeq a'\sqrt{2}, \qquad b \simeq a'\sqrt{2}, \qquad c \simeq 2a'.$$

Les mesures effectuées sur plusieurs échantillons issus de préparations différentes donnent des résultats identiques.

TABLEAU I. — $Ca_3V_2WO_9$.

h k l	d^{-2} (calc.).	d^{-2} (mes.).
0 0 2	0,06796	0,06792
0 2 0	0,1341	0,1343
1 1 2	0,1355	0,1360
2 0 0	0,1359	—
1 2 1	0,1850	0,1856
1 0 3	0,1869	0,1874
0 2 2	0,2020	0,200
0 0 4	0,2718	0,2719
1 3 0	0,3356	0,3349
1 1 4 / 3 1 0	0,3393	0,3393
1 3 2	0,4036	0,4048
2 0 4	0,4077	0,4097
2 2 4	0,5418	0,5418
4 0 0	0,5435	0,5436
4 2 0	0,6776	0,6794

TABLEAU II. — $Ca_3VTa_2O_9$.

h k l	d^{-2} (mes.).	d^{-2} (calc.).
0 0 2	0,06642	0,06625
1 1 1	0,08298	0,08263
0 2 0	—	0,1307
1 1 2	0,1329	0,1323
2 0 0	—	0,1336
1 2 1	0,1809	0,1806
0 2 2	0,1974	0,1969
2 0 2	0,2000	0,1998
1 1 3	0,2159	0,2151
0 0 4 / 2 2 0	0,2650	0,2648
2 2 1	0,2809	0,2808
1 3 0	0,3275	0,3274
1 1 4	0,3313	0,3311
0 2 4	0,3954	0,3957
3 1 2	0,4000	0,3995
0 4 0	0,5227	0,5227
2 2 4	0,5290	0,5293
4 0 0	0,5344	0,5344
3 3 0	0,5941	0,5946
3 3 2	0,6614	0,6608
3 3 3	0,7420	0,7437
0 4 4	0,7868	0,7877
2 4 3	0,800	0,810
3 4 1	0,859	0,857

Le tableau III donne les résultats globaux obtenus :

TABLEAU III.

Composé.	a.	b.	c.	a' (mes.).	a' (calc.) (5).
$Ca_3V_2WO_9$	$5,42_6$	$5,46_2$	$7,67_2$	3,845	3,85
$Ca_3VTa_2O_9$	$5,47_0$	$5,53_5$	$7,77_3$	3,891	3,91

Puisque ces oxydes peuvent s'obtenir par réaction de CaO sur V_2WO_6 et VTa_2O_6, pour lesquels les degrés d'oxydation sont respectivement V^{+3} et W^{+6}, Ta^{+5} et V^{+2}, il est raisonnable d'imaginer les mêmes états d'oxydation pour les perovskites qui en sont issues. L'accord excellent entre les valeurs de a' calculées par la méthode des distances caractéristiques (5) et mesurées pour $V_2WCa_3O_9$ confirme notre hypothèse. La petite différence qui apparaît dans le cas de $Ca_3VTa_2O_9$ peut s'expliquer par une oxydation partielle de V^{+2} en V^{+3}, qui aurait pour effet une diminution notable du paramètre, même pour un taux d'oxydation très faible.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) C. CHAUVEL, J. C. BERNIER et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1424.
(2) C. CHAUVEL, J. C. BERNIER et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1536.
(3) J. C. BERNIER et P. POIX, *Ann. Chim.*, 3, n° 2, 1968, p. 119-126.
(4) FESENKO, FILIP'EV et KUPRIYANOV, *Isv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Fiz, 28, (4), 1964, p. 669-674.
(5) P. POIX, *IIe Séminaire sur les céramiques nouvelles*, Paris, 12 février 1966 (*Bull. Soc. fran . Céram.*, 71, 1966, p. 3-13).

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
Bâtiment n° 420, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Constitution en solution des carbonatozirconates (IV) et des carbonatohafniates (IV).* Note (*) de M. **Jacques Faucherre** et Mme **Jacqueline Dervin**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré, par cryoscopie dans l'eutectique KNO_3-glace et par potentiométrie, que les carbonatozirconates et les carbonatohafniates solubles, formés en présence d'un excès d'ions CO_3^{2-}, répondent aux formules $[Zr(CO_3)_4]^{4-}$ et $[Hf(CO_3)_4]^{4-}$.

Les sels de zirconyle se dissolvent dans un excès de carbonate alcalin pour former un ion complexe dont la constitution en solution serait, d'après Limar et Shatskaya (1), $[ZrO(CO_3)_2]^{2-}$. Plusieurs sels complexes de Na, K, NH_4, Ba ont été isolés à l'état solide [(2) à (5)] et correspondent à des composés plus ou moins hydroxylés dont le rapport CO_3/Zr varie entre 1 et 4 suivant les auteurs. Il semblerait donc que la nature de l'ion complexe soit différente en solution et dans les sels solides.

Nous nous sommes donc proposés d'élucider l'état ionique en solution du zirconium et de l'hafnium en présence d'un excès de carbonate alcalin, à l'aide de méthodes mises à l'épreuve antérieurement sur d'autres types de carbonates complexes [(6) à (9)].

1. Étude cryoscopique. — Le mélange tampon $KHCO_3$-K_2CO_3 est titré par une solution de $ZrOCl_2$ ou de $HfOCl_2$ dans l'eutectique KNO_3-glace. Nous avons opéré sur le mélange suivant :


20 ml $KHCO_3$ 1 M + 10 ml KOH 1 M,
x ml $ZrOCl_2$ ou $HfOCl_2$ 1 M,

le tout étant ramené à 50 ml et l'abaissement cryoscopique Δt mesuré en présence de 10 g de KNO_3 cristallisé. La figure 1 B représente les courbes de titrage cryoscopiques respectivement des ions ZrO^{2+} et HfO^{2+}.

Si Δt_0 est l'abaissement cryoscopique du mélange CO_3^{2-}-HCO_3^- seul, l'abaissement moléculaire est $K_0 = \Delta t_0/C$, où Δt_0 est déterminé par extrapolation à l'origine de la courbe B et $C = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$ exprimé en ions-grammes pour 100 g de solvant.

Si Δt est l'abaissement obtenu après addition de x ml de $ZrOCl_2$, ou $HfOCl_2$, correspondant à c ions-grammes de ZrO^{2+} ou HfO^{2+} pour 100 g de solvant, on doit avoir

$$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c} = K_0 n, \qquad (1)$$

où n représente la variation du nombre de particules au cours de la réaction de complexion. L'abaissement cryoscopique Δt correspond, d'une part à la formation du complexe, d'autre part, à la variation de la proportion relative des ions CO_3^{2-} et CO_3H^- liée à la variation du pH (courbe A),

et enfin à la variation de teneur des ions Cl^- introduits au cours du titrage par les chlorures de ZrO^{2+} ou de HfO^{2+}. Les ions K^+, communs au solvant, n'interviennent pas dans l'abaissement cryoscopique.

On corrigera la valeur de Δt_0, liée à la variation du pH, en reportant les valeurs de chaque point de la courbe A sur les courbes d'étalonnage $pH = f$ (ml KOH 1 M) et $\Delta t = f$ (ml KOH 1 M) effectuées sur 20 ml de $KHCO_3$ 1 M ramenées à 50 ml [*fig.* 2 du Mémoire ([8])]. On obtient ainsi $[(\Delta t_0)_{corr} - \Delta t]_{exp}$. On comptabilisera l'abaissement $(\Delta t_0 - \Delta t)_{Cl}$, propre

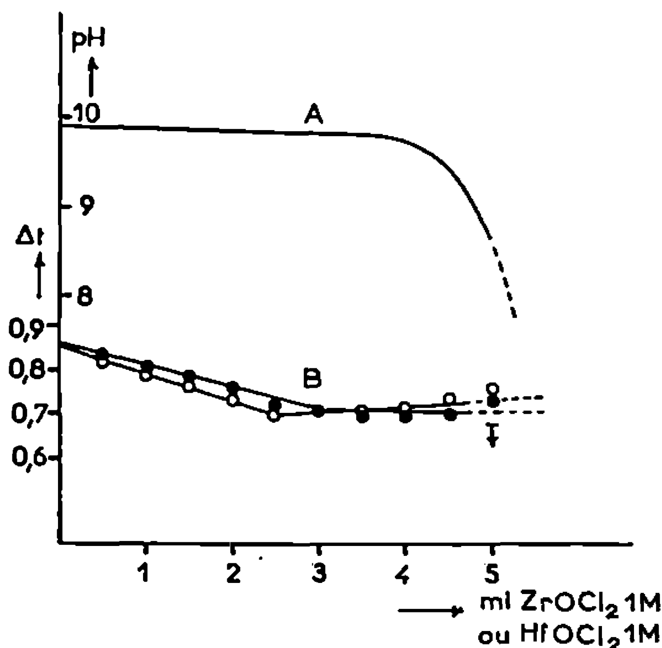


Fig. 1.

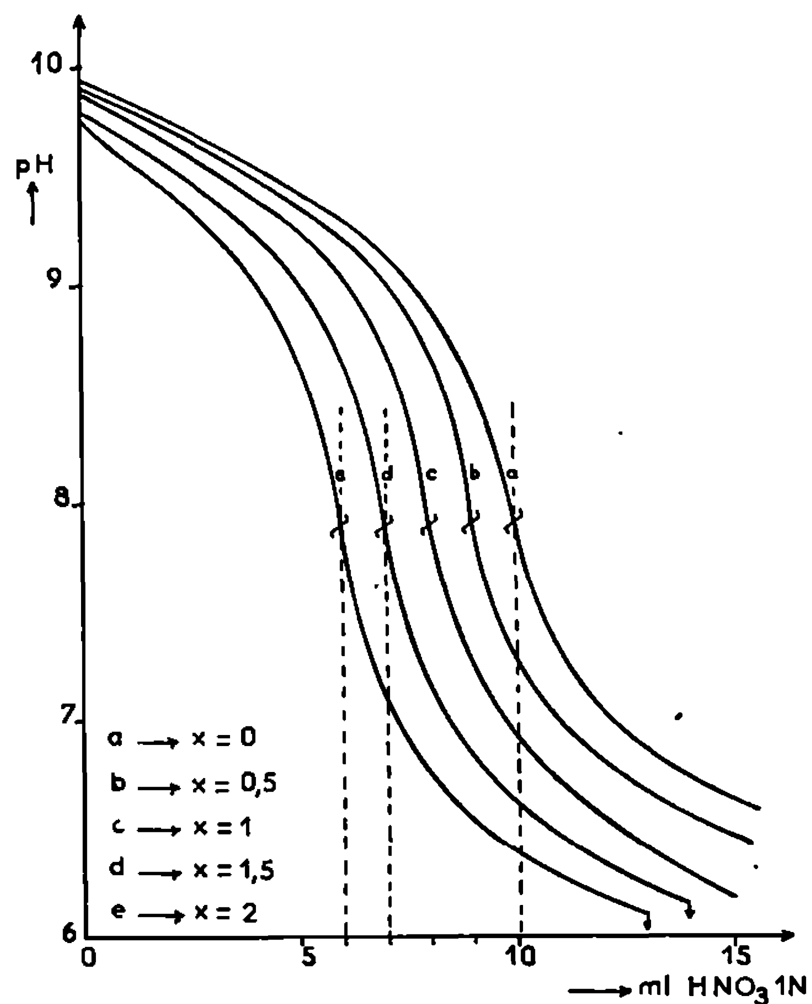


Fig. 2.

aux ions Cl^-, en se reportant à la courbe d'étalonnage cryoscopique de K_2CO_3 0,2 M + $KHCO_3$ 0,2 M par KCl 2 M.

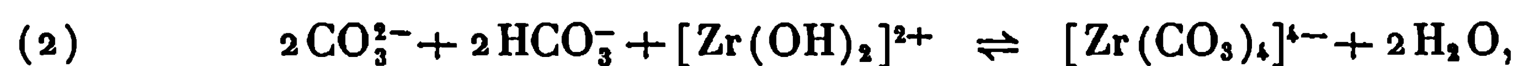
Dans ces conditions les valeurs de $\Delta t_0 - \Delta t$, dues au complexe seul, sont égales à la somme algébrique :

$$[(\Delta t_0)_{corr} - \Delta t]_{exp} - (\Delta t_0 - \Delta t)_{Cl}.$$

Ces valeurs sont consignées dans le tableau ci-après.

La valeur moyenne du rapport $\Delta t_0 - \Delta t/c$ est 62 avec $K_0 = 21,5$. Nous avons trouvé 65 dans le cas du chlorure d'hafnyle ($K_0 = 21,25$) et 59,8 dans celui du nitrate de zirconyle ($K_0 = 20$). Donc, d'après la relation (1), $n \# 3$.

Parmi les différentes équations de formation hypothétiques des carbonates complexes, seules les deux équations suivantes sont compatibles avec une variation du nombre de particules égale à 3 :



$$(2)\qquad 2CO_3^{2-} + 2HCO_3^- + [Zr(OH)_2]^{2+} \rightleftharpoons [Zr(CO_3)_4]^{4-} + 2H_2O,$$



$$(3)\qquad 4CO_3^{2-} + [Zr(OH)_2]^{2+} \rightleftharpoons [Zr(OH)_2(CO_3)_4]^{6-}.$$

La méthode potentiométrique nous permettra de trancher entre ces deux hypothèses.

Signalons, par ailleurs, que, quelle que soit la forme sous laquelle le zirconium se trouve à l'origine (ion basique monomère du type $[Zr(OH)_2]^{2+}$, c'est-à-dire ZrO^{2+} aux molécules d'eau près, ou $[Zr(OH_3]^+$ ou encore ions basiques condensés du type $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$ [([10]) à ([14])]), la variation du nombre de particules, résultant de la formation du complexe, n'est pas modifiée.

TABLEAU.

x ml $ZrOCl_2$ 1 M.	c ions-g ZrO^{2+} pour 100 g solvant.	pH.	Δt_{exp}.	$(\Delta t_0)_{corr}$.	$[(\Delta t_0)_{corr} - \Delta t]_{exp}$.	$(\Delta t_0 - \Delta t)_{Cl}$.	$(\Delta t_0 - \Delta t)$ (complexe seul).	$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c}$.
0.......	0	9,87	–	0,86	–	–	–	–
0,5.....	1.10^{-3}	9,87	0,84	0,86	0,02	—0,035	0,055	55
1.......	2.10^{-3}	9,87	0,81	0,86	0,05	—0,08	0,13	65
1,5.....	3.10^{-3}	9,86	0,79	0,86	0,07	—0,12	0,19	63,5
2.......	4.10^{-3}	9,86	0,77	0,86	0,09	—0,17	0,26	65
2,5.....	5.10^{-3}	9,85	0,73	0,85	0,12	—0,21	0,33	66
3.......	6.10^{-3}	9,85	0,705	0,85	0,145	—0,265	0,41	68,3
3,5.....	$7,10^{-3}$	9,80	0,695	0,83	0,135	—0,31	0,445	63,6
4.......	8.10^{-3}	9,66	0,705	0,79	0,085	—0,36	0,445	55,7
4,5.....	9.10^{-3}	9,40	0,70	0,78	0,08	—0,41	0,49	54,5
5 (début pptè).	1.10^{-2}	8,40	0,73	–	–	–	–	–

2. Étude potentiométrique. — Nous sommes partis du mélange :

20 ml $KHCO_3$ 1 M + 10 ml KOH 1 M,
x ml $ZrOCl_2$ ou $HfOCl_2$ 1 M,
16 g KNO_3 cristallisé,

le tout étant ramené à 100 ml et titré par HNO_3 1 M. Les courbes de neutralisation, correspondant à différentes valeurs de x, sont représentées sur la figure 2 dans le cas de $ZrOCl_2$. Les courbes afférentes à $HfOCl_2$ sont presque identiques.

Dans ces conditions une quantité connue d'ions ZrO^{2+} ou HfO^{2+} consomme, pour former le complexe d'après les équations hypothétiques (2) et (3), une quantité déterminée mais différente d'ions CO_3^{2-} : double dans l'hypothèse (2), quadruple dans l'hypothèse (3). Le point d'équivalence de la courbe de neutralisation par HNO_3 du mélange pour $CO_3^{2-} + CO_3H^-$ situé à 10 ml, devrait donc être avancé dans l'échelle des abscisses en présence d'ions ZrO^{2+} ou HfO^{2+} conformément aux proportions indiquées par les équations (2) et (3), à la condition, cependant, que le complexe formé soit encore stable au pH du point d'équivalence.

Ainsi considérons le cas de la courbe d correspondant à $x = 1,5$.

D'après l'hypothèse (2), la quantité d'ions CO_3^{2-} consommée par ion ZrO^{2+} devrait correspondre à $1,5 \times 1 = 3$ ml K_2CO_3 1 M, dont la neutralisation sous forme de HCO_3^- serait assurée par 3 ml de HNO_3 1 M. Le point d'équivalence de la courbe *d* devrait donc théoriquement être situé à $10 - 3 = 7$ ml de HNO_3, valeur obtenue expérimentalement. Par contre, dans l'hypothèse (3), la quantité d'ions CO_3^{2-} consommée par 1,5 ml de $ZrOCl_2$ 1 M devrait être $1,5 \times 4 = 6$ ml K_2CO_3 1 M, ce qui correspondrait à un point d'équivalence situé à 4 ml de HNO_3, non conforme à l'expérience.

On peut donc conclure que seule l'équation de réaction (2) peut être retenue et que la constitution en solution, des carbonates complexes est du type $[Zr(CO_3)_4]^{4-}$ et $[Hf(CO_4)_4]^{4-}$, contrairement à la formule $[ZrO(CO_3)_2]^{2-}$ avancée par Limar et Shatskaya ([1]), mais en bon accord avec celle de l'un des sels solides $K_4[Zr(CO_3)_4]$ isolé par Pospelova et Zaitsev ([2]).

(*) Séance du 28 mai 1969.

([1]) T. F. Limar et K. P. Shatskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, 1963, p. 1301.
([2]) L. A. Pospelova et L. M. Zaitsev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 1966, p. 995.
([3]) L. A. Aslanov et A. V. Novoselova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, 1963, p. 1378.
([4]) J. Ogawa, *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 19664 *i*.
([5]) V. A. Mikhailov et E. F. Grigor'eva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 760.
([6]) J. Faucherre et J. Dervin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2264.
([7]) J. Faucherre et J. Dervin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2769.
([8]) J. Faucherre et F. Fromage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1964, p. 1244.
([9]) F. Fromage et J. Faucherre, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4043.
([10]) B. A. Lister et L. A. Mc Donald, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4315.
([11]) A. J. Zielen et R. E. Connick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5785.
([12]) A. Clarfield et P. Vaughan, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 555.
([13]) E. M. Larsen, *J. Chem. Educ.*, 28, 1951, p. 529.
([14]) R. Connick et N. Mc Vey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3182.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, 51-Reims, Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés définis et solutions solides dans des systèmes* M_3VF_6-M'_3VF_6. Note (*) de M. **Jean-Claude Cretenet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par diffraction des rayons X des systèmes M_3VF_6-M'_3VF_6 a permis de caractériser des composés définis pour M = Li, Na et M' = K, Rb, Cs, des solutions solides limitées pour M = K, M' = Rb, Cs, une solution solide continue pour M = M' = Rb ou Cs. Les limites des solutions solides sont déterminées. La symétrie cubique à faces centrées est rencontrée pour la plupart de ces combinaisons.

Les fluorures des métaux trivalents donnent avec les fluorures des métaux alcalins des composés M_3MeF_6, M étant l'alcalin, Me étant le métal trivalent. Des composés mixtes pour lesquels M est représenté par deux métaux alcalins sont mis en évidence [(1) à (6)]. Ils sont considérés généralement comme des composés définis, formulés MM'_2MeF_6.

Nous avons fait une étude sur les substitutions entre alcalins dans les composés M_3VF_6. Selon la nature des couples de métaux alcalins utilisés, nous obtenons :

1° Des composés définis de formule,

(*a*) MM'_2VF_6 : M = Li, Na, M' = K, Rb, Cs;

(*b*) $M_3M'_3V_2F_{12}$: M = M' = Li ou Na.

2° Des solutions solides limitées de formule

$$M_{3-x}M'_xVF_6, \quad \text{avec} \quad 0 \leqq x \leqq 2;$$
$$M = K, \quad M' = Rb \text{ ou } Cs.$$

3° Une solution solide continue qui peut être formulée

$$M_{3-x}M'_xVF_6, \quad \text{avec} \quad 0 \leqq x \leqq 3;$$
$$M = M' = Rb \text{ ou } Cs.$$

Ces combinaisons sont obtenues par voie solide à partir de composés M_3VF_6 mélangés dans les proportions convenables. Les réactions sont effectuées par recuit pendant 12 h sous argon, en creuset de platine hermétiquement clos, à température fixe : 600°C, suivi d'une trempe dans l'azote liquide. Cette température se trouve au-dessus de toutes les transformations allotropiques correspondant aux formes cubique à faces centrées de M_3VF_6 [(6), (7)].

Les produits de réaction sont caractérisés par leur spectre de diffraction X Debye-Scherrer.

1° (*a*) M = M' = Li ou Na : L'étude cristallographique d'une série de mélange de Li_3VF_6 et Na_3VF_6 en proportions variables montre l'existence d'une seule combinaison définie de type grenat $Li_3Na_3V_2F_{12}$, isotype de $Li_3Na_3Me_2F_{12}$ [(2), (8)], lorsque Me = Ga, Fe, Al, ... L'examen des spectres Debye-Scherrer permet de lui attribuer une maille cristalline cubique à faces centrées, avec comme paramètre $a = 12{,}41_0$ Å.

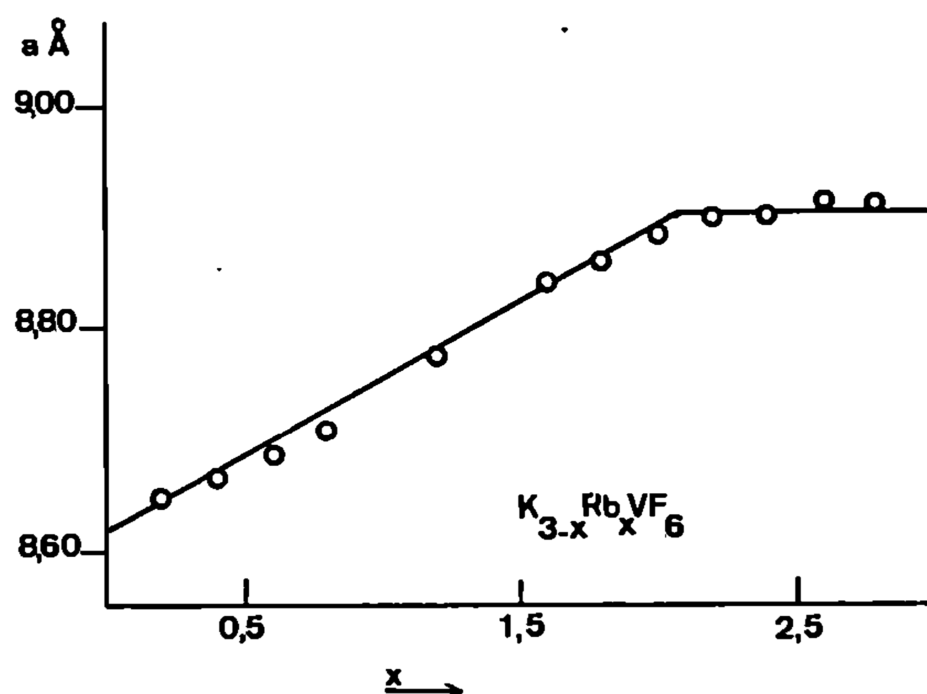


Fig. 1.

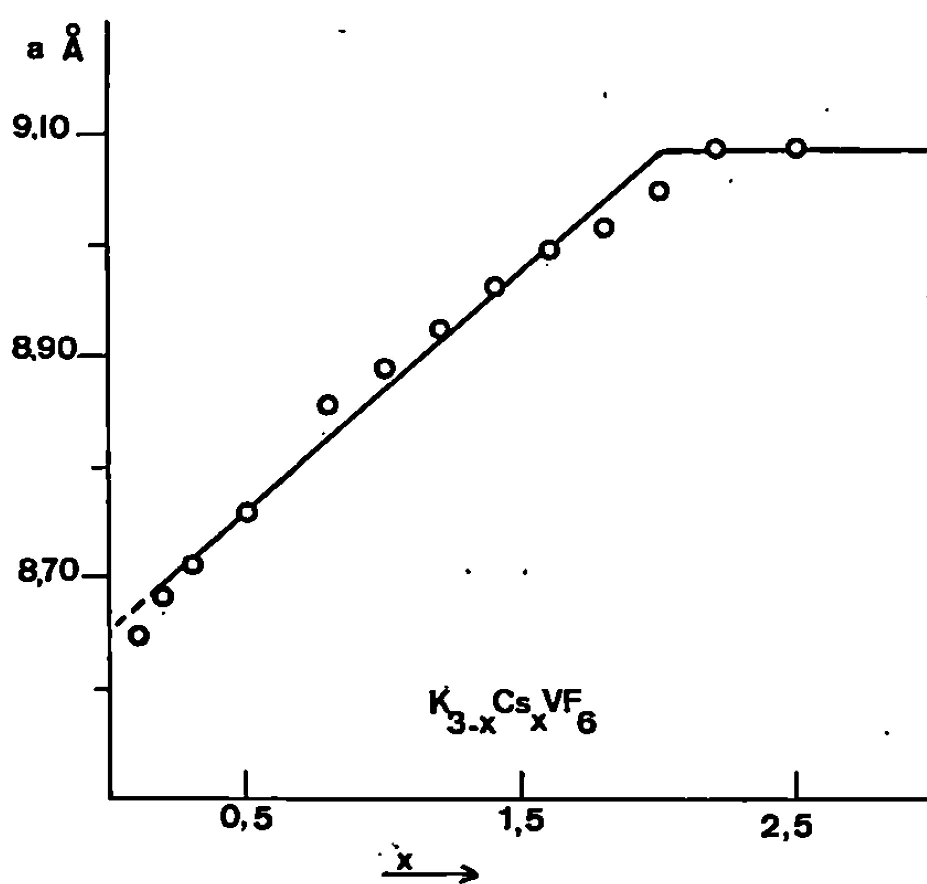


Fig. 2.

(*b*) M = Li, Na; M′ = K, Rb, Cs : Nous obtenons des composés stœchiométriques de formule MM'_2VF_6. Trois d'entre eux sont cubique faces centrées, voici les paramètres :

M.	M′.	*a* (Å).
Na..........................	K	8,338
Na..........................	Rb	8,469
Li..........................	K	8,013

LiK_2VF_6, NaK_2VF_6, $NaRb_2VF_6$ sont isotypes de NaK_2GaF_6 ([3]) qui possède le groupe spatial F*m* 3*m*. $NaCs_2CF_6$, $LiRb_2VF_6$, $LiCs_2VF_6$ possèdent une symétrie inférieure indéterminée.

2° M = K; M′ = Rb, Cs : L'étude des systèmes K_3VF_6-Rb_3VF_6 ou K_3VF_6-CsV_3F_6 montre l'existence d'une solution solide de formule globale M_{3-x} M'_xVF_6 à grand domaine d'homogénéité. Dans les deux cas M′ = Rb, Cs, les spectres Debye-Scherrer permettent de lui attribuer

une maille cubique à faces centrées. L'étude de l'évolution du paramètre a en fonction de x (*fig.* 1 et 2) permet de déterminer les limites de ces solutions solides, leur domaine s'étend dans chaque cas de $x = 0$ à $x = 2$. En conséquence d'une part, l'addition de faible quantité de Cs_3VF_6 ou Rb_3VF_6 à K_3VF_6 permet de stabiliser la forme haute température cubique à faces centrées de cette dernière combinaison, d'autre part l'isotypie rencontrée

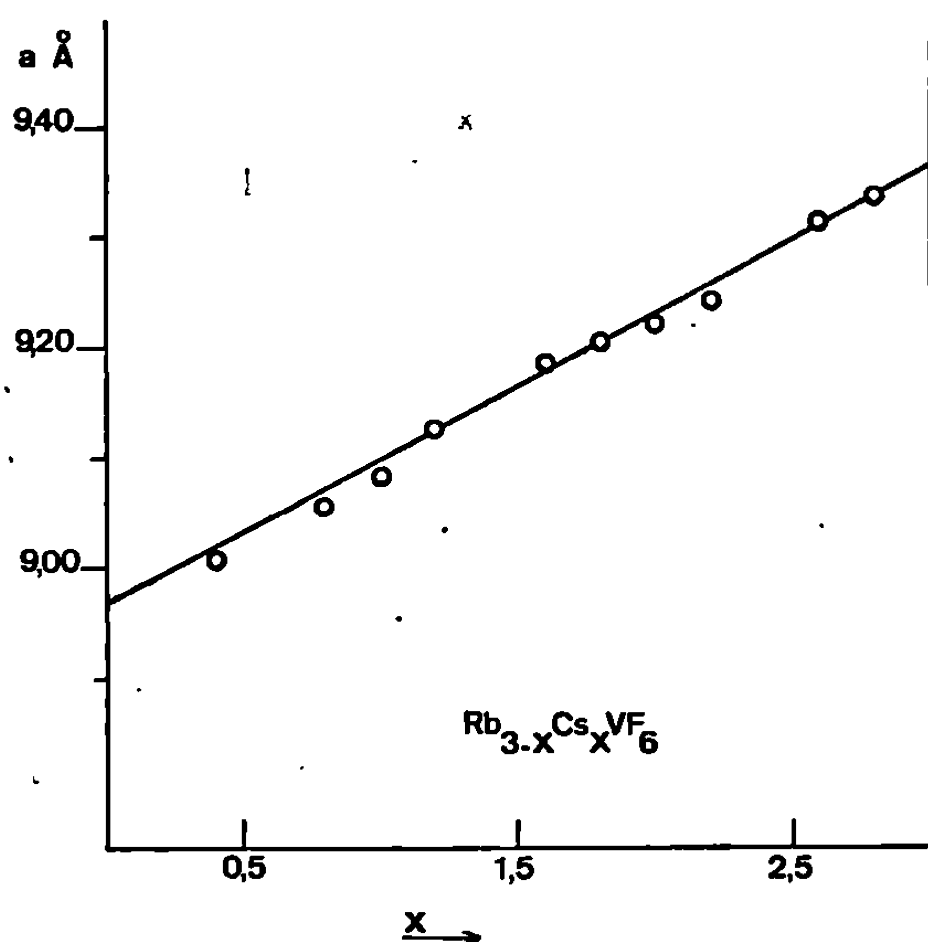


Fig. 3.

avec K_2NaGaF_6 permet de supposer que la limite supérieure $x = 2$ dans $K_{3-x}M'_xVF_6$ est obtenue lorsque la substitution de K^+ par Cs^+ ou Rb^+ dans les interstices tétraédriques (coordinence 12) est totale.

3° $M = M' = Cs$ ou Rb : L'étude du système Cs_3VF_6-Rb_3VF_6 met en évidence une solution solide de grande étendue, les spectres Debye-Scherrer effectués sur une série de mélange correspondant à $Cs_{3-x}Rb_xVF_6$ permettent de lui attribuer la symétrie cubique à faces centrées. L'évolution de a en fonction de x montre que cette solution solide est continue (*fig.* 3), $0 \leqq x \leqq 3$. Les composés K_3VF_6, Rb_3VF_6, Cs_3VF_6, sont ainsi stabilisés dans leur variété haute température.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) R. Hoppe et S. Schneider, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 361, 1968, p. 113.
(2) J. Chassaing, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1145-1149.
(3) K. Knox et D. W. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 253-258.
(4) A. Védrine, Communication privée.
(5) S. Aléonart et C. Pouzet, *J. Appl. Cryst.*, 1 (Pt 2), 1968, p. 113-116.
(6) J. C. Cousseins et J. C. Cretenet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1464.
(7) J. C. Cretenet et J. C. Cousseins, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 240.
(8) R. de Pape, J. Portier, G. Gauthier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1244.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie minérale,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau sulfate basique de cuivre*, $2CuSO_4$, $3Cu(OH)_2$, $5H_2O$. Note (*) de MM. **Gilbert Lachenal** et **Jean Gauthier**, présentée par M. Georges Champetier.

On précise le mode de préparation et d'isolement du nouveau sel et l'action de l'eau et de la chaleur. C'est un sel assez peu stable.

La littérature chimique abonde en sulfates basiques de cuivre. La thèse de Binder ([1]) en cite 34; le traité de Gmelin ([2]) 24 seulement. Rares sont les sels basiques dont la composition et la formule sont acceptées par tous les chercheurs et qui sont considérés comme individualités chimiques douées d'existence propre. Parmi ceux-ci, on peut citer les sels suivants, dont certains sont des minéraux naturels :

	Sel.	A. S. T. M.	
$2CuSO_4$, $Cu(OH)_2$, $4H_2O$	(2, 1, 4) ([3])	2-0107	([4])
$CuSO_4$, CuO	(1, 1, $\bar{1}$)	13-189	(Dolérophanite)
$CuSO_4$, $2Cu(OH)_2$	(1, 2, 0)	7-407	(Antlérite)
$CuSO_4$, $3Cu(OH)_2$	(1, 3, 0)	3-0282 / 13-398	Brochantite
$CuSO_4$, $3Cu(OH)_2$, H_2O	(1, 3, 1)	12-783	(Langite)
$CuSO_4$, $3Cu(OH)_2$, $2H_2O$	(1, 3, 2) ([5])	—	

Un sel, qu'on peut écrire (2, 3, 2) a été décrit par Sabatier ([6]), qui l'obtient à partir du sel (1, 3, 0) mis en présence d'une solution saturée de sulfate de cuivre. Son existence a été niée par tous les chercheurs ultérieurs. Bell et Taber ([7]) auraient obtenu des « *solutions solides* » dont la composition varierait entre celles des sels (2, 3, 2) et (1, 3, 1) (49,0 et 54,0 % de cuivre, respectivement).

Nous avons de notre côté obtenu un sel (2, 3, 5), *vert jaunâtre*, à l'état pur, en opérant comme suit : dans une solution de sulfate de cuivre, de concentration supérieure à 0,3 M et maintenue à environ 40°C, nous introduisons de la malachite artificielle. Une agitation intermittente permet une transformation totale au bout de 10 h environ. On a la réaction



$$3\,CuCO_3,\,Cu(OH)_2 + 4\,CuSO_4 + 13\,H_2O \rightarrow 2\,[2\,CuSO_4,\,3\,Cu(OH)_2,\,5\,H_2O] + 3\,CO_2$$

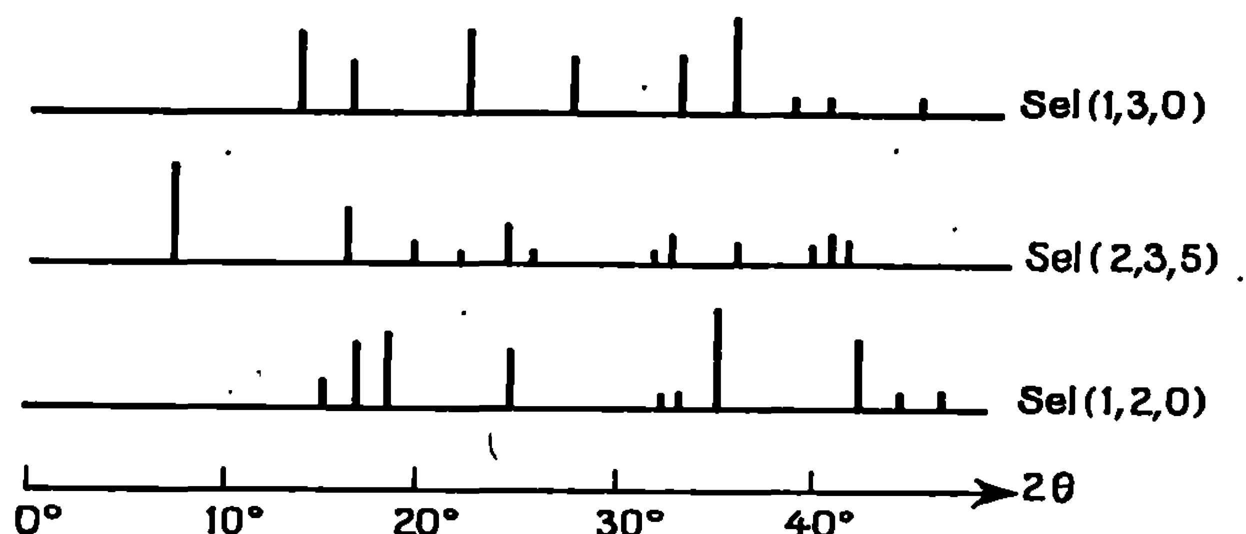
sans que cela implique quoi que ce soit quant au mécanisme réel.

Le sel a été identifié par analyse : dosages électrolytique du cuivre et gravimétrique des ions sulfate sous forme de sulfate de baryum. (Cu % : trouvé, 45,2; calculé, 45,15; $BaSO_4$/Cu : trouvé, 1,50; calculé, 1,53). Ce sel n'est pas discernable en général des sels (1, 3, 0) et (1, 2, 0) : couleur *vert jaunâtre*, parfois un peu plus sombre, mais la taille des cristallites peut avoir une influence. L'emploi du microscope n'est d'aucun secours, tous ces sels étant en cristaux beaucoup trop petits pour être observés commodément.

Par contre, le sel (2, 3, 5) donne un diagramme de Debye-Scherrer *tout à fait caractéristique*. Avec un appareil Philips PW 1030 et une baie

d'enregistrement PW 1352 (raie Kα du cuivre), nous avons toujours eu pour ce produit des pics très nets, plus fins qu'avec le sel (1, 3, 0), très mal cristallisé, parce que généralement formé trop rapidement. Les diagrammes des sels (2, 3, 5), (1, 2, 0) et (1, 3, 0) sont reproduits dans la figure.

Le sel (2, 3, 5) est décomposé *rapidement* par l'eau froide en donnant le sel (1, 3, 0) et une solution de sulfate de cuivre. Pour l'isoler, il est donc prudent, après essorage sur verre fritté, de le laver avec très peu *d'eau glacée*, puis avec de l'alcool à 50 %, enfin avec de l'alcool pur.



Le sel (2, 3, 5) est décomposé par l'eau bouillante en un mélange de sels (1, 3, 0) et (1, 2, 0). Une solution 0,5 M de sulfate de cuivre le transforme *très lentement à froid* (plusieurs semaines) et *très rapidement à l'ébullition* (quelques minutes) en sel (1, 2, 0).

L'ordre de *basicité croissante* (rapport Cu/SO_4 ou rapport base/sel) est le suivant :


$$(2, 3, 5) < (1, 2, 0) < (1, 3, 0).$$

Il a été impossible de revenir des sels (1, 2, 0) ou (1, 3, 0) au sel (2, 3, 5), même en solution saturée de sulfate de cuivre, même pour des durées de plusieurs semaines. Mais le sel (1, 3, 0) se transforme en sel (1, 2, 0) *à chaud*, en solution concentrée de sulfate de cuivre.

On a constaté par ailleurs une transformation *nulle* de la malachite même en solution concentrée de sulfate, même après trois mois, lorsque l'ensemble est maintenu au voisinage de 0°C. Au contraire, un ensemble préparé à froid et porté quelques minutes à l'ébullition donne un mélange des sels (2, 3, 5) et (1, 2, 0), identifié par la superposition des diagrammes X.

On peut donc expliquer facilement les insuccès rencontrés par d'autres auteurs dans la préparation de ce sel (ou du sel de Sabatier). La précipitation par une base ne donne que le sel (1, 3, 0) : excès local de base ou solution localement diluée. L'hydroxyde de cuivre traité à froid par une solution concentrée ou diluée de sulfate de cuivre donne *très rapidement* (3) le sel (1, 3, 0) et celui-ci n'est plus modifié ensuite. En solution concentrée et chaude, on peut avoir le sel (1, 2, 0), non modifié ultérieurement. La destruction au cours du lavage est une cause supplémentaire d'insuccès.

Les teneurs en cuivre des trois sels précédents (respectivement 45,26, 53,76 et 56,19 %) sont assez voisines, malgré la diversité des formules. Les 34 sels cités par Binder ont des teneurs comprises entre 37,02 et 75,41 %. Il est possible que certains auteurs aient eu des mélanges, non résolubles par l'analyse immédiate (insolubilité dans les solvants non destructifs, densités voisines) et attribuables à toute une série de produits de formules très variées.

Le sulfate basique (2, 3, 5) soumis à l'analyse thermogravimétrique et à l'analyse thermique différentielle donne un palier (dans le premier cas), un pic endothermique (dans le second), vers 100°C, correspondant à la perte de 3 molécules d'eau. Il reste alors le sel (2, 3, 2) d'aspect analogue (*vert jaunâtre*). Il est très mal cristallisé, mais son diagramme X est *nettement différent* de celui du sel de départ. Un essai de chauffage en tube scellé à 130° (en espérant une recristallisation en présence de vapeur d'eau) a conduit au sel (1, 2, 0).

La poursuite du chauffage (A. T. G. et A. T. D.) montre qu'on ne peut obtenir le sel anhydre (2, 3, 0) : il reste finalement un mélange de sulfate anhydre et d'oxyde de cuivre ($2\,CuSO_4 + 3\,CuO$), pouvant réagir exothermiquement, comme on le constate au cours de l'analyse thermique différentielle, pour donner un composé brun ($CuSO_4$, CuO) : dolérophanite.

Ne peut-on pas supposer que Sabatier a bien obtenu le sulfate basique (2, 3, 5) ? Il l'aurait lavé suffisamment peu pour ne pas le détruire mais l'aurait un peu trop chauffé au cours du séchage, et aurait ainsi obtenu l'hydrate inférieur.

Le sel (2, 3, 2), mis en présence de vapeur d'eau à froid, donne lentement le sel (1, 2, 0). En présence d'eau liquide, il donne une solution de sulfate de cuivre et un mélange de sels (1, 2, 0) et (1, 3, 0) (superposition des diagrammes). En solution concentrée de sulfate neutre, on obtient aussi le sel (1, 2, 0).

En résumé, la formation du sel (2, 3, 5) semble être conditionnée par la concentration du sulfate de cuivre à la surface réactionnelle (réaction hétérogène), qui conduit à une réaction assez lente. Les conditions de stabilité de ce sel n'ont pu être déterminées avec précision. On ne peut l'obtenir que directement, mais pas à partir d'un autre sel plus basique. Une fois déshydraté, on ne peut le réobtenir.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) BINDER, *Ann. Chim.*, (11), 5, 1936, p. 337.
(2) *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, Kupfer, System n° 60, Teil B, Lieferung 1, Verlag Chemie, G. M. B. H., Weinheim, 1958, p. 579.
(3) Pour la nomenclature, *voir* J. GAUTHIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 661.
(4) *X-Ray Powder Data File*, American Society for Testing and Materials.
(5) J. GAUTHIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3170.
(6) SABATIER, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 104.
(7) BELL et TABER, *J. Phys. Chem.*, 12, 1908, p. 172.
(8) J. GAUTHIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 661.

(*Laboratoire de Chimie 1er cycle,*
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un perrhénate d'uranyle* : $(UO_2)(ReO_4)_2$. Note (*) de MM. JEAN-PAUL SILVESTRE et WILLIAM FREUNDLICH, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence d'un perrhénate d'uranyle $(UO_2)(ReO_4)_2$ obtenu, soit par action de l'oxyde Re_2O_7 vapeur sur l'oxyde UO_3 à 700°C en tube scellé, soit par action de l'acide perrhénique sur l'oxyde UO_3 en milieu aqueux.
Identification de deux hydrates à 1 et 1,5 H_2O.

Récemment, des composés ternaires oxygénés du rhénium et des éléments des groupes IV et V *a* ont été signalés ([1]).

Aucun composé ternaire oxygéné du rhénium et d'un élément du groupe VI *a* n'était connu à ce jour. Le présent travail concerne le système rhénium-uranium-oxygène.

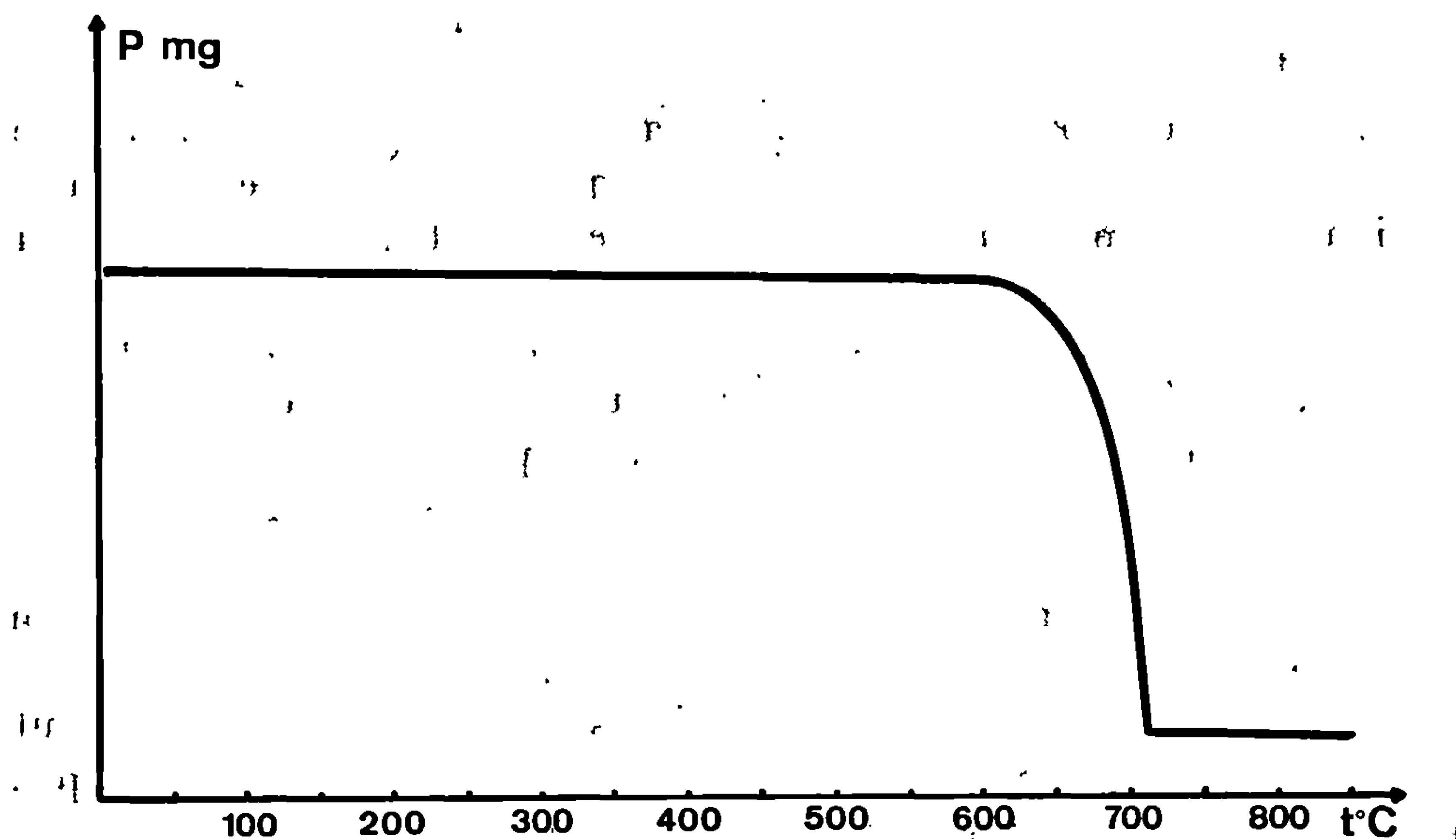
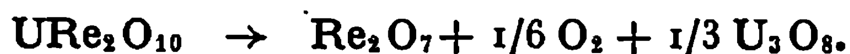


Fig. 1. — Thermogramme de $(UO_2)(ReO_4)_2$.

L'action de l'oxyde de rhénium Re_2O_7, à l'état vapeur, sur l'oxyde d'uranium UO_3, a permis de mettre en évidence la formation d'une seule phase, pour un mélange équimoléculaire UO_3, Re_2O_7. Effectuée en tube de silice scellé, la réaction est totale à 700°C en 3 h.

Ce composé a également pu être préparé par voie aqueuse : l'oxyde UO_3, en quantité stœchiométrique, est mis en suspension dans une solution titrée d'acide perrhénique portée à ébullition puis évaporée à sec; le résidu est ensuite séché et déshydraté à 300°C pendant 3 jours.

La composition de la phase obtenue est confirmée par l'étude de sa décomposition thermique sous courant d'argon; elle est quantitative à 750°C (*fig.* 1) :



$$URe_2O_{10} \rightarrow Re_2O_7 + 1/6\ O_2 + 1/3\ U_3O_8.$$

Quelle que soit la méthode de préparation, le composé anhydre se présente sous forme d'une poudre jaune serin, fondant à 612°C et fortement fluorescente sous l'action de radiations ultraviolettes.

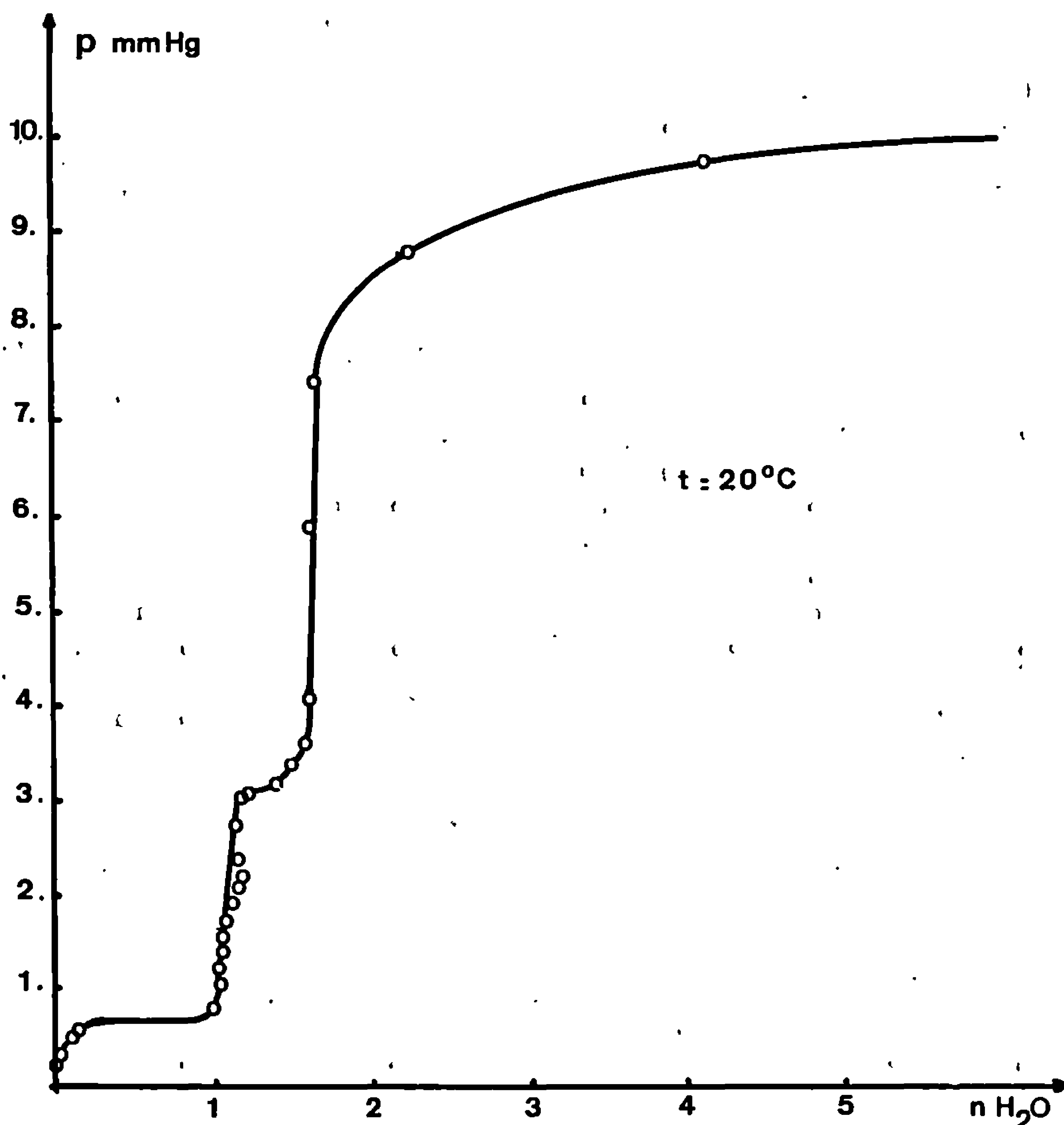


Fig. 2. — Hydratation isotherme de $(UO_2)(ReO_4)_2$.

Cette dernière propriété indique qu'il s'agit d'un perrhénate d'uranyle : $(UO_2)(ReO_4)_2$, ce qui est confirmé par le spectre d'absorption en infrarouge.

Ce composé est hygroscopique à l'air ambiant. Par l'étude tensiométrique, deux hydrates à une et une et demie molécule d'eau ont été identifiés; leurs domaines d'existence respectifs s'étendent de 1 à 3 et de 4 à 7 mm de mercure de tension de vapeur d'eau à 20°C (*fig.* 2).

TABLEAU

$(UO_2)(ReO_4)_2$.

d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.
5,28	25	3,95	20	3,37	85	2,615	8	2,359	17	1,970	5
4,78	15	3,84	35	3,33	100	2,561	3	2,352	17	1,905	15
4,59	45	3,74	65	3,07	6	2,444	10	2,247	10	1,900	15
4,51	10	3,69	100	2,970	55	2,429	17	2,140	7	1,875	5
4,47	15	3,62	90	2,798	2	2,389	16	2,132	7	1,859	5
4,38	6	3,50	40	2,688	1	2,383	11	2,058	15	1,849	25
4,36	6	3,42	5	2,629	3	2,380	10	2,04	15	1,845	25
4,07	25	3,41	7	2,620	10	2,366	10	1,982	15		

$(UO_2)(ReO_4)_2$, 1 H_2O.

d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.
6,91	15	4,06	15	3,05	10	2,545	5	2,242	10	2,082	15
6,16	22	3,97	100	2,904	10	2,520	5	2,231	6	2,065	15
5,31	15	3,82	75	2,879	10	2,479	10	2,218	6	2,058	17
5,00	10	3,65	10	2,836	15	2,439	10	2,201	10	2,053	15
4,95	20	3,47	70	2,810	15	2,415	10	2,191	8	2,033	10
4,89	20	3,42	25	2,758	18	2,401	10	2,169	8	2,025	10
4,74	10	3,37	50	2,684	7	2,373	7	2,149	10	1,979	20
4,64	10	3,32	55	2,647	8	2,315	8	2,140	20	1,878	10
4,59	15	3,25	20	2,635	10	2,287	8	2,136	18	1,872	10
4,34	20	3,18	15	2,621	10	2,274	10	2,100	15	1,855	10
4,19	25	3,14	10	2,602	7	2,251	10	2,091	18	1,821	15

$(UO_2)(ReO_4)_2$, 1,5 H_2O.

d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.	d.	I/I_0.
14,57	12	4,04	7	3,26	45	2,590	2	2,201	5	2,014	3
12,44	10	4,02	10	3,24	45	2,553	7	2,183	6	2,010	3
11,38	11	3,97	5	3,21	2	2,540	15	2,177	5	1,968	10
9,93	5	3,91	55	3,17	1	2,510	3	2,164	4	1,934	3
7,28	30	3,89	60	3,10	10	2,457	2	2,156	3	1,914	2
5,68	2	3,83	20	3,06	3	2,444	3	2,145	2	1,892	3
5,58	3	3,78	40	3,02	15	2,427	3	2,138	3	1,889	3
5,09	1	3,70	65	2,984	4	2,424	8	2,130	8	1,879	1
4,85	6	3,68	40	2,961	1	2,414	8	2,124	6	1,862	3
4,64	100	3,64	30	2,915	1	2,388	2	2,106	6	1,856	2
4,58	40	3,58	55	2,859	2	2,372	11	2,092	1	1,841	2
4,49	5	3,46	35	2,832	8	2,350	1	2,076	9	1,823	4
4,36	5	3,41	4	2,818	8	2,319	3	2,068	7	1,813	6
4,26	8	3,36	8	2,764	15	2,288	2	2,062	10	1,798	2
4,21	4	3,33	1	2,699	10	2,272	7	2,056	9	1,792	5
4,16	1	3,31	2	2,660	3	2,237	2	2,035	7	1,787	4
4,08	10	3,29	3	2,617	1	2,205	6	2,030	8	1,718	4

Les spectres Debye-Scherrer du composé anhydre et des hydrates $(UO_2)(ReO_4)_2$, $1 H_2O$ et $(UO_2)(ReO_4)_2$, $1,5 H_2O$ sont donnés dans le tableau.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) M. W. Freundlich et Mme M.-R. Lee, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 704.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie minérale,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Réformatsky en série ferrocénique.* Note (*) de M. **Alain Dormond**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de Réformatsky appliquée à la ferrocéno-2.3 cycloheptène-2 one-1 et au ferrocénoylbutyrate d'éthyle conduit après déshydratation, saponification et hydrogénation des esters alcools obtenus à des acides cyclisables respectivement en cétones bi-pontées 6 et 11.

Dans de précédentes publications, nous avons exposé les résultats obtenus en appliquant la réaction de Réformatsky à l'(α-cétotriméthylène)-1.1' ferrocène, à la ferrocéno-2.3 cyclohexène-2 one-1 [1] et aux esters éthyliques des acides ferrocénoylacétique [2] et ferrocénoylpropionique [3] : Les esters alcools obtenus conduisent après déshydratation, saponification, hydrogénation et cyclisation, à des composés cétoniques cyclisés homo-hétéroannulairement qui seront décrits dans un prochain Mémoire [4].

Cette Note étend les transformations précédentes aux homologues supérieurs des deux séries déjà étudiées, au départ des deux précurseurs convenables : la ferrocéno-2.3 cycloheptène-2 one-1 [5] 1 et le ferrocénoylbutyrate d'éthyle [6] 2.

1. La cétone 1 réagit en présence d'un gros excès de zinc et de bromacétate d'éthyle pour donner, avec de faibles rendements, l'ester alcool 3 *a*, isolé après chromatographie sur alumine sous forme d'huile jaune orangé. Après saponification, on accède à l'acide alcool 3 *b* correspondant, cristaux jaunes (éther + hexane), ($C_{17}H_{20}O_3Fe$), F 164°C. On peut admettre vraisemblablement que les composés 3 présentent un OH *endo*. Les deux structures diastéréoisomères conduisent d'ailleurs à une même structure éthylénique 4. Pour atteindre 4 nous avons tout d'abord soumis l'acide alcool 3 *b* à l'action d'un déshydratant. Cet essai n'a pas conduit à l'acide éthylénique attendu, mais à une gomme neutre non identifiable.

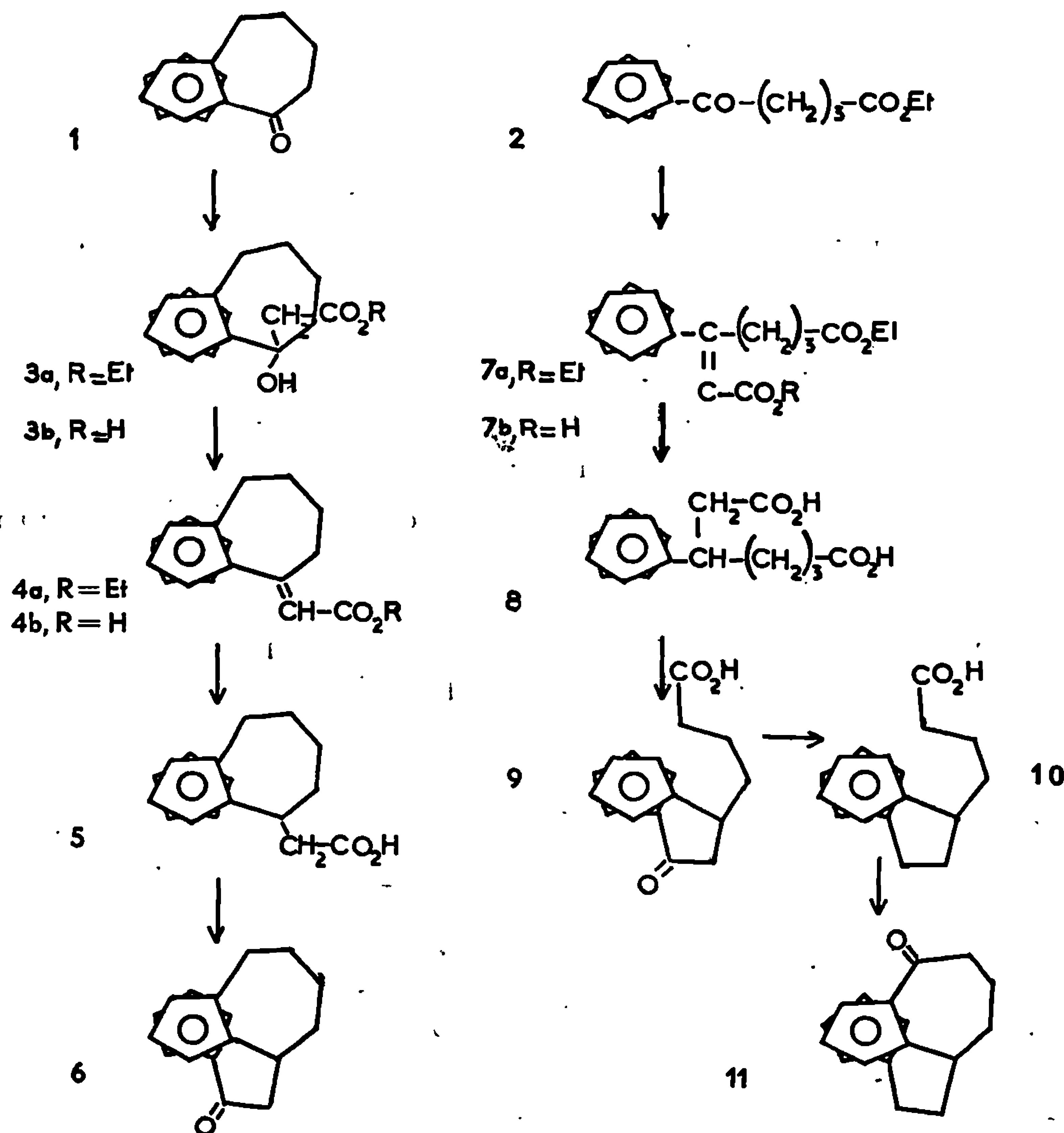
Par contre, la déshydratation de l'ester alcool 3 *b* conduit à l'ester éthylénique 4 *a*, huile orangée qui, après saponification, donne l'acide éthylénique 4 *b* ($C_{17}H_{18}O_2Fe$), huile rouge épaisse incristallisable.

Par hydrogénation, on obtient l'acide saturé 5 ($C_{17}H_{20}O_2Fe$), cristaux jaunes (éther + heptane), F 150°C.

Sous l'action cyclisante de l'anhydride trifluoracétique, on accède finalement au composé cyclisé homo-hétéroannulaire 6 ($C_{17}H_{18}OFe$), cristaux orangés (pentane), F 153°C.

La structure hétéroannulaire proposée pour le cycle cétonique de 6 résulte de l'analyse du spectre infrarouge (absence de bandes à 9 et 10 μ).

L'accès à une telle structure n'est concevable que dans l'hypothèse d'une position *endo* pour le groupe $—CH_2CO_2H$ de 5 car il apparaît invraisemblable d'imaginer une inversion de configuration au cours de la cyclisation.



2. L'accès à la cétone 11, isomère de 6, utilise une filiation voisine de la précédente au départ du précurseur 2; toutefois, nous n'avons pas réussi à isoler l'ester alcool normalement attendu dans la synthèse de Réformatsky. On accède directement, après traitement habituel au diester éthylénique 7 *a*. Cet ester, isolé sous forme d'une huile rouge est saponifié en diacide éthylénique 7 *b* ($C_{17}H_{18}O_4Fe$), cristaux grenat (éther), F 165°C (probablement *trans*). L'hydrogénation de 7 *b* conduit à l'acide saturé 8 ($C_{17}H_{20}O_4Fe$), cristaux jaunes (éther + hexane), F 126°C.

La cyclisation de 8 conduit exclusivement à une structure cétonique hétéropontée (absence de bandes infrarouges à 9 et 10 μ) 9 ($C_{17}H_{18}O_3Fe$), cristaux jaune orangé (éther + heptane), F 157°C.

La stéréospécificité observée au cours de cette réaction peut être interprétée à partir de diverses hypothèses. Parmi celles-ci, on pourrait être tenté de retenir une interprétation d'origine statistique. En effet, si l'on admet une réactivité analogue du carbonyle de $—CH_2CO_2H$ vis-à-vis d'une cyclisation hétéro et du carbonyle de $—(CH_2)_3CO_2H$ vis-à-vis d'une cyclisation homo, on remarque immédiatement que la cyclisation hétéro peut porter sur cinq sommets (compte tenu de la libre rotation) et que la cyclisation homo ne peut porter que sur deux sommets (dont l'un est d'ailleurs nettement défavorisé par la position *endo* du groupe $—CH_2CO_2H$). Mais un tel raisonnement ne peut être admis *a priori* car il ignore l'influence certainement complexe de la topologie dynamique d'une structure sur la cinétique qui lui est liée et, à notre connaissance, aucune étude cinétique n'a encore été entreprise dans ce domaine.

La réduction selon Clemmensen de 9 donne l'acide 10 ($C_{17}H_{20}O_2Fe$), cristaux jaunes (éther + heptane), F 117°C. Cet acide peut être finalement cyclisé en cétone 11 ($C_{17}H_{18}OFe$), cristaux jaunes (hexane), F 78°C.

Cette dernière cyclisation est d'ailleurs obtenue dans des conditions analogues à celles du passage 8 → 9. Cette constatation suggère que la cyclisation homo du reste $—(CH_2)_3CO_2H$ de 9 est nettement inhibée par la présence du groupe carbonyle branché en hétéro. Il apparaît donc que l'effet inhibiteur de ce groupe se transmet par l'intermédiaire de l'atome métallique.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) A. Dormond, J. P. Ravoux et J. Decombe, *Bull. Soc.*, 3, 1966, p. 1152.
(2) A. Dormond et J. Decombe, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 693.
(3) A. Dormond et J. Decombe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 940.
(4) A. Dormond et J. Decombe, *Bull. Soc.* (à paraître).
(5) K. L. Rinehart Jr et R. J. Curby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3290.
(6) K. L. Rinehart Jr, R. J. Curby et P. E. Sokol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3420.

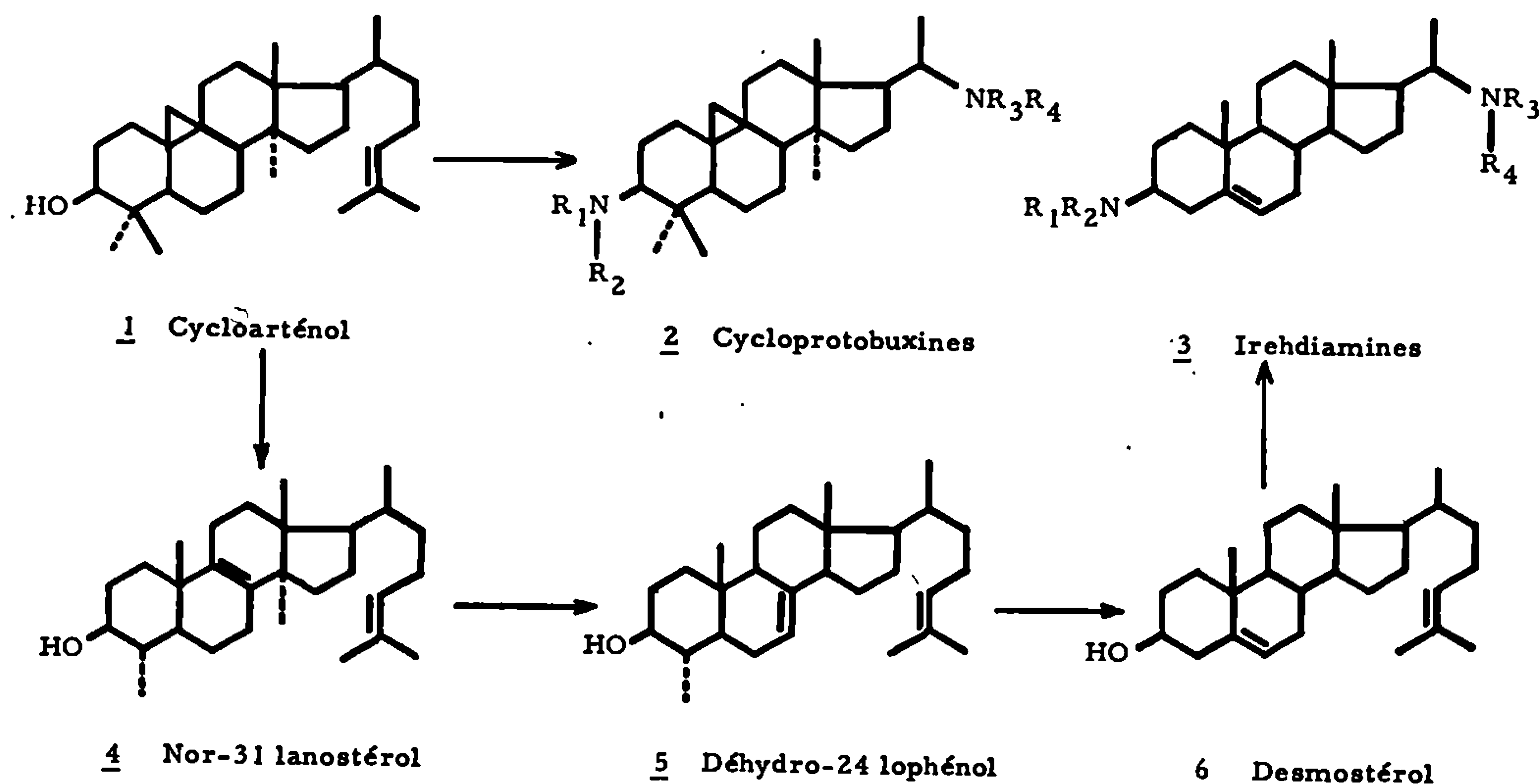
(*Laboratoire de Chimie appliquée,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques XCIV* ([1]) : *Stéroïdes et alcaloïdes des graines de* Funtumia elastica (*Preuss*) *Stapf et de* Funtumia latifolia *Stapf : cycloarténol, nor-*31 *lanostérol, déhydro-*24 *lophénol, desmostérol et irehdiamines.* Note (*) de MM. **Georges Charles**, **Thomas Njimi**, **Guy Ourisson**, **Jean-Daniel Ehrhardt**, Mme **Christiane Conreur**, MM. **André Cavé** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'analyse de l'insaponifiable des graines de *Funtumia* permet de caractériser le cycloarténol, le nor-31 lanostérol, le déhydro-24 lophénol et le desmostérol. Cette remarquable séquence de stéroïdes comportant une chaîne latérale à terminaison isopropylidénique conduit à suggérer que cette insaturation et en particulier dans le desmostérol, joue un rôle dans la biosynthèse des dérivés du prégnane tels que les irehdiamines.

De nombreux alcaloïdes dérivés du prégnane ont été isolés au cours des dernières années dans des plantes appartenant aux familles des Apocynacées et des Buxacées [(2), (3), (4)]. L'origine de ceux-ci apparaît comme liée à la biosynthèse, dans les plantes, des stéroïdes dérivés du prégnane, prégnénolone en particulier, en ce qui concerne les alcaloïdes des Apocynacées et de différentes Buxacées (*Sarcococca*, *Pachysandra*) ou du triméthyl-4,4′, 14 α prégnane-5 α, dans le cas des alcaloïdes des *Buxus*.

La mise en évidence de la progestérone et de la prégnénolone dans les feuilles de l'*Holarrhena floribunda* (5) a conduit Bennett et Heftmann [(6), (7), (8)] à étudier le rôle joué par ces stéroïdes dans la biosynthèse de l'holaphyllamine et de l'holaphylline (amino-3 β et méthylamino-3 β prégnène-5 one-20). Il a été montré que l'administration de cholestérol ou de prégnénolone, mais non de progestérone, aux feuilles



de *H. floribunda* conduit aux deux alcaloïdes. Il semble bien que, dans les plantes, le cycloarténol, 1, joue, dans la biosynthèse des stéroïdes, un rôle équivalent à celui du lanostérol dans les tissus animaux [(9), (10)]. C'est ainsi qu'il apparaît logique de faire dériver, directement du cycloarténol, 1, les alcaloïdes des *Buxus*, dont le prototype est représenté par les cycloprotobuxines, 2 (11).

TABLEAU.

	Formule brute.	F (°C).	$[\alpha]_D$ (°).	Masse.	R. M. N.
Cycloarténol, 1...	$C_{30}H_{50}O$	92	+48	426, 411 408, 393 365, 339 286	2 *s* 0,81, 0,90 : Me 18, 14; *s* 0,97 : 2 Me 31, 30; *d* 0,86 : Me 21; 2 *s* dédoub. 1,61, 1,69 : Me 26, 27; syst. entre 0,20 et 0,80 (2 H) cyclopropane; *m* 3,28 : H 3α; *m* 5,10 : H 24
Nor-31 lanostérol, 4......	$C_{29}H_{48}O$	110	+60	412, 397 285, 245	3 *s* 0,71, 0,89, 0,97 : Me 14, 18, 19; 2 *d* 1,03, 0,89 : Me 21 et 30; 2 *s* dédoub. 1,61, 1,69 : Me 26 et 27; *m* 3,10 : H 3α; *m* 5,10 : H 24
Acétate de 4....	$C_{31}H_{50}O_2$	108	–	454, 439 394, 379 287, 227	3 *s* 0,70, 0,90, 1 : Me 14, 18, 19; 2 *d* 0,88, 0,95 : Me 21, 30; 2 *s* dédoub. 1,62, 1,70 : Me 26 et 27; 1 *s* 2,06 : Ac-O-3β; *m* 4,35 : H 3α; *m* 5,10 : H 24
Déhydro-24 lophénol, 5...	$C_{28}H_{46}O$	139	–	398, 383 301, 285	3 *s* 0,52, 0,83, 0,98 : Me 14, 18, 19; 2 *d* 0,88, 0,98 : Me 21 et 30; 2 *s* dédoub. 1,61, 1,69 : Me 26 et 27; *m* 3,10 : H 3α; *m* 5,10 : 2 H 7 et 24
Desmostérol, 6...	$C_{27}H_{44}O$	121,5	—41	384, 369 350, 314 300, 275	2 *s* 0,69, 1,02 : Me 18 et 19; *d* 1,03 : Me 21; 2 *s* dédoub. 1,62, 1,68 : Me 26 et 27; *m* 3,50, H 3α; *m* 5,10 : H 24; *m* 5,36, H 6
Acétate de 6....	$C_{29}H_{46}O_2$	90	–	–	2 *s* 0,69, 1,03 : Me 18, 19; *d* 1,04 : Me 21; *s* 2,03 : Ac-O-3β; 2 *s* dédoub. 1,62, 1,70 : Me 26 et 27; *m* 4,70 : H 3α; *m* 5,10 : H 24; *m* 5,36 : H 6
β-sitostérol......	$C_{29}H_{50}O$	135	—39	–	—

Les points de fusion, pris en tube capillaire, sont corrigés; les spectres de masse ont été mesurés avec un « MS » 9; les spectres de R. M. N. avec un Varian A-60, les produits étant en solution dans le chloroforme deutérié; les déplacements chimiques sont indiqués en parties par million, le tétraméthylsilane étant pris comme zéro de référence; les pouvoirs rotatoires sont mesurés en solution chloroformique.

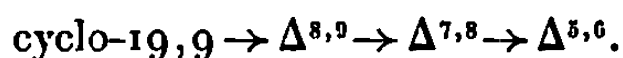
Afin d'aborder une étude du rôle joué par les triterpènes tétracycliques dans la biosynthèse des alcaloïdes stéroïdiques, nous avons choisi les graines de *Funtumia elastica* et *latifolia* qui ont l'avantage de contenir une huile abondante et des alcaloïdes du type des irehdiamines (diamino-3 β, 20 α prégnène-5), 3 ([12]). L'huile donne par kilogramme de graines environ 11 g d'insaponifiable, dont la constitution est la même pour les deux espèces.

Les stéroïdes ont été séparés par chromatographies sur silice, et silice imprégnée de nitrate d'argent, soit sur colonnes, soit sur plaques préparatives. L'identification est faite par CCM sur silice imprégnée de nitrate d'argent, chromatographie en phase vapeur (L. J. Goad, Liverpool), ainsi que, lorsque cela est possible, par les méthodes habituelles de spectrométrie (masse et R. M. N.) et la préparation de dérivés caractéristiques. Les propriétés des stéroïdes identifiés sont indiquées dans le tableau.

La structure du nor-31 lanostérol est confirmée par la préparation d'un dérivé d'oxydation (acétone/sulfochromique), la *nor*-31 *lanosténone*, $C_{29}H_{46}O$, F 75°, *spectre de masse* : $M^+ = 410$, pics à *m/e* 395, 283 et 243, *dichroïsme circulaire* : $\Delta\varepsilon + 0{,}90$ à 290 nm, identique à celui de la méthyl-4 α zymostérone ([10]). Le spectre de masse du O-*acétyl nor*-31 *lanostérol* est identique à celui récemment publié à propos du même produit isolé des feuilles de pomme de terre ([13]).

Le desmostérol n'a été signalé, dans le règne végétal, que dans certaines algues ([14]).

L'insaponifiable des graines de *Funtumia* est caractérisé par une remarquable séquence de stéroïdes comportant une chaîne insaturée, non ramifiée en 24 et à terminaison isopropylidénique, le passage de l'un à l'autre se faisant par une déméthylation et une isomérisation de l'insaturation du squelette :



$$\text{cyclo-19,9} \rightarrow \Delta^{8,9} \rightarrow \Delta^{7,8} \rightarrow \Delta^{5,6}.$$

On peut raisonnablement penser que l'insaturation de la chaîne latérale des stéroïdes joue un rôle dans la coupure entre C_{20} et C_{22}, conduisant aux alcaloïdes dérivés du triméthylprégnane pour le premier terme, le cycloarténol (1 → 2) et aux dérivés du prégnane pour le dernier terme, le desmostérol (6 → 3), particulièrement abondant dans les graines de *Funtumia*. Les produits alcoylés en 24 sont peu abondants.

Il apparaît que les graines des *Funtumia* constituent un matériel idéal pour une étude de la biosynthèse, non seulement des stérols végétaux, mais aussi pour celle des alcaloïdes stéroïdiques, en mettant en œuvre les techniques de marquage qui doivent permettre de suivre l'évolution des stéroïdes mis en évidence.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) F. Frappier, Q. Khuong-Huu et F. X. Jarreau, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) R. Goutarel, *Les alcaloïdes stéroïdiques des Apocynacées*, Hermann, Paris, 1964.

(3) V. Černy et F. Šorm, *Steroid Alkaloids : Alkaloids of Apocynaceæ and Buxaceæ*, in the *Alkaloids*, IX, R. H. F. Manske, éd., Academic Press, New-York, 1967.
(4) R. Tschesche, *Progr. Chem. Org. Nat. Prod.*, 24, 1966, p. 99.
(5) M. Lebœuf, A. Cave et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3401.
(6) R. D. Bennett et E. Heftmann, *Archiv Biochem. Biophys.*, 112, 1965, p. 616.
(7) R. D. Bennett et E. Heftmann, *Phytochem.*, 4, 1965, p. 873.
(8) R. D. Bennett et E. Heftmann, *Phytochem.*, 5, 1966, p. 747.
(9) P. Benveniste, L. Hirth et G. Ourisson, *Phytochem.*, 5, 1966, p. 45; J. D. Ehrhardt, L. Hirth et G. Ourisson, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5931 et *Phytochem.*, 6, 1967, p. 815; L. J. Goad et T. W. Goodwin, *Biochem. J.*, 99, 1966, p. 735.
(10) G. Ponsinet et G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3682.
(11) T. Reichstein, *Naturwiss.*, 54, 1967, p. 53.
(12) J. H. Hentchoya, Recherches en cours.
(13) H. H. Rees, L. J. Goad et T. W. Goodwin, *Phytochem.*, 7, 1968, p. 1875.
(14) G. F. Gibbons, L. J. Goad et T. W. Goodwin, *Phytochem.*, 6, 1967, p. 677.

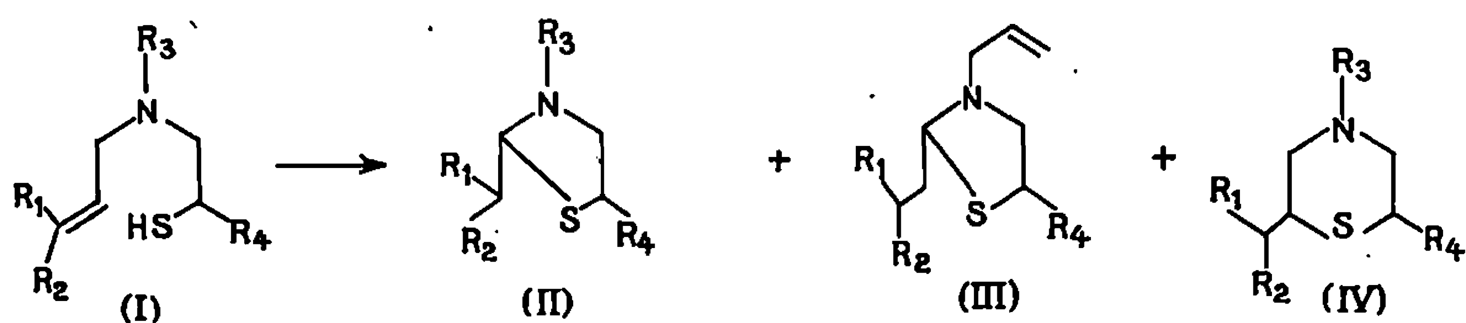
(G. C. et T. N. : *Université Fédérale du Cameroun, Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Yaoundé*, B. P. n° 812, *Cameroun;*
G. O. et J. D. E. : *Institut de Chimie, Esplanade, 67-Strasbourg, Bas-Rhin;*
Mme C. C., A. C. et R. G. : *Centre National de la Recherche Scientifique, Groupe des Laboratoires de Gif-sur-Yvette, Institut de Chimie des Substances naturelles,* 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention de thiazolidines par irradiation ultraviolette d'amino-2 éthane thiols.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Surzur**, et **Michel-Pierre Crozet**, présentée par M. Henri Normant.

Le comportement de plusieurs N-allyl amino-2 éthane thiols a été étudié dans des conditions où les thiols éthyléniques subissent une réaction d'addition radicalaire intramoléculaire. La présence de l'atome d'azote modifie considérablement le cours de la réaction en conduisant à des thiazolidines avec d'excellents rendements. Cette étude a été étendue aux amino-thiols saturés qui conduisent encore à des thiazolidines mais par un processus différent.

L'étude de la taille des cycles formés lors de réactions d'addition radicalaire intramoléculaire fait l'objet de nombreuses études en série carbonée [1]. En série hétérocyclique nous avons montré [2] que les mercaptans éthyléniques pouvaient conduire avec de bons rendements aux hétérocycles sulfurés correspondants par addition radicalaire intramoléculaire. Comme en série carbonée la taille des hétérocycles obtenus dépendait des conditions d'initiation.

En essayant d'étendre cette étude aux composés du type N-allyl amino-2 éthane thiol (I) nous avons constaté que par irradiation ultraviolette, ils n'évoluaient pas de façon prépondérante vers les hétérocycles (IV) attendus mais conduisaient aux thiazolidines (II) et (III).



Les amino-éthane thiols de départ (I) ont été préparés par réaction entre le sulfure d'éthylène ou de propylène et les amines primaires ou secondaires [3]. La réaction de cyclisation est effectuée en additionnant une solution de 20 à 50 g de (I) dans 400 ml de cyclohexane pendant 5 à 8 h dans 1,5 l de cyclohexane maintenu à l'ébullition et irradié par une lampe plongeante haute pression « Hanau » Q-81, sous atmosphère d'azote. L'irradiation dans le cyclohexane à ébullition est poursuivie jusqu'à disparition complète de l'amino-thiol de départ (I) suivie par chromatographie en phase gazeuse (de 100 à 300 h). Le mélange réactionnel est ensuite distillé et sa composition déterminée par chromatographie de partage gaz liquide. Les produits ont été purifiés par chromatographie en phase gazeuse préparative et leur structure déterminée par analyse spectrale (infrarouge, R. M. N., masse). Dans certains cas leurs propriétés

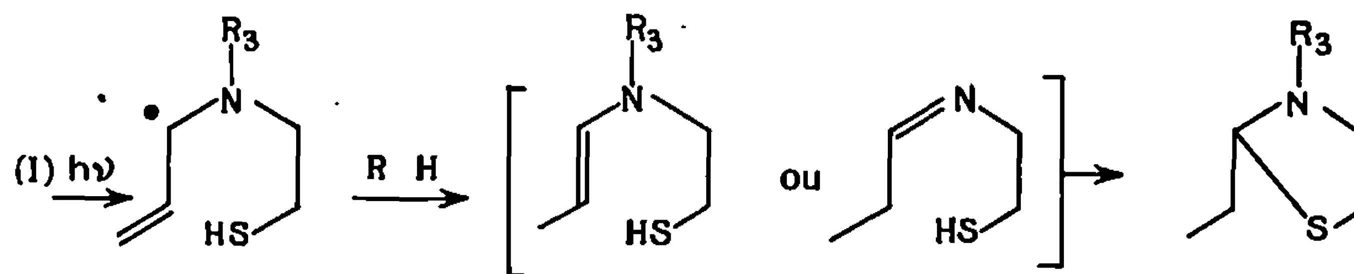
ont été comparées à celles d'échantillons authentiques préparés par d'autres méthodes ([4]).

Les rendements obtenus en (II), (III) et (IV), calculés sur l'amino-thiol (I) sont reportés dans le tableau suivant :

I.	R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	(II).	(III).	(IV).
(*a*).........	H	H	H	H	62 %	22 %	0 %
(*b*).........	H	H	H	Me	71	10	0
(*c*).........	H	H	Bu	H	70	0	Traces
(*d*).........	H	Me	Bu	H	(*)	0	(*)
(*e*).........	Me	Me	Bu	H	Traces	0	15 %

(*) Rendement global de 52 % en (II-*d*) et (IV-*d*) non séparables.

Dans le cas où la double liaison n'est pas substituée, ($R_1 = R_2 = H$) la réaction suit donc un cours entièrement différent de celui observé avec les composés ne contenant pas le groupement amino ([2]). Il est probable que dans ce cas la première étape de la réaction soit l'arrachement en α de l'atome d'azote [([5]), ([6])] d'un atome d'hydrogène allylique suivie par la migration de la double liaison conduisant à une énamine ou une imine intermédiaire (dans le cas ou $R_3 = H$) se cyclisant en thiazolidine (II).



Toujours dans le cas où $R_3 = H$, une deuxième molécule d'amino-thiol de départ pourrait intervenir à un des stades de ce processus pour conduire à une certaine quantité de N-allyl-thiazolidine (III-*a*) et (III-*b*).

Par contre lorsque la double liaison est monosubstituée en position terminale (I-*d*) on observe également une réaction d'addition intramoléculaire conduisant aux tétrahydro-thiazines-1.4 (IV-*d*) et lorsque la double liaison est disubstituée cette dernière réaction conduisant à (IV-*e*) devient prépondérante.

L'hypothèse selon laquelle les thiazolidines (II) sont formées par arrachement dans une première étape d'un atome d'hydrogène sous l'influence du rayonnement ultraviolet pour conduire à un radical allylique portant en α un atome d'azote semble être confirmée par plusieurs observations :

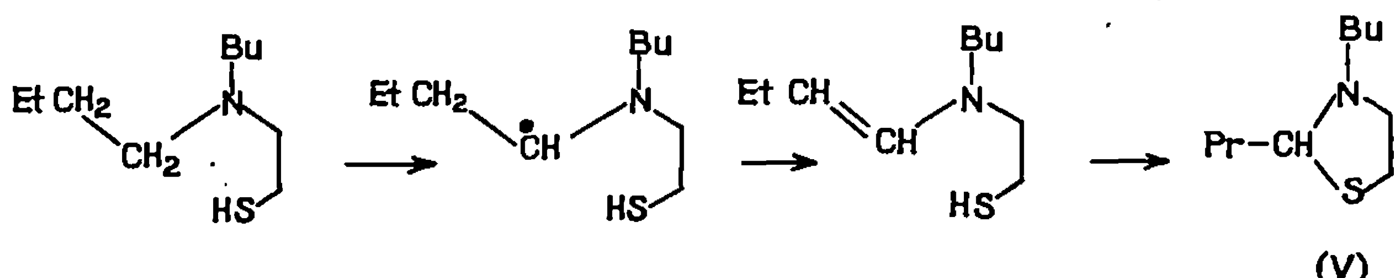
1° L'amino-thiol (I-*a*) ne subit aucune réaction s'il est simplement chauffé à l'ébullition du cyclohexane pendant 240 h sans irradiation.

2° L'amino-thiol (I-*a*) sous forme de chlorhydrate soumis à l'irradiation ultraviolette en solution aqueuse, conduit, à l'exclusion complète

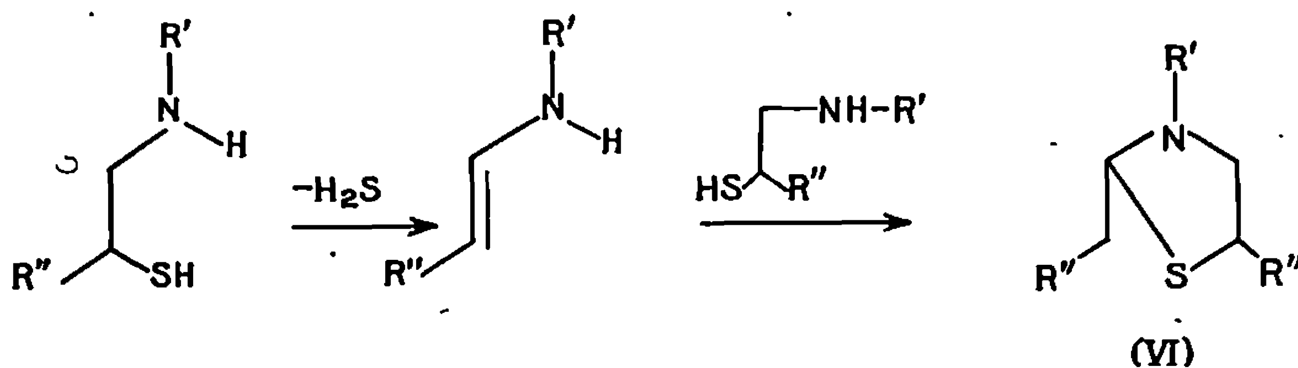
de toute thiazolidine, à la formation de la méthyl-2 tétrahydro-thiazine-1.4 (IV-*a*) et à une faible quantité d'hexahydro-thiazépine-1.4. Le fait qu'on observe dans ce cas uniquement la réaction d'addition radicalaire intramoléculaire est en accord avec la forte diminution de la réactivité de l'hydrogène en α lorsque le doublet de l'azote n'est plus disponible ([7]).

Afin de vérifier si la présence de la double liaison était nécessaire pour observer la réaction de cyclisation en thiazolidine, nous avons soumis un certain nombre d'amino-thiols saturés aux conditions précédentes d'irradiation dans le cyclohexane à l'ébullition. En fait, nous avons encore observé la formation de thiazolidines, mais faisant intervenir des processus réactionnels probablement différents de ceux examinés précédemment, et différents entre eux suivant que le groupement amino est secondaire ou tertiaire.

C'est ainsi que le N,N-dibutyl-amino-2 éthane-thiol conduit à la propyl-2 butyl-3 thiazolidine (V) avec un rendement de 10 % après 312 h d'irradiation suivant le schéma possible suivant :



Par contre si le groupement amino est secondaire on obtient le thiazolidine du type (VI) avec un bon rendement et dont la formation peut être dûe à un processus, faisant intervenir la formation d'une énamine (ou d'une imine) qui réagirait avec une molécule d'amino-éthane-thiol de départ par addition du groupement thiol sur la double liaison et élimination d'un groupement NH—R′ suivant un processus qui pourrait être analogue à celui de la formation des N-allyl thiazolidines (III).



Les rendements en thiazolidines (VI) sont respectivement de 52 % (R′=Bu, R″=H) et 55 % (R′=Bu, R″=Me).

En raison de l'intérêt présenté aussi bien par les amino-thiols que par les thiazolidines, nous poursuivons nos études en vue d'examiner la géné-

ralité de ces réactions et de préciser la nature des différents processus intervenant.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) M. JULIA et M. MAUMY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 434.

(2) J.-M. SURZUR, M.-P. CROZET et C. DUPUY, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 610.

(3) R. J. WINEMAN, M. H. GOLLIS, J.-C. JAMES et A. M. POMPONI, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4222.

(4) J.-L. Larice a bien voulu mettre à notre disposition de nombreuses thiazolidines.

(5) W. M. URRY et O. O. JUVELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3325.

(6) E. S. HUYSER et R. M. KELLOGG, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3366 et réf. citées.

(7) S. D. TURK, R. P. LOUTMAN, R. L. CORB et C. R. BRESSON, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2846.

(Département de Chimie organique,
Laboratoire
associé au C. N. R. S., n° 126,
Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes σ-propargyliques du molybdène, du tungstène et du manganèse. Insertion de l'anhydride sulfureux.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Roustan** et **Claude Charrier**, présentée par M. Henri Normant.

Les complexes σ-propargyliques du molybdène, du tungstène et du manganèse sont obtenus à partir des bromures propargyliques ω-substitués et de l'anion complexe correspondant.

L'insertion de SO_2 dans la molécule fournit un complexe allénique résultant d'un retournement total de la chaîne insaturée. La forme la plus probable d'insertion de SO_2 paraît être M—OS(O)—C$\overset{|}{\text{C}}$=.

Des complexes propargyliques et alléniques du fer ([1]) et allénique du cobalt ([2]) ont été décrits récemment.

Les composés propargyliques (III) du molybdène, du tungstène et du manganèse, présentant une stabilité thermique suffisante ont été préparés. Ils sont obtenus selon des conditions opératoires précédemment décrites ([1])

Tableau I

$(\pi C_5H_5)_y M(CO)_x R$.

M.	x.	y.	R.	R. M. N. ([b]), ([e]).	I. R. ([a]).	F (°C).
Mo...	3	1	$CH_2C\equiv CCH_3$	$\delta_{CH_2} = \delta_{CH_3} = 1{,}79$, $J_{HH} = 0$	–	90
			$CH_2C\equiv CC_6H_5$	$\delta_{CH_2} = 2$	2190	79
			$CH_2C\equiv CH$ ([d])	–	2080	–
W....	3	1	$CH_2C\equiv CCH_3$	δ_{CH_3} et $\delta_{CH_2} = 1{,}9 — 1{,}7$ ([c])	–	120
			$CH_2C\equiv CC_6H_5$	$\delta_{CH_2} = 2{,}18$	2190	90
Mn...	5	0	$CH_2C\equiv CCH_3$	$\delta_{CH_3} = 1{,}3$, $\delta_{CH_2} = 1{,}73$, $J_{HH} = 2{,}8$	–	20–25
			$CH_2C\equiv CC_6H_5$	$\delta_{CH_2} = 1{,}58$	2190	75

([a]) « Perkin-Elmer » 457, ν(C≡C) faible, ν(C≡O) forts, le nombre de bandes est en accord avec la symétrie locale attendue (C_{3v} et C_{4v}) pour les deux types de complexes.

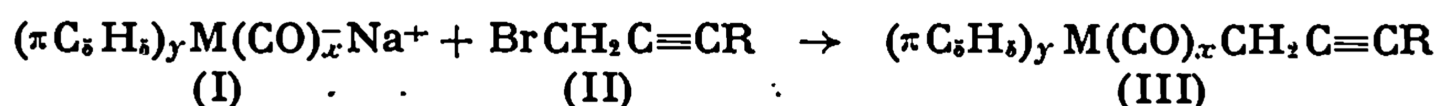
([b]) « Varian » A 60, TMS Réf. interne, solvant CS_2, $\delta . 10^{-6}$ et J en hertz.

([c]) Doublet triplet non séparés.

([d]) Composé instable à partir de 0°C, caractérisé en solution THF [ν(C≡O) = 2 020 et 1930 cm^{-1} (large)] et par son produit d'insertion avec SO_2.

([e]) Résonance des protons de (πC_5H_5) singulet, entre 5,3 et 5,5.10^{-6}.

par réaction de l'anion métallique (I) sur un halogénure propargylique (II) (tableau I).



$$\underset{\text{(I)}}{(\pi C_5H_5)_y M(CO)_x^- Na^+} + \underset{\text{(II)}}{BrCH_2C\equiv CR} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{(\pi C_5H_5)_y M(CO)_x CH_2C\equiv CR}$$

Les rendements varient entre 40 et 70 %.

L'examen des résultats acquis dans ce domaine montre qu'à partir d'halogénures de propargyle (II) ω-substitués [(II), R≠H], le complexe (III) [M = Fe (1), Mo, W, Mn] présente une chaîne propargylique.

Par contre, avec les halogénures (II) acétyléniques vrais (R = H), on isole l'isomère σ-allénique, dans le cas où : M = Fe (1), Co (2), et l'isomère σ-propargylique pour M = Mn (3), Mo et W (5).

L'interprétation de ces résultats est en cours d'étude.

TABLEAU II

$$(\pi C_5H_5)\,M(CO)_x\text{—O—S(O)—C(R)=C=C}\begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix}$$

M.	R.	R. M. N. (a), (c). δ.10⁻⁶.	J (Hz).	I. R. (b). ν(SO₂) (cm⁻¹).	$F_{déc}$ (°C).
Fe (x = 2) ...	$CH_{3(X)}$	$\delta_A = 4,95$; $\delta_B = 5,35$; $\delta_X = 2,2$	$J_{AB} = 14$; $J_{AX} = J_{BX} = 2,1$	1100–900	160
	C_6H_5	$\delta_A = 5,2$; $\delta_B = 5,65$	$J_{AB} = 15$	1105–900	145
Mo (x = 3)...	$H_{(X)}$	$\delta_A = 5,04$; $\delta_B = 5,5$; $\delta_X = 6,38$	$J_{AB} = 15$; $J_{AX} = J_{BX} = 2$	1110–910	135
	$CH_{3(X)}$	$\delta_A = 4,95$; $\delta_B = 5,4$; $\delta_X = 2,04$	$J_{AB} = 14$; $J_{AX} = J_{BX} = 1,8$	1110–900	170
	C_6H_5	$\delta_A = 5,2$; $\delta_B = 5,7$	$J_{AB} = 15$	1115–890	150

(a) « Varian » A 60. Solvant $CDCl_3$. TMS Réf. interne.

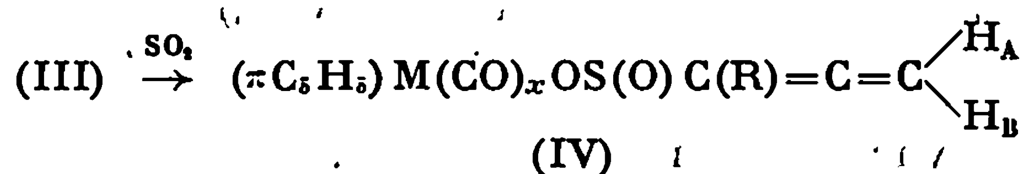
(b) « Perkin-Elmer » 457. Solide en KBr; ν(C≡O) forts; le nombre de bandes est en accord avec la symétrie locale attendue (C_{2v} et C_{4v}) pour les deux types de complexes; ν(C≡C) absente de tous les spectres.

(c) Résonance des protons de (πC_5H_5) singulet entre 5 et 5,6.10⁻⁶.

L'insertion de l'anhydride sulfureux dans les liaisons métal-carbone soulève depuis quelque temps un intérêt croissant. En particulier, elle a fait l'objet de travaux sur un composé σ-propargylique du manganèse (3) et de composés propargyliques et alléniques de l'étain (4).

Avec les complexes (III), la réaction peut être effectuée dans SO_2 liquide au reflux; elle est totale en quelques heures.

Dans tous les cas, on observe la formation du composé allénique (IV) avec retournement total de la chaîne insaturée (tableau II).



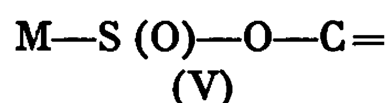
$$\text{(III)} \xrightarrow{SO_2} (\pi C_5H_5)\,M(CO)_x OS(O)\,C(R)\text{=C=C}\begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} \quad \text{(IV)}$$

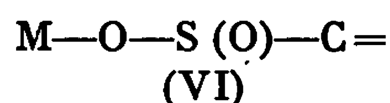
Les deux protons alléniques terminaux H_A et H_B sont inéquivalents, ce qui paraît impliquer l'existence d'un centre asymétrique sur l'atome de soufre. La constante de couplage J_{AB} de l'ordre de 14 à 15 Hz paraît anormalement élevée, si on la compare à des systèmes vinyliques [11] ou à des systèmes alléniques analogues [10].

D'autre part, dans les composés (IV) pour lesquels $R = H (H_x)$ et $M = Mo$, W [5], Mn [3], la constante de couplage $J_{AX} = J_{BX}$ observée de l'ordre de 2 Hz paraît anormalement faible pour un système allénique [12]; alors que pour les composés isologues de l'étain, elle reste normale [4].

La forme sous laquelle s'introduit le groupe SO_2 est identique pour tous les composés (IV), on retrouve toujours les vibrations des dérivés sulfiniques $\nu(S{=}O)$ entre 1100 et 1115 cm^{-1} [[6], [7]] et $\nu(S{-}O)$ entre 890 et 900 cm^{-1} [7].

Compte tenu de l'inéquivalence des protons H_A et H_B, deux structures (V) et (VI) peuvent être envisagées :


M—S (O)—O—C=
(V)


M—O—S (O)—C=
(VI)

Bien que la forme (V) ait été proposée pour un dérivé du manganèse du type (IV) [3], la structure (VI) paraît la plus probable.

L'insertion de SO_2 a pour effet de remonter les fréquences de vibration $\nu(C{\equiv}O)$. Les résultats numériques ci-dessous, relatifs aux vibrations $\nu(C{\equiv}O)$ entre le dérivé propargylique ω-phénylé du fer et son produit d'insertion montre l'accroissement $\Delta\nu$ observé.

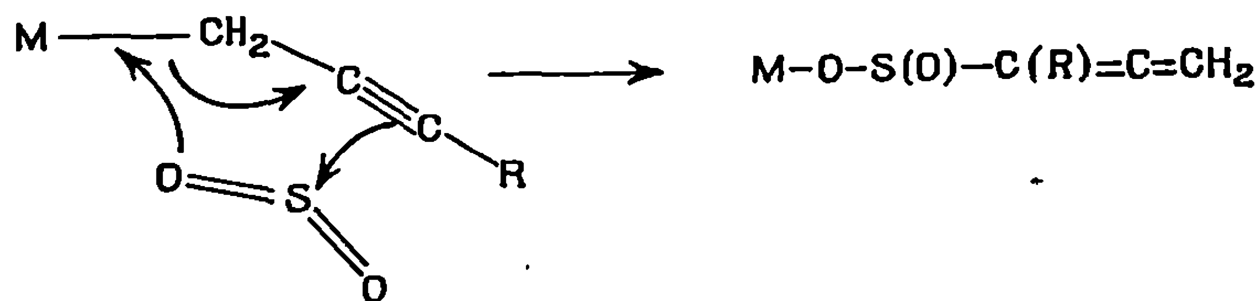
$(\pi C_5H_5) Fe(CO)_2—CH_2—C{\equiv}C—C_6H_5$ (*)	1960 cm^{-1}	2 016 cm^{-1}
	($\Delta\nu$ = 21 cm^{-1})	($\Delta\nu$ = 16 cm^{-1})
$(\pi C_5H_5) Fe(CO)_2—O—S(O)—C(C_6H_5){=}C{=}CH_2$ (*)	1981 cm^{-1}	2 032 cm^{-1}
$(\pi C_5H_5) Fe(CO)_2—CH_3$ [8]	1955 cm^{-1}	2 010 cm^{-1}
	($\Delta\nu$ = 30 cm^{-1})	($\Delta\nu$ = 22 cm^{-1})
$(\pi C_5H_5) Fe(CO)_2—S—CH_3$ [9]	1985 cm^{-1}	2 032 cm^{-1}

(*) « Perkin-Elmer » 225; Solvant $HCCl_3$.

Cet accroissement est un peu moins important que lorsque l'on remplace une liaison fer-carbone par une liaison fer-soufre.

Il paraît logique d'admettre que dans l'hypothèse de la structure (V) la liaison $d_\pi — d_\pi$ entre le métal et l'atome de soufre que l'on peut raisonnablement envisager (plus importante que dans une structure M—S—R) devrait conduire à un $\Delta\nu$ plus important que celui observé. Celui-ci peut s'interpréter comme étant dû au remplacement d'une liaison métal-carbone par une liaison métal-oxygène.

Cette conception se trouve en accord avec un mécanisme antérieurement proposé pour les dérivés propargyliques de l'étain ([4]), consistant en un transfert à six centres favorisés par la géométrie du groupe propargylique.



(*) Séance du 28 mai 1969.

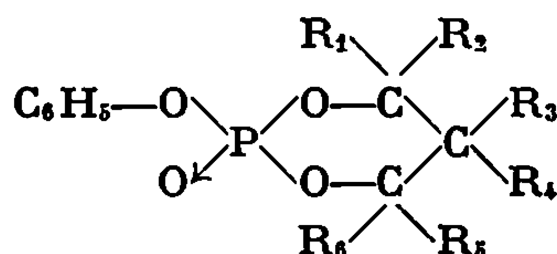
(1) J. L. Roustan et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 734.
(2) M. D. Johnson et C. Mayle, *Chem. Comm.*, 1969, p. 192.
(3) J. E. Thomasson et A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2709.
(4) W. Kitching, C. W. Fong et A. J. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, (3), 1969, p. 767.
(5) Résultats non publiés.
(6) J. Dubac et P. Mazerolle, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 411.
(7) Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden Day Jne and Nankodo Company Limited, Tokyo, 1962.
(8) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1956, p. 104.
(9) R. B. King et M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 482.
(10) G. Pourcelot, Résultats non publiés.
(11) Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Academic Press, 1967, p. 187.
(12) G. Pourcelot et M. P. Simonnin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1279.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude structurale et conformationnelle de quelques oxo-2 phénoxy-2 dioxaphosphorinanes-1.3.2.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Majoral** et **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

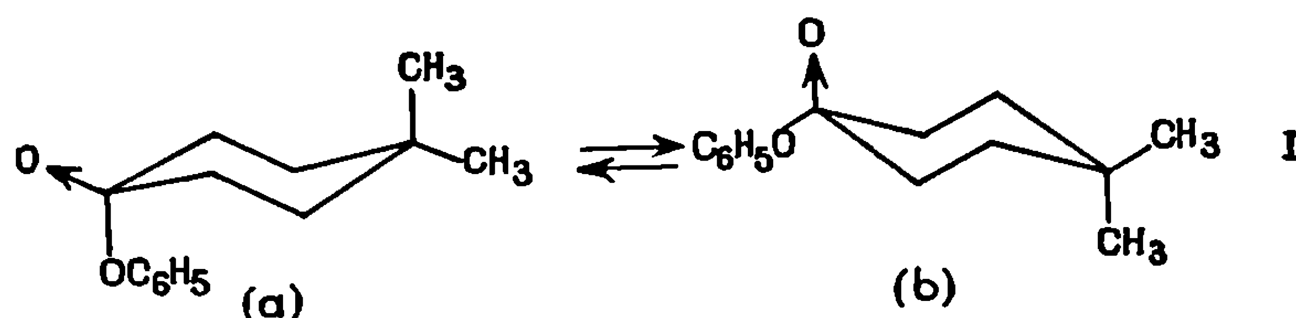
Une étude de quelques oxo-2 phénoxy-2 dioxaphosphorinanes-1.3.2 par résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{31}P) et par spectrographie infrarouge a été réalisée. Les résultats sont présentés. Des conformations sont proposées pour un certain nombre de composés.

Nous avions déjà préparé quelques oxo-2 phénoxy-2 dioxaphosphorinanes-1.3.2 (I à IV) [1]. Nous en avons synthétisé cinq autres (V à IX). Les résultats analytiques sont satisfaisants.



Esters.	R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	R_5.	R_6.
(I)..........	H	H	CH_3	CH_3	H	H
(II).........	CH_3	H	H	H	H	H
(III).........	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H
(IV).........	$CH(CH_3)_2$	H	CH_3	CH_3	H	H
(V)..........	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	CH_3
(VI).........	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	H
(VII)........	CH_3	H	CH_3	H	CH_3	H
(VIII).......	H	H	C_3H_7	CH_3	H	H
(IX).........	H	H	C_6H_5	C_6H_5	H	H

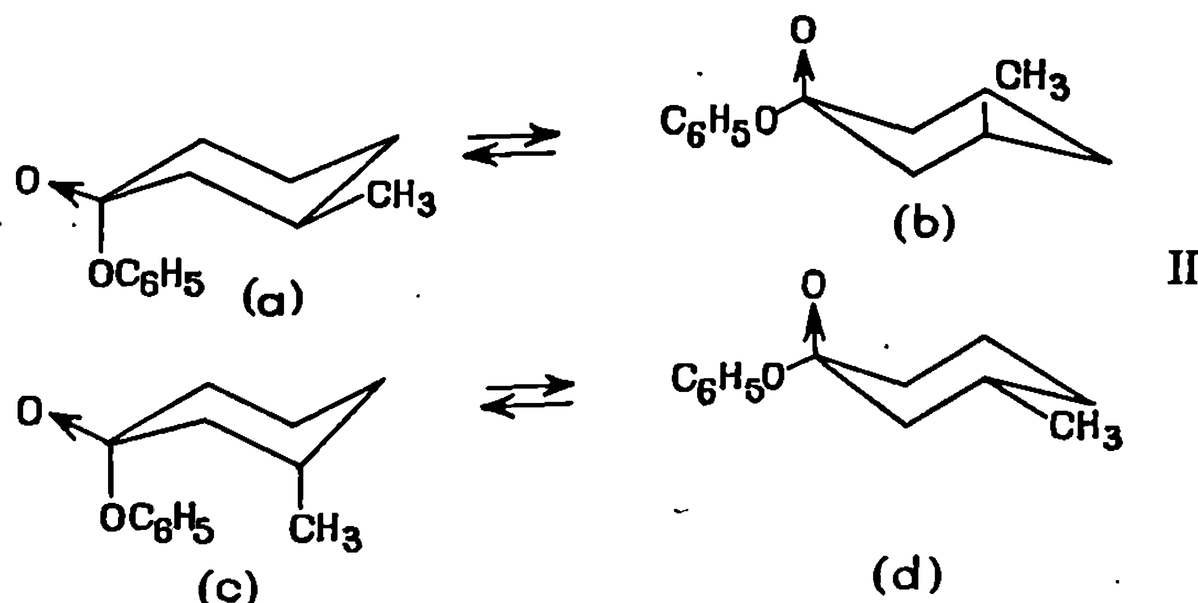
Pour l'ester (I), il est fort possible que l'équilibre soit totalement déplacé vers la forme (1 *a*) : en effet, on observe en infrarouge une bande de vibration $\nu_{P \to O}$ unique et en résonance magnétique de ^{31}P un signal



unique. Ce résultat est en accord avec les travaux de Geise [2] concernant la position axiale du phénoxyle et il est corroboré par une étude de R. M. P. à basse température.

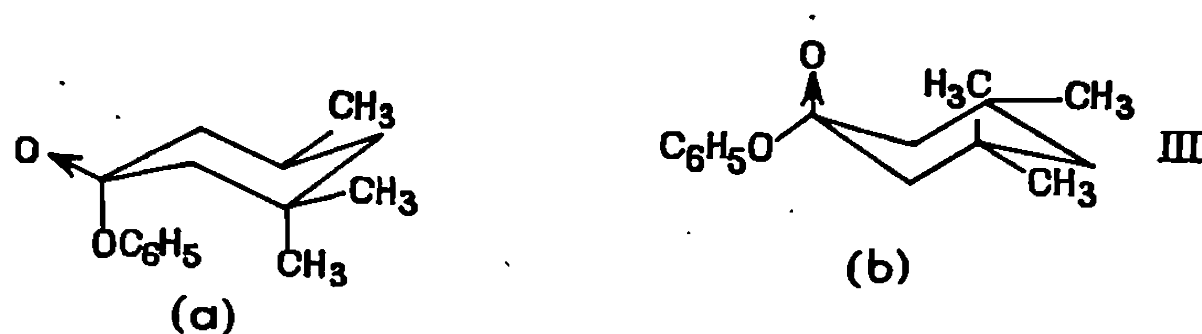
Pour le produit (II) qui est un mélange de deux diastéréoisomères dans le rapport 7/3, le signal du méthyle se présente en R. M. P. sous la forme

de deux quadruplets décalés, chacun des deux quadruplets pouvant être attribué à l'un des deux diastéréoisomères et faisant apparaître les couplages avec le proton en 4 et avec le phosphore. On peut imaginer ici les équilibres :



Dans l'équilibre (II *a*) ⇌ (II *b*), il est vraisemblable que la forme (II *a*), avec le phénoxyle axial et le méthyle équatorial, est largement prépondérante. Effectivement, l'un des deux quadruplets CH_3 met en évidence un couplage $J_{P-O-C-CH_3} = 2,7$ Hz qui correspond bien à un méthyle équatorial. Il est plus difficile de trancher dans le cas du deuxième équilibre : (II *c*) semble défavorisé par l'interaction diaxiale entre le méthyle et le phénoxyle, (II *d*) par la position équatoriale du phénoxyle. En fait, la présence d'un pic unique en résonance magnétique de ^{31}P et celle d'une bande unique $\nu_{P\rightarrow O}$ semblent faire pencher en faveur de II *c*. Par ailleurs, une étude de R. M. P. à basse température montre qu'il n'y a pas d'équilibre conformationnel. Mais il est fort possible que la conformation chaise soit quelque peu déformée par l'interaction entre le méthyle et le phénoxyle, ce qui expliquerait, d'une part l'absence d'un couplage à longue distance entre le méthyle et le proton axial en 5, d'autre part le fait que la valeur du couplage $J_{P-O-C-CH_3} = 1,6$ Hz est ici intermédiaire entre celle qui résulte du couplage d'un méthyle équatorial avec le phosphore (2,7 Hz) et celle qui correspond à un méthyle axial (1 Hz) ([3]).

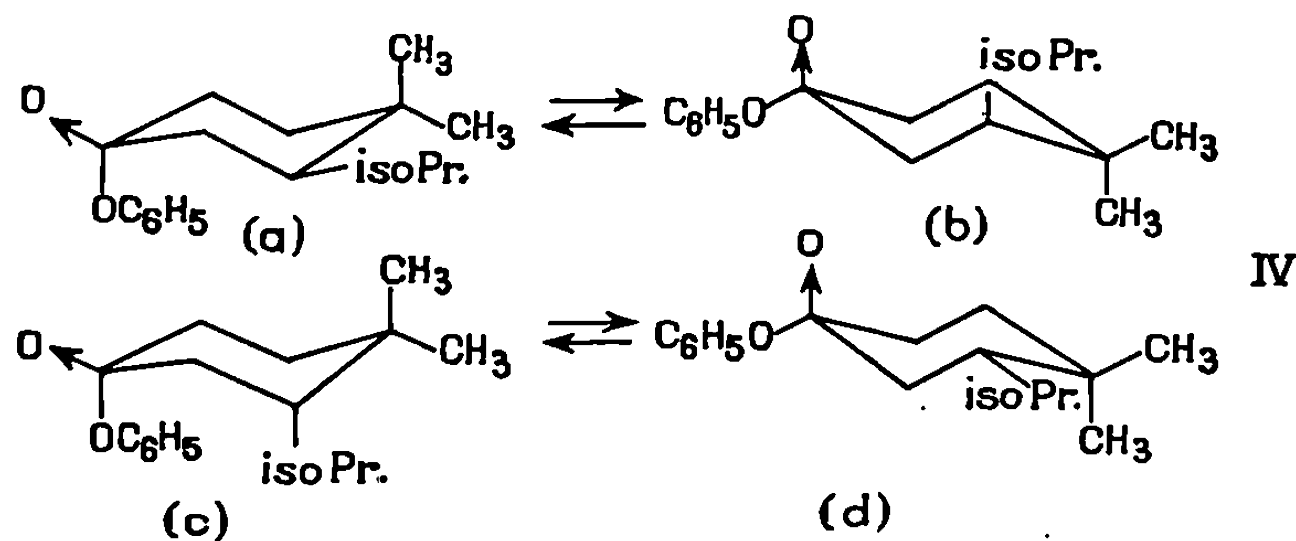
La possibilité de trois interactions diaxiales dans le composé (III) limite le nombre de conformations probables : il n'y a aucun doute sur l'existence



de (III *a*); on pourrait envisager la forme (III *b*) pour l'autre diastéréoisomère mais la valeur des déplacements chimiques obtenus en résonance magnétique de ^{31}P donne à penser que ce composé se présente plutôt sous une forme flexible croisée.

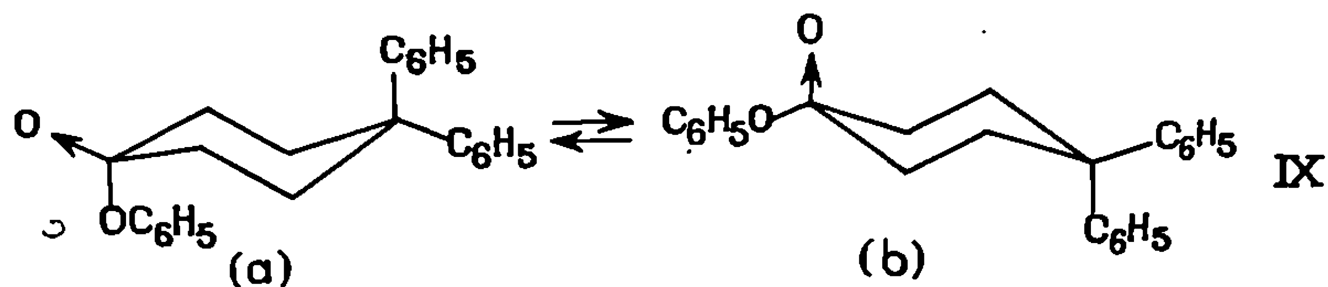
Le cas du composé (IV) paraît assez simple. Il est fort probable que les formes (IV *a*) et (IV *b*) dans lesquelles il n'y a pas d'interaction diaxiale soient privilégiées.

Par analogie avec les esters précédents, on peut attribuer une conformation précise à chacun des deux diastéréoisomères que nous avons séparés : (IV α) (F 65-66,5°C) correspond à la forme (IV *d*) et (IV β) (F 92-93,5°C) à la forme (IV *a*).



Dans le cas de l'ester (V) (F 66-67°C), il ne fait aucune doute que la conformation chaise soit exclue à cause des trois interactions diaxiales qui seraient alors inévitables. Ceci donne à penser que ce composé existe plutôt sous une forme flexible croisée. Effectivement, nous n'avons pratiquement pas observé de couplage entre les méthyles et le phosphore. D'autre part, on constate que les deux constantes de couplage des protons en 5 avec le phosphore (1,2 et 1,6 Hz) sont moins différenciées que les mêmes constantes dans l'ester cyclique analogue ne comportant aucun substituant sur le cycle (2,6 et 1 Hz) [3]. Par ailleurs, le couplage à longue distance $J_{\mathrm{HC-C-CH}}$ observé est plus faible que celui qui est trouvé avec une forme chaise [4].

Si l'on ne tient pas compte des protons benzéniques, les noyaux à spin non nul de l'ester (IX) se présentent comme un système AA′BB′X. Comme il n'existe de couplage à longue distance qu'entre les protons équatoriaux



en 4 et en 6 [4], ce système peut être assimilé en première approximation à un système A^2B^2X et, de ce fait, le spectre de R. M. P. peut être aisément interprété. En effet, on décèle dans le partie A^2B^2 la présence de deux sous-spectres : le premier est quadruplet; le deuxième, dégénéré, se réduit à un pic unique. Par analogie avec l'ester (I), on peut penser que la forme (IX *a*) est privilégiée (F 145,5-146,5°C).

	$\nu_{P\to O}$ (cm⁻¹).	$\delta^{31}P$ (*).	$\delta^{1}H$ (**). Protons du cycle.	Méthyles.	Constantes de couplage (Hz).
(I).......	1285	+16	ax. 3,74	litt. 0,94 (5)	P—H ax., litt. 2,8 (3)
			éq. 3,33	litt. 0,29 (5)	P—H éq. 21,5 (litt. 21,3) (3)
					H ax.-H éq. 11
(II)......	1297	+14,8	–	1er diastér. 0,94	P—C$\underline{H}_3$ 2,7; C$\underline{H}$—C$\underline{H}_3$ 6,3
				2e diastér. 0,97	P—C$\underline{H}_3$ 1,6; C$\underline{H}$—C$\underline{H}_3$ 6,3
(III).....	1272	+14,5	–	ax. en 4 : 1,2	P—C$\underline{H}_3$ éq. 2,5 (litt. 2,0 à 2,9) (3)
	1284	+16	–	éq. en 4 : 1,1	–
				éq. en 6 : 1,0	P—C$\underline{H}_3$ ax. < 1 (litt. 1) (3)
					C$\underline{H}$—C$\underline{H}_3$ 6,1
(IV α).....	1275	+10,3	–	–	–
(IV β).....	1292	+14,4	–	–	P—H ax. en 4 : 1,75
					P—H ax. en 6 : 1,25
					P—H éq. en 6 : 25
					H ax. en 6; H éq. en 6 : 11
(V)......	1292	+15,9	1,66	1,3	P—C$\underline{H}_3$ faible; C$\underline{H}$—C$\underline{H}$ 14,6
	–	–	1,54	1,2	P—H 1,2 et 1,6
					C$\underline{H}$—C—C$\underline{H}_3$ 0,2 à 0,3 (***)
(IX).....	1285	+15,4	ax. 4,64	–	P—H ax. 4; P—H éq. 20
	1303	–	éq. 4,56	–	H ax.-H éq. 11

(*) En millionièmes; référence PO_4H_3 85 %; comptés positivement vers les champs forts; solvant : C_6H_6.

(**) En millionièmes; référence TMS; comptés positivement vers les champs faibles; solvant : C_6D_6.

(***) Couplage entre le proton à champ faible et le méthyle à champ faible.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) J. P. Majoral, A. Munoz et J. Navech, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 235.
(2) H. J. Geise, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 86, 1967, p. 362.
(3) L. D. Hall et R. B. Malcolm, *Chem. and Industry*, 1968, p. 92.
(4) D. Gagnaire, J. B. Robert et J. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2392.
(5) R. S. Edmundson et E. W. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, série C, 1968, p. 2091.

(*Laboratoire de Chimie-Physique II*,
118, *route de Narbonne*,
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Peroxohydrates minéraux et organiques.* Note (*) de MM. André Étienne et Jean-Pierre Zumbrunn, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le peroxyde d'hydrogène, formé par autoxydation de l'éthyl-2 anthraquinone en solution organique, peut être fixé directement sur des substrats solides insolubles dans le milieu : bases, sels minéraux, certains sels organiques, en particulier ceux de la phtalazinedione, pour donner des peroxohydrates.

La préparation habituelle des peroxohydrates ou perhydrates, de formule générale nA, mH_2O_2, consiste, on le sait, à mélanger le réactif à peroxyder à une solution aqueuse d'eau oxygénée, puis à laisser cristalliser le produit formé. Au lieu d'utiliser les solutions dans l'eau du peroxyde d'hydrogène, on a constaté qu'il est plus simple d'employer directement ce réactif aussitôt formé lors de la réoxydation par l'air des solutions organiques d'anthrahydroquinones ou d'anthraquinhydrones utilisées lors de la fabrication industrielle.

Certains de nos résultats, consignés dans des brevets d'invention [1] ont été en partie utilisés par d'autres [2], ce qui nous incite à publier des compléments à ces recherches.

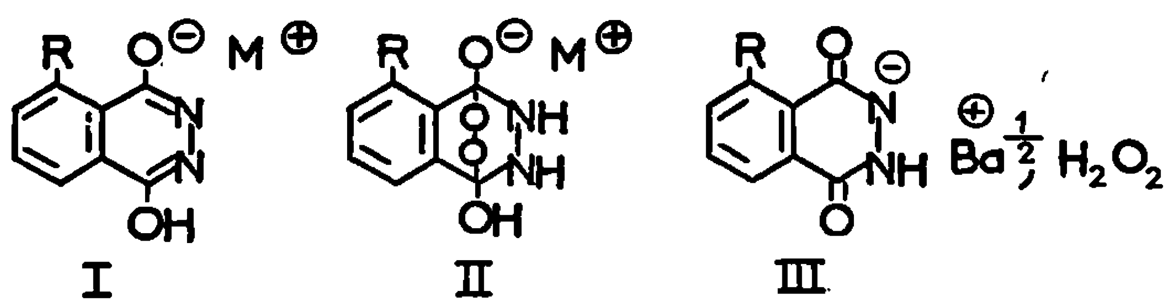
Le milieu générateur d'eau oxygénée est celui que l'on utilise habituellement dans les procédés industriels, à savoir : une solution à 0,3 mol/l d'éthyl-2 anthraquinone dans un mélange à parties égales de xylène et d'acétate de méthylcyclohexyle. La quinone est hydrogénée en présence de catalyseur (palladium à 2 % sur alumine) en éthyl-2 anthrahydroquinone (fixation de 1 H_2) ou en éthyl-2 anthraquinhydrone (fixation de 0,5 H_2), puis ces corps sont réoxydés par l'air. La solution organique de H_2O_2 est mise en contact avec les composés à perhydrater, lesquels doivent être insolubles dans le milieu.

On constate ainsi que la fixation de H_2O_2 est favorisée par l'alcalinité du substrat et, lorsque la perhydratation est difficile, l'addition d'eau ordinaire au milieu, en quantité au moins équimoléculaire à celle de H_2O_2 mise en liberté, facilite la formation des peroxohydrates. C'est le cas pour les corps neutres ou faiblement alcalins, tandis que les composés très alcalins n'exigent pas cette hydratation préalable. Quant aux sels à caractère acide, aucune fixation de H_2O_2 n'est possible. Ces observations sont en accord avec l'hypothèse déjà faite que l'autoxydation des anthrahydroquinones donne un composé peroxydique instable qui libère H_2O_2 par traitement à l'eau ou aux bases [3]. Les principaux peroxohydrates minéraux, les plus riches en peroxyde d'hydrogène, obtenus avec diverses proportions substrat-H_2O_2, sont indiqués dans le tableau avec le rendement de fixation (rapport entre la quantité de H_2O_2 fixée sur le réactif solide et celle qui est contenue à l'origine dans le milieu organique).

La formation des peroxohydrates organiques est identique à celle des perhydrates minéraux, à condition que les corps à peroxyder soient insolubles dans la solution organique d'eau oxygénée. On a ainsi obtenu des peroxohydrates, sans apport préalable d'eau, avec l'acétate de sodium, $2CH_3CO_2Na, H_2O_2$ (Rdt 19 %), avec le *p*-aminosalicylate de sodium, $3(C_7H_6O_3NNa), H_2O_2$ (Rdt 33 %), avec le *p*-sulfanilate de sodium, $2(C_6H_6O_3NSNa), H_2O_2$ (Rdt 49 %) et avec le *p*-aminobenzoate de sodium, $5(C_7H_6O_2NNa), 3 H_2O_2$ (Rdt 60 %).

Cette formation directe des peroxohydrates nous a fourni l'occasion de rectifier la structure des peroxydes obtenus par action de l'eau oxygénée en solution aqueuse sur les sels de la phtalazinedione-1.4 (I, R = H) et de son dérivé aminé en 5 (I, R = NH_2).

Drew et Garwood ([4]) ont signalé, en effet, que certains dérivés de la phtalazinedione-1.4 ou dihydroxy-1.4 phtalazine, en particulier le sel de baryum (I, R = H, M = Ba 1/2) et le sel de sodium du dérivé aminé en 5 (I, R = NH_2, M = Na) donnent avec H_2O_2 des épidioxydes ou peroxydes cycliques avec l'oxygène en pont sur les carbones-1.4 (II),



mais la validité de ces structures est bien incertaine [*voir* notamment ([5])]. En revanche, l'hypothèse d'une association moléculaire phtalazinedione-eau oxygénée, du type de celles signalées plus haut, est très vraisemblable comme l'a déjà proposé E. H. White ([6]) en s'appuyant sur des expériences spectroscopiques.

Une preuve supplémentaire est fournie par le mode de formation de ces composés, qui ne diffère pas de celui qui a servi à préparer les peroxohydrates minéraux et organiques signalés précédemment, ainsi que par la détermination du titre peroxydique au moyen du permanganate sulfurique (les épidioxydes ne sont pas justiciables de cette méthode de dosage qui convient bien à la détermination de H_2O_2 des peroxohydrates).

Ainsi, nous avons préparé le peroxyde du sel de baryum de la phtalazinedione par la méthode indiquée ([4]) et nous avons comparé le produit à celui obtenu par le procédé de perhydratation directe (les sels de baryum sont insolubles dans le milieu organique générateur d'eau oxygénée).

Le peroxyde (III, R = H) est obtenu comme suit avec une quantité d'eau oxygénée double de celle prévue : 4 mol H_2O_2 pour 1 mol de sel de Ba.

A 20 cm^3 d'une solution réoxydée par l'air d'éthyl-2 anthrahydroquinone à 0,2 mol/l dans un mélange à parties égales de xylène et de phosphate de tricrésyle, solution à 0,136 g d'eau oxygénée (4 mmol), on

Réactifs.	Conditions de perhydratation.	Peroxohydrates.	Rdt de fixation (%).
NaOH....	Milieu totalement anhydre	n NaOH, H_2O_2 (n = 1 à 4)	93
LiOH....		5 LiOH, 3 H_2O_2 et 5 LiOH, 2 H_2O_2	62 et 78
KOH....		Instable	—
Ca $(OH)_2$.		CaO_2 + Ca $(OH)_2$ (mélanges)	50 à 60
Ba $(OH)_2$.		BaO_2 + Ba $(OH)_2$ (mélanges)	80 à 90
Na_3PO_4..	Milieu anhydre mais amélioration par apport d'eau	5 Na_3PO_4, 2 H_2O_2 et 6 Na_3PO_4, 2 H_2O_2, 3 H_2O	77 et 91
$Na_4P_2O_7$.		4 $Na_4P_2O_7$, H_2O_2 et 4 $Na_4P_2O_7$, H_2O_2, 5 H_2O	11 et 50
Na_2HPO_4.		3 Na_2HPO_4, H_2O_2 et 10 Na_2HPO_4, 3 H_2O_2, 3 H_2O	32 et 59
Na_2SiO_3..		3 Na_2SiO_3, 2 H_2O_2 et Na_2SiO_3, H_2O_2, H_2O	70 et 90
Na_2CO_3..	Présence indispensable d'au moins 1 mole d'eau	n Na_2CO_3, H_2O_2, H_2O (n = 1 à 3)	88 à 97
$Na_2B_4O_7$.		$Na_2B_4O_7$, H_2O_2, H_2O	50
$NaBO_2$...		3 $NaBO_2$, 2 H_2O_2, 2 H_2O	78
Na_2SO_4..	Fixation difficile, même avec 1 mole d'eau	3 Na_2SO_4, H_2O_2, 2 H_2O	27
$NaPO_3$...		3 $NaPO_3$, H_2O_2, H_2O	28

ajoute 0,072 g d'eau (4 mmol) (pas de fixation correcte de H_2O_2 sans apport de H_2O, avec ce composé trop peu basique), puis, après vive agitation, 0,460 g (1 mmol) du sel de baryum de la phtalazinedione, préparé par action du chlorure de baryum sur le sel de sodium correspondant, lui-même obtenu comme déjà indiqué [7]. Après 1 h d'agitation, il reste la moitié de l'eau oxygénée initiale dans la solution, teneur qui ne varie pas après plusieurs heures de contact. Le précipité, lavé au benzène et séché (0,521 g) est une poudre jaunâtre qui est analysée, comme le peroxyde original préparé selon Drew et Garwood [4], par le dosage de H_2O_2 (iodométrie et manganimétrie) et du baryum (gravimétrie du sulfate).

Le peroxyde ainsi préparé a fixé l'eau ajoutée, laquelle peut être éliminée, en même temps que H_2O_2, par séchage à 100° et déterminée par différence avec la teneur en peroxyde.

Les analyses indiquent que le produit préparé selon Drew et Garwood [4] : $C_{16}H_{10}O_4N_4Ba$, $2H_2O_2$ (théorie : Ba, 26 %; H_2O_2, 12,9 %) contient : Ba, 26 %; H_2O_2, 9,7 % (par KI) et 11,5 % (par $KMnO_4$). Analyse des auteurs : Ba, 26 %; H_2O_2, 8,6 % (par KI).

Les mêmes méthodes d'analyse appliquées à notre produit permettent de lui attribuer la formule brute : $C_{16}H_{10}O_4N_4Ba$, $2H_2O_2$, 4,8 H_2O. Calculé : Ba, 22,3 %; H_2O_2, 11,1 %; H_2O, 14,1 %. Trouvé : Ba, 22,3 %; H_2O_2 (KI et $KMnO_4$), 11,2 %; H_2O, 14,1 %; cette teneur en eau correspond assez bien à celle qu'on détermine en considérant que le peroxyde a fixé toute l'eau du milieu (0,072 g pour 0,521 g, soit 13,8 %). Si la masse d'eau fixée est incertaine et dépend de la quantité introduite, celle de H_2O_2 l'est moins et l'on peut admettre la présence de 2 moles d'eau oxygénée par mole de sel de baryum, résultat qui n'avait pas été atteint par la

méthode de Drew et Garwood qui ne donne qu'un produit ayant une teneur en H_2O_2 insuffisante.

Par analogie, on peut supposer que le peroxyde du sel de sodium de l'amino-5 dihydroxy-1.4 phtalazine (I, $R = NH_2$, $M = Na$) est aussi un produit du même type d'association de l'eau oxygénée avec le substrat.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) L'Air Liquide (A. Étienne et J. P. Zumbrunn), Brevet français n° 1.367.499, 1963 et addition n° 87.125, 1964.
(2) Alpine Chemische, Brevet autrichien n° 4.586, 1965.
(3) A. Étienne et J. P. Zumbrunn, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3624.
(4) H. D. K. Drew et R. F. Garwood, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 792.
(5) A. Étienne, *Traité de Chimie organique*, 20, 1953, p. 1135, Masson et Cie, Paris.
(6) E. H. White, *Light and Life*, W. D. Mc Elroy and B. Glass, Ed. The John Hopkins Press, Baltimore, 1961, p. 188.
(7) D. Radulescu et V. Alexa, *Bull. Soc. Chim. Romania*, 12, 1930, p. 140.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers,*
Laboratoire de Chimie industrielle,
75-Paris, 3e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés magnétooptiques des composés d'addition formés par les alcoylfluorobore* (R_nBF_{3-n}) *avec les amines tertiaires.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Tuchagues, Jean-Pierre Laurent** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

Les propriétés magnétooptiques des composés d'addition des mono- et dialcoylfluorobore avec les amines tertiaires ont été déterminées. Ces composés se caractérisent par une dépréciation apparente du pouvoir rotatoire magnétique qui, tout en étant qualitativement semblable à celle que l'on observe dans le cas du trifluorure de bore, est beaucoup moins marquée. Ces faits confirment l'hypothèse à laquelle avait déjà conduit l'étude des alcoylfluorobore eux-mêmes, à savoir celle d'une délocalisation du doublet π intervenant dans la rétrocoordination du fluor au bore dans la molécule BF_3.

L'étude des propriétés magnétooptiques et magnétiques des composés fluorés du bore de la série R_nBF_{3-n}, à laquelle nous avons procédé antérieurement ([1]), nous a permis de confirmer l'hypothèse déjà avancée par plusieurs auteurs ([2]) concernant l'existence d'une rétrocoordination du fluor au bore par électrons π. Les résultats obtenus suggèrent même que le doublet π doit, dans les composés BF_3 et à moindre titre RBF_2, se trouver délocalisé, ce qui lui conférerait une mobilité accrue et expliquerait son activité magnétooptique importante. Un tel effet ne pouvant plus se manifester si les capacités d'accepteur du bore sont satisfaites par ailleurs un intérêt particulier s'attache à l'étude des composés d'addition formés par les divers termes de la série R_nBF_{3-n}, leurs composés d'addition avec les amines tertiaires en particulier. Ayant déjà examiné les composés du trifluorure de bore ([3]), il nous restait à étudier ceux que forment les composés mono- et difluorés.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Suivant notre habitude ([3]) nous avons rapproché de la valeur expérimentale (*a*) de la rotation magnétique moléculaire $[\rho]_M$, une valeur (*b*) calculée par addition des modules propres aux deux constituants isolés. Les données relatives aux alcoylfluorobore sont extraites de notre travail précédent ([1]) et celles qui se rapportent aux amines sont empruntées à la référence ([4]) : $[\rho]_M = 386$ µrd pour $(CH_3)_3N$ et 608 µrd pour $(C_2H_5)_3N$.

En dépit d'une certaine dispersion des valeurs obtenues — qui pourrait être due à la sensibilité de ces produits aux phénomènes d'hydrolyse — nous pouvons caractériser les deux types de composés par les valeurs moyennes du module $\Delta[\rho]_M = -90$ µrd ($R_3N \rightarrow BR_2F$) et -123 µrd ($R_3N \rightarrow BRF_2$) qui sont à rapprocher de celui relatif aux composés $R_3N \rightarrow BF_3$, soit -506 µrd ([3]).

TABLEAU.

Composés....	$(CH_3)_3N \rightarrow BR_2F$.			$(CH_3)_3N \rightarrow BRF_2$.	$(C_2H_5)_3N \rightarrow BRF_2$.		
R..........	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_4H_9.	C_4H_9.	C_5H_{11}.	C_6H_{13}.
$[\rho]_M$ (µrd) observé (*a*)...	671	825	971	617	844	910	982
$[\rho]_M$ (µrd) calculé (*b*)..	767	912	1059	738	960	1044	1105
$\Delta[\rho]_M = (a) - (b)$	—96	—87	—88	—121	—116	—134	—123
$\Delta[\rho]_M$(moyenne)	—90			—123			

Dans les trois cas, la formation du composé d'addition se traduit donc par une diminution de l'activité optique, mais l'effet est beaucoup plus marqué pour le trifluorure que pour les composés di- et monofluorés pour lesquels, au contraire, il présente le même ordre de grandeur. Ceci semble bien confirmer notre observation précédente concernant les propriétés magnétooptiques exceptionnelles de BF_3.

Si, en effet, on recherche les causes de cette différence de comportement parmi les facteurs de $\Delta[\rho]_M$ ([5]), on ne trouve aucune explication satisfaisante. Le doublet électronique bloqué dans la liaison donneur-accepteur est celui de l'azote dans tous les cas; cet atome demeure d'autre part, pratiquement partout dans un état d'hybridation voisin de sp^3, tandis que le bore passe uniformément de l'hybridation sp^2 à l'hybridation sp^3. Par ailleurs, le module de rotation vrai de la liaison, $\rho(N \rightarrow B)$, dans la mesure où il est influencé par le transfert de charge T. C. le long de la liaison de coordination [([6]), ([7])] devrait présenter des valeurs peu différentes dans toute la série puisque, en passant des composés $R_3N \rightarrow BR_2F$ aux composés $R_3N \rightarrow BRF_2$ et de ceux-ci aux composés $R_3N \rightarrow BF_3$ le transfert de charge subit une variation faible et comparable, de l'ordre de 5 %. Toutes réserves faites quant aux modifications que peuvent subir les rotations propres des liaisons covalentes B—F, B—C, N—C, l'évolution de $\Delta[\rho]_M$ dans la série doit être due essentiellement à la disparition des phénomènes de délocalisation des électrons π dans les bases de Lewis. Ceci amènerait à considérer que, par référence aux composés des molécules monofluorées, la disparition de la délocalisation intervient pour $-(123-90) = -33$ µrd dans l'incrément $\Delta[\rho]_M$ des complexes $R_3N \rightarrow BRF_2$ et pour $-(506-90) = -416$ µrd dans le $\Delta[\rho]_M$ des complexes du trifluorure de bore. Comme la rotation moléculaire de ce dernier est égale à 351 µrd,

cette conclusion tendrait à faire attribuer à la liaison B—F, dans BF_3, une rotation $\rho(B-F)_{\sigma+\delta\pi}$ de l'ordre de — 20 µrd.

Le même raisonnement appliqué aux molécules BRF_2 conduit, compte tenu de l'évolution du module de la liaison B—C en fonction de son caractère ionique partiel, à $\rho(B-F)_{\sigma+\delta\pi} \simeq -30$ µrd. Ces valeurs peuvent être rapprochées favorablement de celle que nous avons déterminée directement dans les molécules monofluorées R_2BF, soit — 57 µrd ([1]). Il n'en reste pas moins que notre estimation des effets liés à la délocalisation des électrons π et, de ce fait, celle des modules des liaisons $(B-F)_{\sigma+\delta\pi}$ n'ont été obtenues qu'au prix d'hypothèses simplificatrices : en particulier l'évolution du module ρ(N—C) que, faute de pouvoir faire mieux actuellement, nous avons supposée négligeable ne l'est presque certainement pas. La rotation de cette liaison, qui semble exceptionnellement sensible à son environnement varie en effet déjà dans la série qui va de NR_3 à NRH_2 ([4]), ([8]). Les valeurs ainsi obtenues pour la rotation de la liaison B—F et pour l'effet de la délocalisation π doivent donc être considérées plutôt comme des ordres de grandeur.

En résumé, les données expérimentales semblent donc confirmer la conclusion suivant laquelle, dans les alcoyl-difluorobore et dans BF_3 isolés, il existe une rétrocoordination qui, surtout dans le trifluorure de bore, s'accompagne d'une délocalisation dont la traduction magnéto-optique est importante. Ces données s'accordent également à faire attribuer à la liaison $(B-F)_{\sigma+\delta\pi}$ un module de rotation négatif qu'il faut mettre en relation avec l'existence d'une rétrocoordination du fluor au bore sans pouvoir l'interpréter de façon plus précise à l'heure actuelle.

Partie expérimentale. — La préparation et les principales caractéristiques (constantes physiques et spectres de résonance des noyaux ^1H, ^{11}B et ^{19}F) des composés d'addition envisagés dans ce travail ont été publiées par ailleurs ([9]).

Les mesures de pouvoir rotatoire magnétique ont été effectuées à l'aide du dispositif du Laboratoire et dans des conditions ($t = 20°C$, $\lambda = 0{,}578$ µ) déjà décrites ([3]) sur les composés liquides.

Toutes les rotations magnétiques sont exprimées en millionièmes de radian (µrd) et sont rapportées à l'eau dont la constante de Verdet est prise égale à 4,482 ($t = 20°C$, $\lambda = 0{,}546$ µ).

Recherche effectuée dans le cadre de la R. C. P. n° 47.

(*) Séance du 16 juin 1969.

([1]) J.-P. Laurent, J.-P. Tuchagues et F. Gallais, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 789.

([2]) T. D. Coyle, J.-L. Stafford et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3103; J. E. de Moor et G. P. Van der Kelen, *J. Org. Chem.*, 6, 1966, p. 235; H. Nöth et

H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 99, n° 3, 1966, p. 1049 et *J. Org. Chem.*, 12, 1968, p. 23.
(3) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 671.
(4) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(5) F. GALLAIS, J.-F. LABARRE et PH. DE LOTH, *J. Chim. Phys.*, 1967, p. 247; D. GERVAIS, F. PAUL et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 893.
(6) PH. DE LOTH, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1967.
(7) F. GALLAIS, PH. DE LOTH et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 413 et *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 363.
(8) J.-F. LABARRE et D. VOIGT, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1183.
(9) J.-P. TUCHAGUES et J.-P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 385.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination calorimétrique de l'enthalpie de formation de* KNO_3 *en solution sursaturée.* Note (*) de MM. **Jean Tuech** et **Henri Patin**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure calorimétrique de l'effet thermique dû à la cristallisation de KNO_3 au sein de solutions aqueuses sursaturées de ce sel, est effectuée pour diverses valeurs de la sursaturation. A partir de ces résultats, il est possible de calculer l'enthalpie molaire partielle de dissolution de KNO_3 ainsi que l'enthalpie de formation de KNO_3 en solution dans le domaine de la sursaturation.

Des mesures de la chaleur de cristallisation du nitrate de potassium, à 25°C, à partir de solutions sursaturées de ce sel, ont été effectuées à l'aide d'un microcalorimètre Tian-Calvet modifié en ce qui concerne le bloc calorimétrique, afin d'obtenir une stabilité thermique bien plus grande qu'avec les appareils de série courante. La concentration des solutions étudiées est déterminée par évaporation. A l'issue de la cristallisation, un échantillon de la solution surnageante est prélevé afin de permettre la détermination de la concentration de saturation. Pour les sursaturations suffisamment élevées, nous laissons la cristallisation s'effectuer spontanément. Par contre, pour les solutions de concentration inférieure à 53 g de KNO_3 pour 100 g d'eau nous provoquons la cristallisation par contact d'une tige de verre, ceci en raison de la grande stabilité thermique du calorimètre qui permet aux solutions de demeurer dans leur état de sursaturation beaucoup plus longtemps que dans un ultra-thermostat (des solutions de concentration de l'ordre de 53 g pour 100 g d'eau sont restées pendant plusieurs semaines dans le calorimètre sans cristalliser).

Il y a lieu de noter l'importance des variations de la concentration finale des solutions : entre 38,2 et 39,7 g de KNO_3 pour 100 g d'eau, pour les essais effectués jusqu'à présent. Cet état de chose peut être justifié par le fait que nous n'utilisons aucune agitation. Il faut cependant remarquer que les données de concentration de saturation de KNO_3 à 25°C, fournies par la littérature [(1), (2)] s'échelonnent entre 37,3 et 39,6 g de sel pour 100 g d'eau, bien que les mesures aient été effectuées en solution agitée.

Thermogrammes obtenus. — Nous pouvons classer les thermogrammes en trois types :

— *Type I*, représenté par la figure 1 : Cette forme de thermogramme n'apparaît que pour les très faibles sursaturations (concentrations de l'ordre de 40 g de KNO_3 pour 100 g d'eau). Au fur et à mesure que la concentration augmente, la cinétique de cristallisation est plus rapide et les thermogrammes prennent de plus en plus la forme de pics, jusqu'à se confondre avec le type II.

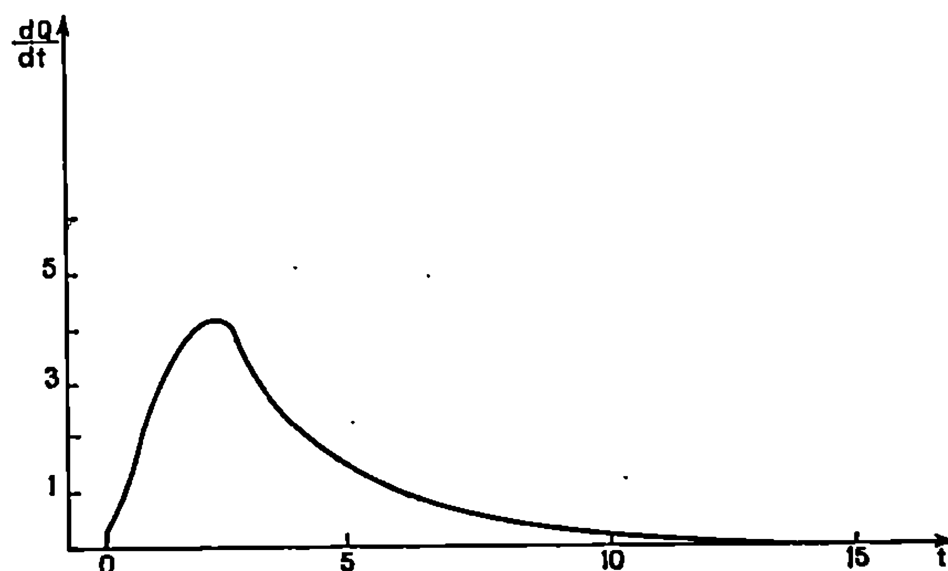


Fig. 1. — C = 39,884 g. Masse de l'échantillon : 55,056 g. Dans cet essai, la cristallisation a été provoquée par introduction d'une tige de verre, ce qui explique l'irrégularité du tracé pour $t = 0$.

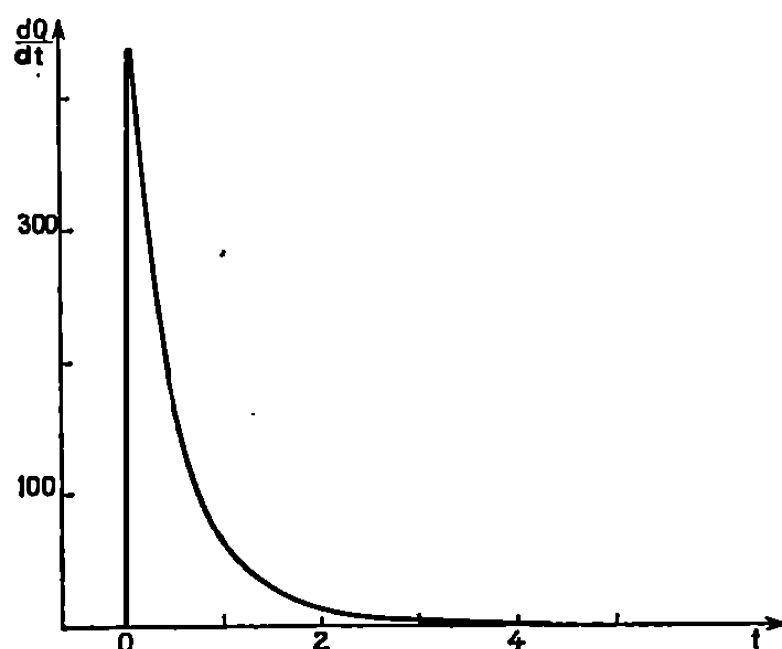


Fig. 2. — C = 59,216 g. Masse de l'échantillon : 37,286 g.

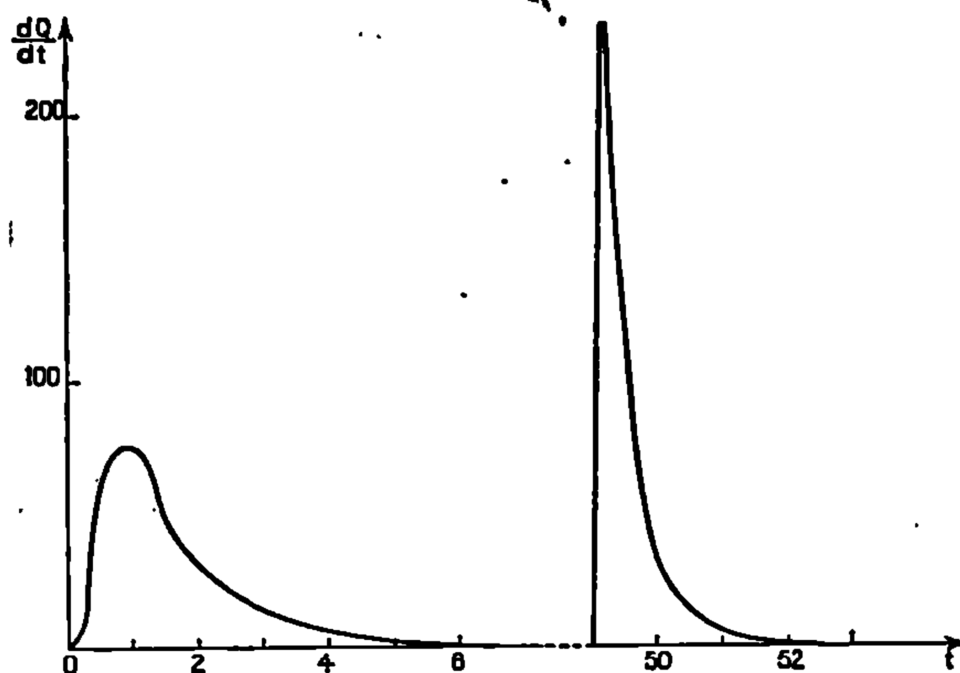


Fig. 3. — C = 60,180 g. Masse de l'échantillon : 40,865 g.

Les figures représentent les thermogrammes de cristallisation de KNO_3 à partir de solutions de concentration C grammes de KNO_3 dans 100 g d'eau. $\frac{dQ}{dt}$ est exprimé en calories par heure et t en heures.

— *Type II*, représenté par la figure 2 : La cinétique de cristallisation est très rapide et le thermogramme consiste en un pic aigu. Une telle forme apparaît vers 43 g de KNO_3 pour 100 g d'eau et demeure dans tout le domaine étudié, à savoir jusqu'à des concentrations de l'ordre de 61 g de KNO_3 pour 100 g d'eau.

— *Type III*, représenté par la figure 3 : Nous n'avons rencontré ce type de thermogramme que pour des concentrations au moins égales à 55,8 g dans 100 g d'eau. L'effet thermique se décompose alors en un processus à cinétique lente suivi d'un pic aigu à l'issue d'un intervalle de temps très variable. Dans le domaine des fortes concentrations, nous obtenons donc des thermogrammes soit du type II, soit du type III.

ÉVALUATION DES ENTHALPIES DE DISSOLUTION ET DE FORMATION DE KNO_3 EN SOLUTION SURSATURÉE. — Dans le présent travail, nous ne nous préoccupons que de l'effet thermique total, même s'il se décompose en deux parties distinctes comme c'est le cas dans le type III.

Pour chaque essai expérimental, l'effet thermique est représenté par l'équation

$$Q = m_0 \Delta H_0 - m \Delta H. \tag{1}$$

Dans cette expression, m et m_0 représentent respectivement la molalité de la solution sursaturée et de la solution finale, ΔH et ΔH_0 l'enthalpie de dissolution d'une mole de KNO_3 dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir des solutions de molalité respective m et m_0; Q est l'effet thermique correspondant à la cristallisation de $(m - m_0)$ moles de KNO_3 à partir d'une solution de m moles de KNO_3 dans 1000 g d'eau.

Pour déterminer ΔH pour chaque valeur de m, nous avons dû procéder à un calcul par approximations successives : dans un premier temps, nous considérons ΔH_0 constant pour toutes les valeurs de m_0 et égal au ΔH correspondant à la plus petite des valeurs de m utilisées dans nos essais expérimentaux. Nous pouvons ainsi calculer des valeurs approchées des ΔH et réaliser un premier tracé de $\Delta H = f(m)$ dont l'extrapolation nous permet d'obtenir des valeurs approchées des ΔH_0 correspondant aux différentes valeurs de m_0. L'équation (1) nous fournit alors des valeurs plus approchées des ΔH et ainsi de suite.

Nous avons constaté que ΔH varie proportionnellement au logarithme décimal de la molalité. Les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent nous permettent d'établir par la méthode des moindres carrés et à 25°C l'expression suivante :

$$\Delta H = -2{,}27 \log_{10} m + 7{,}52. \tag{2}$$

L'enthalpie molaire partielle de dissolution de KNO_3, qui est l'effet thermique mis en jeu quand on dissout une mole de sel dans une grande quantité de solution de molalité m et qui n'est donc pas mesurable direc-

tement pour les valeurs de m égales ou supérieures à la concentration de saturation, peut alors être calculée :

$$\overline{\Delta H} = \frac{1}{2,303}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \log m}\right) + \Delta H = -2,27 \log_{10} m + 6,53. \quad (3)$$

Le tableau ci-dessous fournit, pour diverses valeurs de m, à 25°C, l'enthalpie molaire partielle de dissolution de KNO_3 et l'enthalpie molaire de formation de KNO_3 en solution sursaturée. (Il y a lieu de signaler que cette dernière donnée est une grandeur apparente; par ailleurs, l'enthalpie molaire de formation de KNO_3 cristallisé, utilisée pour ce calcul, est extraite de la circulaire 500 du N. B. S.)

m	3,80	4,00	5,00	6,00
$\overline{\Delta H}$ (kcal.mole^{-1})	5,22	5,17	4,95	4,77
ΔH_f (kcal.mole^{-1})	—111,55	—111,60	—111,82	—112,00

Nous évaluons l'incertitude sur ces résultats à environ 0,05 kcal.

A titre de comparaison, nous pouvons signaler que Kirgintsev et Luk'yanov ([3]), par un calcul théorique basé sur l'influence de la température sur la solubilité, ont attribué à l'enthalpie molaire partielle de dissolution de KNO_3 en solution saturée à 25°C la valeur 4,89 kcal. mole^{-1}

Conclusion. — Par l'emploi d'un microcalorimètre à grande stabilité thermique permettant de maintenir en sursaturation, pendant un laps de temps suffisamment grand, des solutions fortement sursaturées, il est possible d'étendre l'étude thermique expérimentale des solutions dans un domaine de concentration jusqu'à présent peu accessible.

(*) Séance du 2 juin 1969.

([1]) A. Seidell, *Solubilities of inorganic and metal-organic Compounds*, Amer. Chem. Soc., 1958.
([2]) Berkeley, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 203 A, 1904, p. 189.
([3]) A. N. Kirgintsev et A. V. Luk'yanov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 1967, p. 1070.

(*U. E. R. de Chimie,*
Service de Chimie générale, 512,
Faculté des Sciences,
Centre de Saint-Jérôme,
F-13-*Marseille,* 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chimiluminescence infrarouge des mélanges de l'azote actif avec* NO. Note (*) de MM. **René Joeckle** [1] et **Maurice Peyron**, présentée par M. Georges Champetier.

L'azote actif produit avec NO une luminescence infrarouge due au transfert d'énergie vibrationnelle entre les molécules d'azote vibrationnellement excitées de l'azote actif et NO restant après les réactions de destruction de NO par les atomes d'azote. Cet échange énergétique est plus lent que celui observé entre d'autres molécules actives dans l'infrarouge (CO, N_2O, CO_2) et l'azote actif. On donne un moyen simple d'obtenir de l'azote actif contenant presque exclusivement des molécules d'azote vibrationnellement excitées.

L'azote actif contient entre autres des atomes N et des molécules d'azote dans l'état électronique fondamental, vibrationnellement excitées [2] (N_2^*). Le transfert de leur énergie vibrationnelle sur des molécules actives dans l'infrarouge produit une chimiluminescence infrarouge [3], observée jusqu'ici avec CO_2, N_2O, CO. Nous avons étudié la possibilité d'un tel transfert sur NO.

L'appareillage utilisé a été décrit précédemment [4]. Les expériences ont été conduites, soit dans un réacteur à réflexions multiples, soit dans un réacteur pour études cinétiques. Ce dernier est un tube cylindrique de 35 mm de diamètre, 130 mm de longueur utile, parcouru par le flux d'azote actif. Le spectrophotomètre, perpendiculaire à l'axe du tube, voit une fine tranche de gaz à travers une fenêtre en fluorine. En déplaçant l'orifice d'arrivée de NO dans le flux d'azote actif, on fait varier la distance parcourue par le mélange de gaz en réaction jusqu'à la zone d'observation. Le temps de réaction est égal au quotient de cette distance par la vitesse du gaz.

Lors de l'addition de quantités croissantes de NO à un courant d'azote actif, nous observons que des luminescences violette, puis verte, se développent; lorsque cette dernière se localise près du point de mélange, nous constatons l'apparition dans le tube d'une émission infrarouge de faible intensité entre 5 et 5,5 μ. L'analyse spectroscopique montre qu'il s'agit d'une émission due à la molécule NO vibrationnellement excitée (NO*). Le spectre permet de déterminer une température de rotation de 350°K. On identifie entre les raies de la branche P de la bande 1-0 quelques raies de la bande 2-1, permettant d'estimer la température de vibration de NO* à 1800°K. Cette émission de NO* ne se manifeste qu'à partir du moment où l'on additionne une certaine quantité minimale de NO à l'azote actif. Ceci est dû au fait que NO est consommé par une suite de réactions bien connues [5]. La réaction très rapide :



(1) $$N + NO \rightarrow N_2 + O$$

consomme, suivant les proportions, soit toutes les molécules NO, soit tous les atomes N. Il se forme des atomes O qui réagissent sur le réactif en excès suivant l'une des deux réactions chimiluminescentes :



(2) excès de NO : $NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu$ (vert, spectre continu et bandes électroniques de NO_2);



(3) excès de N : $N + O + M \rightarrow NO + M + h\nu$ (violet, spectre électronique de NO).

Les réactions (1) et (2) consomment rapidement deux molécules NO pour un atome N initial. C'est lorsque ces deux réactions sont complètement terminées que la postluminescence infrarouge (signe de la présence de NO^*) commence à se produire. La réaction formant NO^* est donc beaucoup plus lente que les réactions (1) et (2). Nous nous proposons de montrer que cette émission infrarouge est due à un transfert d'énergie de vibration à partir des molécules N_2^*.

Nous avons fait varier la quantité d'atomes d'azote produit par la décharge en désaccordant la cavité résonnante utilisée pour former la décharge (2 450 MHz); pour cela, nous modifions la position du piston d'accord, afin de diminuer l'intensité de la décharge visible. Nous constatons alors que, dans l'azote actif, la postluminescence jaune de Lewis-Rayleigh s'atténue fortement, ce qui indique une diminution importante de la concentration d'atomes d'azote.

Nous convenons d'appeler ce réglage de la cavité et cet azote actif « NR » par opposition à « R », l'azote actif normal, contenant des atomes d'azote. Dans la réaction entre l'azote actif et N_2O, source d'une émission infrarouge intense de N_2O^* due au transfert d'énergie vibrationnelle de N_2^* sur N_2O, le même désaccord de la cavité ne provoque qu'une très faible diminution de l'intensité émise par N_2O^*; les qualités d'azote actif « R » et « NR » contiennent donc sensiblement la même quantité d'énergie vibrationnelle sous forme de molécules N_2^*. La diminution de la concentration des atomes d'azote lorsqu'on passe du réglage « R » à « NR » est montrée par l'expérience suivante. Dans un mélange d'azote actif « R », additionné de très peu de NO, nous observons une lueur violette et pas d'émission infrarouge : NO est consommé par la réaction (1). Si nous désaccordons la cavité à ce moment (NR) le violet vire au vert très pâle et l'émission infrarouge de NO^* apparaît; la diminution de la concentration de N entraîne une consommation incomplète de NO, dont le surplus est disponible pour la réaction formant NO^*; celle-ci est donc indépendante des réactions (1), (2) et (3) et des atomes contenus dans l'azote actif.

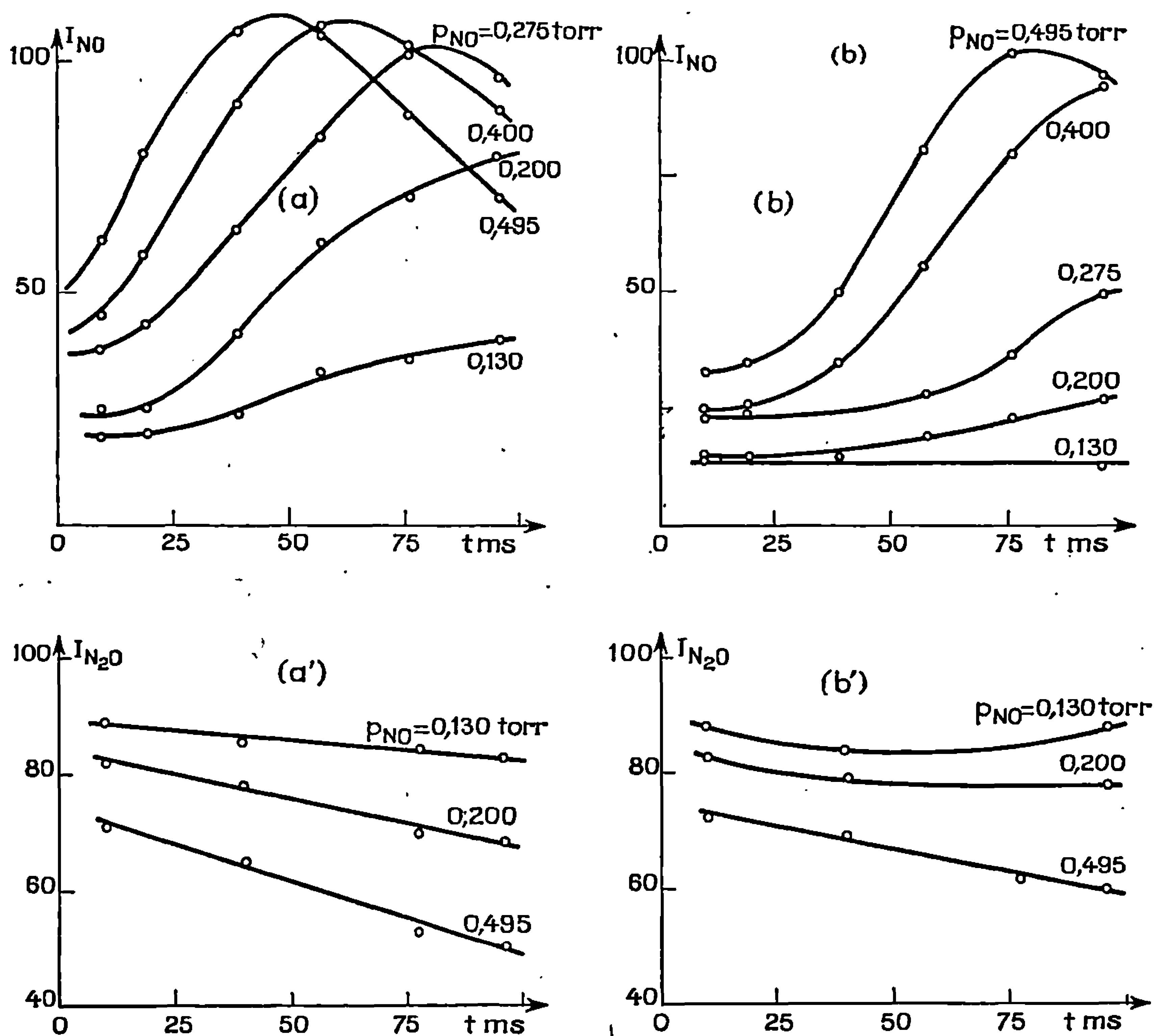
La réaction formant NO^* se produit seulement lorsque NO est effectivement présent dans le système. A ce moment-là, les seules espèces en présence sont N_2^*, N_2 et NO_2 puisque tous les atomes d'azote et d'oxygène sont détruits. Il est donc raisonnable de penser qu'un échange d'énergie vibrationnelle se produit entre N_2^* et NO :



(4) $N_2^* + NO \rightleftharpoons N_2' + NO^*$.

La différence d'énergie entre les quanta de vibration 1-0 de N_2 et NO est de 454 cm^{-1}; d'après la théorie des échanges d'énergie de vibration ([6]), la probabilité d'un transfert est 64 fois moins grande que pour un transfert quasi résonnant. Notre expérience montre que, malgré cet aspect défavorable, le transfert peut tout de même être observé.

Le réacteur à temps de réaction variable permet de tracer les courbes $NO^* = f([NO], t)$ (*fig.*), obtenus pour une même pression partielle de N_2



de 5 torr, et avec une décharge du type « R » (*fig. a*) et « NR » (*fig. b*). Nous observons une croissance de la concentration de NO^* pour les faibles durées de contact; la réaction (4) de formation de NO^* n'est donc pas très rapide par rapport aux possibilités de résolution temporelle de l'appareillage utilisé. La courbe observée correspond à la compétition entre la formation de NO^* et la désexcitation de NO^* par différentes relaxations : émission radiative, relaxation par chocs V-T sur d'autres molécules ou sur les parois.

Le schéma réactionnel général de ces phénomènes a déjà été décrit dans le cas des réactions entre N_2^* et $Y = N_2O, CO, CO_2$ ([8]). Les équa-

tions cinétiques conduisent à un système d'équations différentielles dont la solution générale est une différence d'exponentielle du type

$$[Y^*] = A[\exp(-Bt) - \exp(-Ct)], \tag{5}$$

A, B et C sont fonctions des pressions partielles des réactifs $[N_2]$, $[N_2^*]$ et $[Y]$, et des constantes de vitesse des réactions mises en jeu dans le schéma.

L'expression (5) avec B et C du même ordre de grandeur, correspond bien à l'allure des courbes observées dans notre cas. Les deux graphiques montrent bien l'influence de la qualité de la décharge sur la réaction entre l'azote actif et NO. Les courbes obtenues sont superposables pour des quantités équivalentes de NO disponible pour l'échange énergétique. On peut déduire de cette comparaison la quantité de NO consommée par les atomes d'azote : elle correspond à une pression partielle de 0,2 torr environ dans l'exemple choisi.

Les deux propriétés suivantes : la rapidité du transfert d'énergie vibrationnelle entre l'azote actif et N_2O, et la proportionnalité entre l'intensité émise par N_2O^* et la quantité d'énergie vibrationnelle contenue dans l'azote actif, peuvent être utilisées pour l'estimation de cette quantité dans un système quelconque, par exemple le système N_2^*-NO. Il suffit que la vitesse de l'échange $N_2^* \rightarrow NO$ soit très inférieure à celle de l'échange $N_2^* \rightarrow N_2O$, comme c'est le cas. Le réacteur est muni à cet effet d'un injecteur situé près de la zone d'observation, par lequel on introduit une quantité bien déterminée (10 ml/mn) de N_2O. On constate alors que l'émission de NO^* disparaît complètement; l'intensité de l'émission de N_2O^* est mesurée et normée par rapport à celle obtenue avec un débit nul de réactif NO. Une série de résultats est présentée (*fig.*), avec les deux types de décharge (NR : *a'* et R : *b'*) et à une pression partielle d'azote de 5 torr. On peut constater que N_2^* diminue quand le temps de réaction ou la pression partielle de NO augmentent; cela s'explique aisément par l'échange énergétique de N_2^* sur NO^*. Il est cependant difficile d'expliquer que ces courbes ne s'extrapolent pas vers 100 pour un temps nul. Cela peut résulter d'une mauvaise mesure du temps de réaction, par exemple si le mélange s'effectue en amont du point de mélange par diffusion dans le flux d'azote actif.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) Actuellement à l'I. S. L., 12, rue de l'Industrie, 68-Saint-Louis.

(2) F. Kaufmann et J. R. Kelso, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 510; 29, 1958, p. 949.
(3) F. Legay et N. Legay-Sommaire, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 918 et 999.
(4) R. Joeckle et M. Peyron, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1819.
(5) G. B. Kistiakowsky et G. C. Volpi, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1141.
(6) R. Abouaf et F. Legay, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1393.
(7) J. E. Morgan, L. F. Phillips et H. I. Schiff, *Disc. Faraday Soc.*, 33, 1962; p. 118; J. E. Morgan et H. I. Schiff, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 903.
(8) D. Rapp et P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 573.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des complexes de l'acide violurique et de l'ion argent en milieu acide et neutre.* Note (*) de Mme **Suzanne Valladas-Dubois** et M. **Gilles Mathieu**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide violurique forme des complexes avec l'ion argent dès les pH acides. Un monoviolurate d'argent, dimérisé, a été mis en évidence en solution. A l'état solide, il serait isolé en même temps que la forme monomère. Un violurate acide a été étudié comparativement.

Après avoir, dans un précédent travail [1], étudié les différentes acidités de l'acide violurique ou acide 5-isonitrosobarbiturique $C_4H_3O_4N_3$, ainsi que les complexes qu'il forme avec l'ion cuivrique, on a abordé ici la recherche des complexes d'argent de ce même acide et tout d'abord montré, par une étude en solution, une complexation dès les pH acides.

Étude en solution. — Toutes les mesures physicochimiques ont été faites à force ionique constante ($\mu = 1$), excepté celles de conductimétrie.

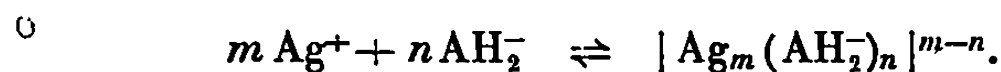
Le domaine de complexation a été déterminé par potentiométrie, à l'aide d'une électrode d'argent. Les courbes $p\,Ag = f(pH)$, obtenues à partir de solutions contenant un grand excès d'acide violurique par rapport à l'argent, montrent une dissimulation de ce métal jusqu'à pH 3. Avec une solution 5.10^{-5} M en $AgNO_3$, $p\,Ag$ varie de 4,38 à 5,15 pour des pH variant de 3,15 à 7,20, où l'on note l'apparition d'un précipité.

La courbe de titrage conductimétrique d'une solution de $AgNO_3$ par le violurate monosodique ne présente qu'une seule cassure correspondant à 1 mole d'acide pour 1 mole de $AgNO_3$, ce qui fait envisager la formation d'un violurate monoargentique.

Nous avons fait appel à la méthode du logarithme limite qui va nous permettre de déceler dans les solutions contenant un grand excès d'acide par rapport à l'argent, le complexe le plus riche en complexant.

Les solutions ont toutes été ajustées à pH 6,5, l'acide violurique se trouvant principalement sous la forme de l'anion monovalent AH_2^-.

On a la réaction d'équilibre



$$m\,Ag^+ + n\,AH_2^- \rightleftharpoons |Ag_m(AH_2^-)_n|^{m-n}.$$

Soit x et y les concentrations totales en argent et en acide (forme AH_2^-). Lorsque le rapport y/x devient très grand, on peut supposer l'acide entièrement libre : $|AH_2^-| = y$.

Toutefois, comme il a été observé dans les courbes $p\,Ag = f(pH)$, le métal n'est que partiellement complexé et on a la relation



$$Ag^+ + m\,|Ag_m(AH_2^-)_n| = x.$$

La constante de dissociation de ce complexe étant égale à

$$K = \frac{(Ag^+)^m y^n}{\frac{x - (Ag^+)}{m}}.$$

On peut donc tirer les valeurs de m et n de la relation

$$\log K = - mp\,Ag + n \log y + \log m - \log [x - (Ag^+)].$$

Si l'on fait varier la concentration x de l'argent, en maintenant constante celle y de l'acide, on peut déterminer m. La droite p Ag, tracée en fonction de $\log [x - (Ag^+)]$ doit avoir un coefficient angulaire égal à $-1/m$.

Si, maintenant, on fait varier la concentration y de l'acide violurique, celle de l'argent restant fixe, et si l'on trace la droite $mp\,Ag + \log[x - (Ag^+)]$ en fonction de $\log y$, sa pente doit être égale à n.

Expérimentalement, nous avons titré une solution d'acide violurique 2.10^{-2} M par $AgNO_3$ (4.10^{-6} à 2.10^{-5} M) en suivant les variations de p Ag. La pente de la droite $p\,Ag = f(\log [x - (Ag^+)])$ est égale à $-0,5$, d'où $m = 2$.

Étant donnée la faible solubilité de l'acide violurique dans l'eau, même à pH 6,5, il a été nécessaire pour la détermination de n de préparer une série de solutions de titre variable en acide (4.10^{-2} à 2.10^{-3} M) mais de concentration constante en argent (2.10^{-5} M). La pente de la droite $2p\,Ag + \log [x - (Ag^+)] = f(\log y)$ est de 2, donc $n = 2$.

Malgré le grand excès d'acide violurique par rapport à l'argent, il n'a été observé en solution, à ce pH, que le violurate d'argent $(AH_2)_2\,Ag_2$, un dimère, dont la constante de dissociation :

$$K = \frac{(Ag)^2\,(AH_2^-)^2}{[(AH_2)_2\,Ag_2]}$$

a pu être déterminée graphiquement. L'ordonnée à l'origine de la droite précédente, qui est de 11, est égale à $-\log K + \log m$.

Donc

$$\log K = -11 + 0,30 = -10,7, \qquad pK = 10,7 \quad (\mu = 1).$$

Si l'on ajoute $AgNO_3$ jusqu'à précipitation dans les solutions précédentes, on sépare un composé amorphe qui pourrait être le violurate d'argent mis en évidence ci-dessus dans l'étude en solution, on n'obtient en fait qu'un violurate impur, souillé vraisemblablement par la coprécipitation du violurate diargentique (2) qui est isolé à des pH plus alcalins.

Étude des composés solides. — L'acide violurique donne avec l'argent divers sels qui ont été étudiés dès 1909 par Hantzsche (2).

Dans les mélanges équimoléculaires d'acide violurique et de $AgNO_3$ en solution aqueuse, on observe différents cristaux : des cristaux vert clair, en surface et des aiguilles vert foncé, agglomérées en touffes dans le fond du bécher et l'on note, en plus, la présence de cristaux rouge vif en plaques.

On constate pendant la cristallisation une transformation progressive de la forme vert clair en celle vert foncé qui semblerait donc la plus stable. Si l'on augmente la concentration de l'acide violurique, on favorise la formation du complexe rouge au détriment des autres formes. Ces cristaux, peu solubles dans l'eau, stables à la lumière, ont été analysés.

Les composés vert clair et vert foncé sont tous deux du violurate d'argent monohydraté $C_4H_2O_4N_3Ag, H_2O$, nous les appelons respectivement (A) et (B) : leur diagramme de Debye et Scherrer est distinct et leur mode de déshydratation différent. Les cristaux rouges correspondent à 2 moles d'acide pour un atome d'argent. Ce violurate acide s'écrit : $C_4H_2O_4N_3Ag$, $C_4H_3O_4N_3$, $3{,}8\,H_2O$.

La courbe thermogravimétrique de (A) montre que la perte d'eau est terminée à 200°, s'effectuant en une seule fois. De 200 à 250°, on observe le domaine de stabilité du violurate anhydre. Tandis que pour (B), la perte d'une molécule d'eau s'effectue en deux étapes, par demi-mole et n'est terminée qu'à 250°. Ce composé (B) devrait donc être condensé (degré de condensation pair). Les composés (A) et (B) anhydres commencent à se décomposer dès 250°. Pour le violurate acide, la perte d'eau débute à 100° et est terminée à 150°, le composé anhydre, brun rouge, commence à se décomposer dès 250° comme (A) et (B) et comme l'acide violurique monohydraté étudié dans les mêmes conditions expérimentales.

Au cours des préparations, on a séparé un précipité bleu verdâtre dont la composition est toujours celle du violurate d'argent, ce composé correspondrait à un mélange des formes (A) et (B) car on retrouve dans son diagramme de Debye et Scherrer les raies de ces deux violurates.

L'existence des deux formes (A) et (B), confirmée par l'étude des diagrammes de rayons X et la thermogravimétrie, peut s'expliquer avec les résultats de l'étude en solution : (A) pourrait être une forme monomère, se transformant avec le temps, en dimère (B).

Hantzsch ([2]) avait déjà signalé le cas des sels de l'acide violurique qui peuvent changer de couleur sans variation de poids : cette halochromie n'a pas reçu d'explication satisfaisante. Dans le cas des complexes d'argent, l'existence d'une condensation peut permettre d'interpréter ce phénomène.

(*) Séance du 16 juin 1969.

([1]) S. Valladas-Dubois et J. Lemerle, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 145; J. Lemerle et S. Valladas-Dubois, *Ibid.*, 261, 1965, p. 972.

([2]) A. Hantzsch et P. C. C. Isherwood, *Chem. Ber.*, 12, 1909, p. 986.

(*Laboratoire de Chimie IV*,
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'émission de nouvelles bandes du système* $B^2\Pi - X^2\Pi$ *de* NS *dans des réactions chimiluminescentes.* Note (*) de M. **Bernard Vidal**, Mlle **Odile Dessaux**, MM. **Jean-Pierre Marteel** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

Quarante-deux nouvelles bandes du système $B^2\Pi - X^2\Pi$ sont mises en évidence dans des chimiluminescences du radical NS. Le niveau vibrationnel $v' = 12$ a pu être observé.

L'émission du système $B^2\Pi - X^2\Pi$ de NS a été décrite pour la première fois par deux d'entre nous [1]. Depuis, ce système a été étudié par plusieurs auteurs : N. A. Narasimham et K. Srikameswarran [2], J. J. Smith et B. Meyer [3] et M. Peyron [4]. La présente Note a pour but de signaler des bandes inconnues de ce système mises en évidence par deux techniques différentes :

a. réaction chimiluminescente de l'azote activé sur des chlorures de soufre [5];

b. décharge hyperfréquence dans un mélange en régime dynamique comportant des traces de SF_6 dans l'azote. Il s'agit d'une méthode décrite par M. Peyron [4].

Tableau I.

Système $B^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$.

v'.	v''.	λ (Å).	ν (cm⁻¹) (calculé dans le vide).
0	1	3 461,5	28 881
2	7	4 248,7	23 530
3	7	4 111,2	24 317
4	7	3 985,9	25 081
4	8	4 168,0	23 985
4	10	4 581,9	21 819
5	12	4 882,2	20 476
6	1	2 982,7	33 517
6	3	3 207,3	31 164
6	10	4 295,0	23 330
7	4	3 252,9	30 733
7	11	4 343,2	23 018
8	2	2 956,7	33 811
8	4	3 176,7	31 470
8	11	4 208,2	23 757
9	1	2 797,6	35 734
9	4	3 103,7	32 210
9	5	3 219	31 057
10	3	2 932,7	34 088
11	3	2 872,4	34 804
12	0	2 557,5	39 089
12	1	2 639,2	37 879

TABLEAU II.

Système $B^2\Pi_{3/2}$ — $X^2\Pi_{3/2}$.

v'.	v''.	λ (Å).	ν (cm⁻¹) (calculé dans le vide).
0	1	3 479,0	28 735
4	7	4 006	24 955
4	8	4 190,1	23 859
4	10	4 607,7	21 697
5	11	4 670,2	21 407
5	12	4 908,2	20 369
6	2	3 103,5	32 212
6	3	3 222,0	31 027
6	11	4 511,4	22 160
7	2	3 033,4	32 957
7	3	3 145,6	31 781
7	4	3 264,9	30 620
7	11	4 367,6	22 890
7	12	4 572,2	21 865
8	4	3 187,5	31 363
9	1	2 805,8	35 630
9	2	2 907,2	34 433
9	4	3 114,8	32 095
12	0	2 565,0	38 974
12	1	2 647,0	37 767

Les spectres de ces émissions sont enregistrés grâce à un spectrographe « Medium Quartz Hilger et Watts », à optique interchangeable de quartz ou de verre, sur plaques « Hilford R. 40 Rapid Process » et « Kodak 103 *a* 0 ».

Les deux méthodes d'émission sélective du système $B^2\Pi - X^2\Pi$ de NS donnent des résultats comparables. On peut signaler toutefois que la seconde permet l'excitation du niveau vibrationnel $v' = 12$ qui n'a jamais été observé jusqu'ici.

Les caractéristiques spectroscopiques des nouvelles bandes ainsi que leur analyse vibrationnelle sont consignées dans les tableaux ci-dessus.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) G. PANNETIER, P. GOUDMAND, O. DESSAUX et N. TAVERNIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 91.

(2) N. A. NARASIMHAM et K. SRIKAMESWARAN, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A, 59, 1964, p. 227.

(3) J. J. SMITH et B. MEYER, *J. Mol. Spectry.*, 14, 1964, p. 160.

(4) M. PEYRON et LAM-THANH-MY, *J. Chim. Phys.*, 1967, p. 129.

(5) P. GOUDMAND et O. DESSAUX, *J. Chim. Phys.*, 1967, p. 135.

(B. V., J.-P. M. et P. G. : *Laboratoire de Photochimie, Chimie physique, U. E. R. de Chimie, Faculté des Sciences,* B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord*;
O. D. : *Laboratoire de Cinétique chimique,* 1, *rue Guy-de-la-Brosse,* 75-*Paris,* 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Préparation du disulfure de tungstène par sulfuration du trioxyde sous faible pression de sulfure d'hydrogène. Aspect cinétique et morphologique de cette réaction.* Note (*) de MM. **Frédéric Le Boëte** et **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Maurice Letort.

La sulfuration du trioxyde de tungstène par le sulfure d'hydrogène sous faible pression (1 à 80 torr) s'effectue entre 340 et 480°C et conduit à la formation du disulfure lamellaire WS_2. La vitesse de réaction est déterminée par la diffusion ionique des partenaires de la réaction dans la couche protectrice de sulfure et la morphologie de l'oxyde est conservée pour le sulfure, le coefficient d'expansion théorique étant égal à 1.

Des travaux antérieurs ont permis de montrer que les facteurs structuraux sont susceptibles d'orienter les mécanismes qui règlent la vitesse de transformation d'un métal en sulfure par action du sulfure d'hydrogène gazeux à basse pression. Nous avons constaté en particulier que la formation d'une phase lamellaire lors de la sulfuration du chrome ([1]), du molybdène ([2]), du tungstène [([2]), ([3])] et du thorium ([4]) conduit à des bouleversements morphologiques importants qui se répercutent sur les courbes de marche globale de la transformation. Ces réactions s'accompagnaient toutes d'une expansion importante du solide susceptible de déterminer la morphologie obtenue.

Dans le but de préciser l'importance de l'expansion vis-à-vis des facteurs structuraux, nous avons étudié une réaction solide-gaz qui conduit à la formation d'une phase solide de structure lamellaire et qui ne s'accompagne d'aucune expansion. Il s'agit de la sulfuration du trioxyde de tungstène en disulfure.

Cette réaction n'avait d'ailleurs fait jusqu'à présent l'objet d'aucune étude cinétique détaillée, seuls Leroy et Tridot ([5]) notent que dès 250°C, on observe la formation de WS_2 sans qu'aucune autre phase intermédiaire définie n'apparaisse.

Notre travail a été réalisé sur du trioxyde de tungstène WO_3 de provenance « Koch Light » (pureté : $> 99{,}9$ %). L'observation au microscope électronique montre qu'il s'agit de grains de forme sphérique ($\varnothing = 0{,}1\ \mu$) (*fig.* 1). La surface spécifique déterminée par la méthode BET à l'azote est de $44\ m^2.g^{-1}$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle que l'on pourrait attendre pour des grains de 0,1 μ de diamètre.

Entre 340 et 480°C sous des pressions de 1 à 80 torr de sulfure d'hydrogène il se forme du disulfure de tungstène suivant la réaction



$$3\,WO_{3(s)} + 7\,H_2S_{(g)} \rightarrow 3\,WS_{2(s)} + SO_{2(g)} + 7\,H_2O_{(g)}.$$

L'analyse par diffraction X et d'électrons ne révèle l'existence d'aucune phase intermédiaire.

Étant donné la faible quantité de solide initial sulfuré (10 mg) le volume important de l'appareillage suffit à rendre négligeable les pressions partielles de dioxyde de soufre et de vapeur d'eau.

Le disulfure préparé possède une structure hexagonale type lamellaire en C_7 et sa densité est de 7,55. Le coefficient d'expansion théorique de Pilling Δ est égal à 1. Il n'y a donc théoriquement aucun changement de volume du solide pendant la sulfuration. On constate d'ailleurs au

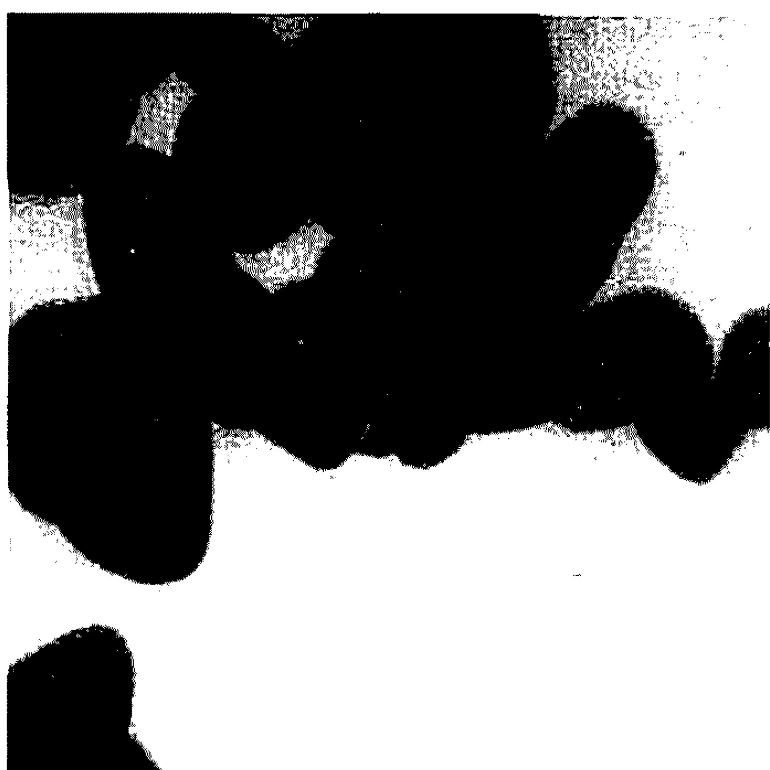


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Grains de WO_3. (G × 36 000.)
Fig. 2. — Grains de WS_2, $\xi = 1$. (G × 36 000.)

microscope électronique que la morphologie du sulfure est identique à celle de l'oxyde de départ et que la taille des grains ne varie pas (*fig.* 2). La surface spécifique reste pratiquement identique à celle de l'oxyde, soit $45\ m^2.g^{-1}$.

Du point de vue cinétique, on voit sur la figure 3 que les courbes de marche de réaction en fonction du temps ont une allure parabolique, la réaction débutant immédiatement avec une vitesse maximale.

L'énergie d'activation déterminée à partir de ces résultats en représentant $\log_{10} V_\xi = f(1/T)$ à différents degrés d'avancement est de 14 ± 1 kcal.M^{-1}.

Dans ces conditions, on peut supposer que le processus qui détermine la vitesse de réaction est unique et que la diffusion dans la couche de sulfure d'épaisseur croissante est seule à intervenir.

Contrairement à ce qui avait été mis en évidence pour des métaux (W, Mo, Th) [(2), (3), (4)] le processus interfacial externe est très rapide par rapport à celui de diffusion ionique. La variation de la vitesse globale de la sulfuration l'indique.

Ces résultats se justifient par le fait que lors de la sulfuration de WO_3 les mécanismes mis en jeu sont plus complexes qu'avec les métaux. Il faut en particulier tenir compte non seulement de la diffusion des ions métal et soufre mais aussi de celle des ions oxygène. Nous avons déjà montré que, dans ce cas, si certaines conditions sont réalisées [(6), (7)] la vitesse de réaction peut s'exprimer par une relation qui correspond à la loi parabolique ordinaire en symétrie sphérique pour un coefficient d'expansion égal à 1 et un coefficient d'évidement égal à 0.

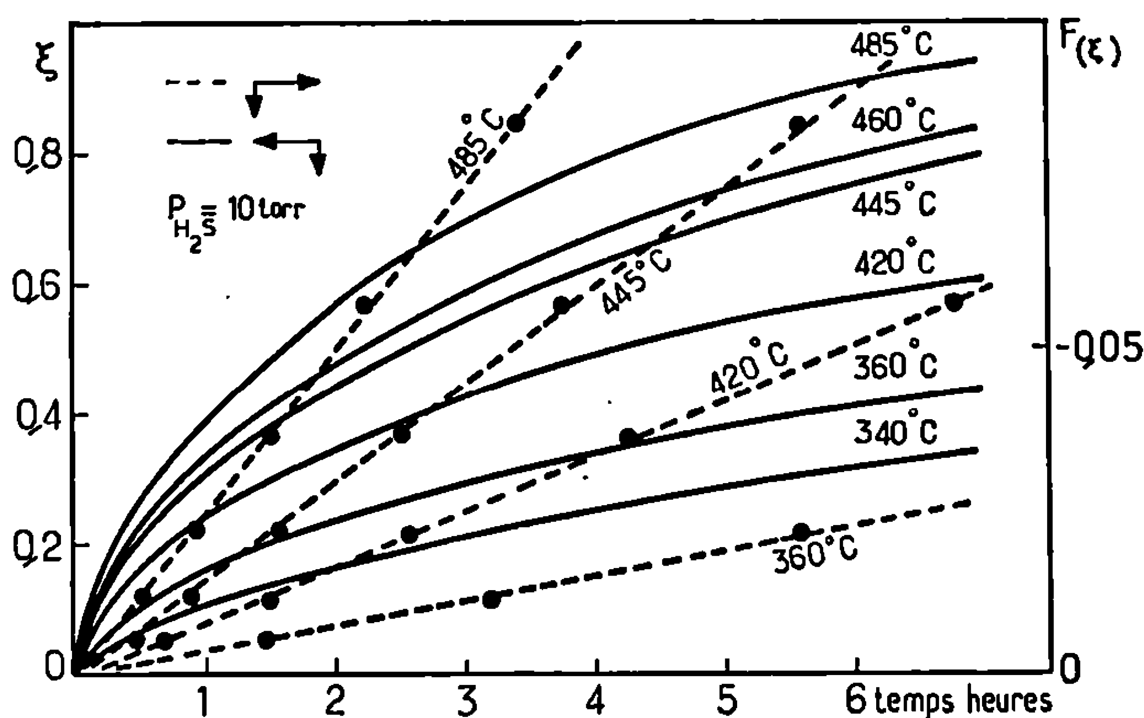


Fig. 3.

La loi qui exprime les courbes expérimentales est alors celle de Ginsling (8) :

$$\frac{2}{3}\xi + (1-\xi)^{\frac{2}{3}} - 1 = kt.$$

Les transformées obtenues en utilisant cette expression sont parfaitement linéaires et ce résultat justifie notre interprétation (*fig.* 3).

L'étude effectuée à différentes pressions et à température rigoureusement constante (478°C) indique que la vitesse de réaction est liée à la pression par la relation $k = f(p^{0,4})$ qui est du type de la loi d'adsorption de Freundlich (9). Il convient de noter que la réaction étudiée pour laquelle nous avons trouvé expérimentalement : *a.* une loi de température et une loi de pression bien définies à un degré d'avancement donné; *b.* la conservation de ces lois à toute autre valeur du degré d'avancement, doit être réglée par un processus unique (la diffusion).

Sa vitesse s'exprime par une loi à variables séparées $V = k_1(T)\,k_2(P)\ldots f_{(\xi)}$ (10) et toutes les courbes $\xi = f(t)$ peuvent se ramener par une affinité à une courbe unique (11).

En conclusion, nous avons établi que la préparation d'un sulfure lamellaire à partir d'une autre phase solide ne conduit pas nécessairement à la formation d'un sulfure de grande surface et de morphologie tourmentée

car il faut pour cela qu'interviennent des tensions mécaniques qui provoquent les décollements des feuillets. Si le Δ est égal à 1 comme c'est le cas ici la morphologie initiale est conservée.

Cet exemple montre à nouveau que la connaissance des facteurs qui déterminent le chemin pris par une réaction solide-gaz pour se développer est indispensable pour le choix du mode de préparation d'un solide déterminé en fonction de son utilisation.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) C. Mathiron et J. C. Colson, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 521.
(2) F. Le Boète, C. Mathiron, S. Toesca, D. Delafosse et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(3) J. C. Colson et P. Barret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 303.
(4) S. Toesca, F. Le Boète, J. C. Colson et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1099.
(5) B. Ampe, J. M. Leroy, D. Thomas et G. Tridot, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 801.
(6) P. Barret, J. C. Colson et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 83.
(7) J. C. Colson, D. Delafosse et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1968, p. 146.
(8) A. M. Ginsling et B. P. Brounshtein, *J. Appl. Chem.*, S. S. S. R., 23, 1950, p. 1249.
(9) H. Freundlich, *Z. Physik. Chem.*, 57, 1906, p. 385.
(10) P. Barret, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1277.
(11) A. Pacault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *La tension interfaciale au voisinage du maximum électrocapillaire.* Note (*) de M. **Edgar Verdier**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude des courbes électrocapillaires du mercure en présence de solutions diluées de chlorure de potassium, enregistrées automatiquement, révèle l'existence, au voisinage du maximum, d'une discontinuité qui correspond au minimum sur les courbes de capacité différentielle.

On sait que les courbes représentant la variation de la capacité différentielle d'une électrode à gouttes de mercure en fonction du potentiel appliqué présentent, dans certaines conditions, des minimums très prononcés. Ceux-ci apparaissent comme de véritables discontinuités sur les courbes dans un domaine très restreint de potentiels (moins de 50 mV) et se situent dans une région très voisine du potentiel du maximum électrocapillaire. On les observe seulement dans le cas de solutions relativement diluées et pour une série d'halogénures d'un même cation, le phénomène apparaît pour des solutions d'autant plus concentrées que l'anion est moins fortement adsorbé.

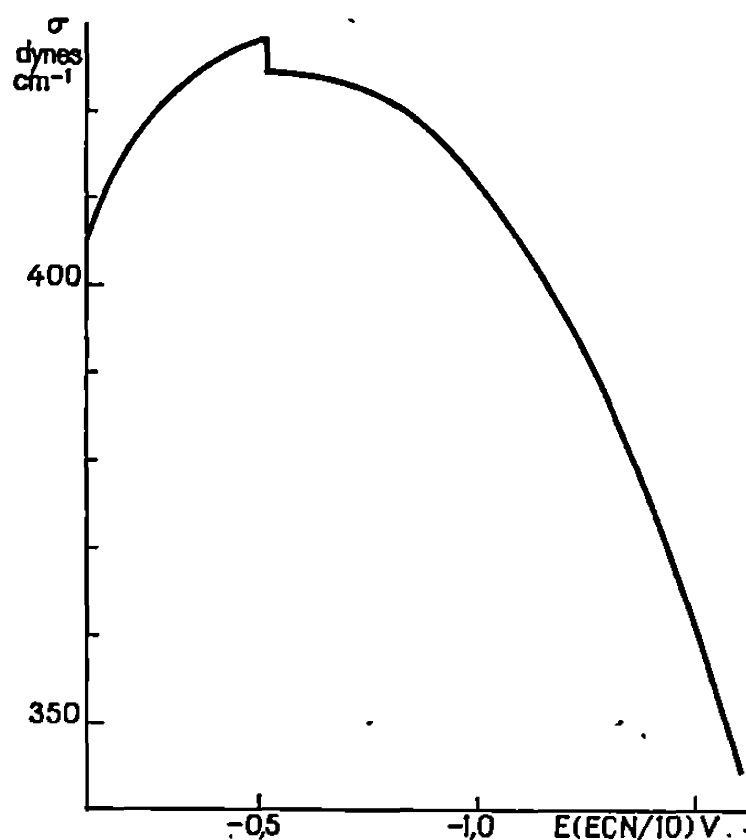
Aucun chercheur, par contre, ne semble avoir indiqué l'existence de discontinuités sur les courbes électrocapillaires du mercure pour les mêmes solutions qui devraient correspondre aux minimums observés sur les courbes de capacité différentielle. On trouve dans la littérature ([1]) des auteurs qui affirment même, que dans le domaine des potentiels où l'électrode à gouttes est complètement polarisée, les courbes électrocapillaires sont parfaitement continues. Il est vrai que Heyrovsky ([2]) dans ses études électrocapillaires avait noté de nombreuses anomalies, mais celles-ci étaient invariablement associées avec des phénomènes de décharge d'ions à l'électrode.

Or, si l'on tient compte de la relation reliant la capacité différentielle C, à la tension interfaciale mercure-solution σ, et au potentiel E, $C = d^2\sigma/dE^2$, on est forcé d'admettre qu'une discontinuité dans la capacité différentielle doit se traduire par une anomalie apparente sur la courbe électrocapillaire correspondante. C'est en effet ce qui a pu être vérifié.

Le dispositif utilisé qui permet d'enregistrer automatiquement la variation du temps de gouttes d'une électrode à gouttes de mercure en fonction du potentiel a été décrit ailleurs ([3]). Le temps de goutte étant relié à la tension interfaciale, il est possible, à partir de ces données, de tracer les courbes électrocapillaires dans un grand domaine de potentiels allant de 0 à — 1,6 V, avec une précision de l'ordre de 0,4 %, c'est-à-dire 1,5 dynes.cm^{-1} dans le cas d'une solution de KCl. Une série de mesures effectuées sur des solutions diluées et notamment 0,01 à 0,001 M en KCl montrent qu'il existe effectivement une discontinuité dans la région du

maximum électrocapillaire qui correspond à une diminution brusque de la tension interfaciale de l'ordre de 3 dynes.cm^{-1}. Cette chute est suivie d'un domaine où il n'y a pas de variation avec le potentiel au-delà duquel la courbe reprend une allure normale (*voir* figure).

Théoriquement il devrait être possible d'établir la courbe de capacité différentielle en différenciant deux fois les courbes électrocapillaires. Cependant il est difficile d'espérer que l'on puisse ainsi par une méthode graphique retrouver des valeurs aussi précises que celles obtenues expérimentalement à l'aide d'un pont d'impédance fonctionnant en alternatif. Néanmoins on peut établir à partir des données électrocapillaires l'allure



Courbe électrocapillaire : KCl 0,001 M.

générale que doivent avoir les courbes de capacité différentielle ainsi calculées. En effet, celle-ci s'avère être identique à celle des courbes que l'on trouve dans la littérature et l'on constate que l'anomalie apparente, observée sur les courbes électrocapillaires au voisinage du maximum, correspond exactement au minimum des valeurs de la capacité différentielle ([1]).

Ici apparaît tout l'intérêt d'un enregistrement continu de la variation de la courbe, temps de goutte en fonction du potentiel appliqué qui permet d'observer un phénomène qui avait échappé à des travailleurs utilisant une technique similaire mais opérant point par point. C'est ainsi que Conway et Gordon ([4]) donnent pour une solution de KCl 0,001 M une courbe parfaitement continue malgré le fait qu'ils réussissent à atteindre une excellente précision dans leur mesure de l'ordre 0,04 dynes.cm^{-1}. Par ailleurs, Mohilner ([1]) généralisant les résultats qu'il a obtenus pour des solutions de KBr affirme que « la tension interfaciale d'une électrode parfaitement polarisée, pour une solution donnée, est une fonction continue à valeur unique du potentiel ». S'il est vrai que pour des solutions de KBr

où l'ion Br^- est plus fortement adsorbé que l'ion Cl^- le phénomène doit se produire à des concentrations plus diluées, il n'en est pas moins surprenant de constater qu'aucun effort ne semble avoir été fait pour expliquer comment on peut obtenir pour une même solution une courbe électrocapillaire parfaitement continue alors que la courbe de la capacité différentielle présenterait un minimum prononcé.

Des mesures de l'excès superficiel pour les cations $\Gamma_{K^+} = (\partial\sigma/\partial\mu)_{E^-}$ et les anions $\Gamma_{Cl^-} = (\partial\sigma/\partial\mu)_{E^+}$ où μ est le potentiel chimique du sel et E^- et E^+ sont les potentiels de l'électrode à gouttes par rapport à une électrode réversible aux anions et aux cations dans la même solution, calculé à partir des courbes électrocapillaires, permettent d'établir que dans la région où existe la discontinuité, le nombre d'anions présents à la surface même de l'électrode est insuffisant pour assurer l'électroneutralité. Il en résulte ce qu'on pourrait considérer comme un excès superficiel négatif. Ceci impose comme conditions le refoulement des cations au voisinage immédiat de l'électrode vers les couches profondes de la solution. On se trouve donc devant une situation qui constituerait un renversement de l'adsorption spécifique et l'afflux des cations serait à l'origine de la chute brusque de la tension interfaciale observée.

Ceci souligne l'intérêt de ces mesures et d'une technique qui permet non seulement de déterminer rapidement et avec une précision adéquate la tension interfaciale dans un large domaine de potentiels, mais également d'évaluer d'une manière peut-être plus directe et probablement aussi précise qu'à partir des mesures de capacité différentielle, les courbes d'excès superficiel des ions à la surface de l'électrode desquelles il est possible de tirer des conclusions sur le comportement des ions au voisinage de l'électrode et sur la structure de la couche double.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) D. M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry*, 1, J. Bard Éd., Marcel Dekker, New York, 1966, p. 253.

(2) J. Heyrovsky et J. Kuta, *Principles of Polarography*, Czech. Academy of Sciences, Prague, 1965, p. 23.

(3) E. Verdier, R. Grand et P. Vanel, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 376.

(4) B. E. Conway et L. G. M. Gordon, *J. Electroanal. Chem.*, 15, 1967, p. 7.

(Équipe polarographique C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
34-*Montpellier, Hérault.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Dissolution anodique du film formé cathodiquement sur l'électrode de magnésium en solutions aqueuses : comparaison entre divers électrolytes.* Note (*) de M. **Georges-Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la dissolution anodique du film formé cathodiquement sur l'électrode de magnésium dans des solutions aqueuses, contenant différents électrolytes. On constate que les résultats obtenus dans le cas de $Mg(ClO_4)_2$ se généralisent qualitativement aux autres cas. L'influence de l'anion sur la cinétique des phénomènes apparaît importante alors que celle du cation est faible.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions étudié la transformation de la couche formée anodiquement sur l'électrode de magnésium ([2]), en film d'hydroxyde, et la dissolution anodique de ce dernier, en milieu perchlorate de magnésium. Par la suite nous avons cherché à observer l'influence sur la cinétique du phénomène des potentiels de formation et de dissolution du film d'hydroxyde dans divers électrolytes.

La technique expérimentale est la même que précédemment [([1]), ([2])]. Après avoir procédé à un traitement anodique de l'électrode à + 0,635 V par rapport à l'électrode à hydrogène, nous la maintenons pendant une durée t_c au potentiel cathodique V_c, puis nous la polarisons à nouveau à un potentiel anodique V_a jusqu'à observation du courant stationnaire.

La cinétique de rétablissement de ce dernier peut être caractérisée, d'une part par la durée t_R nécessaire pour obtenir la valeur stationnaire du courant et, d'autre part, par la forme des courbes de densité de courant anodique en fonction du temps qui laissent apparaître deux phénomènes distincts ([1]).

Nous avons observé les variations des caractéristiques des courbes $t_R(t_c)$, d'une part lorsqu'on fait varier les valeurs des potentiels V_a et V_c, et d'autre part dans différents électrolytes de concentration 2 N : $Mg(ClO_4)_2$, $MgCl_2$, $LiClO_4$. Les résultats obtenus sont portés sur les figures 1, 2 et 3.

La comparaison de ces différentes courbes suggère un certain nombre de conclusions. La forme générale des courbes $t_R(t_c)$ est très constante, bien que les valeurs de leurs caractéristiques varient considérablement d'un cas à l'autre. L'étalement considérable de l'échelle des temps de formation, dans le cas de $MgCl_2$ (*fig.* 3) fait apparaître au début de la courbe un palier d'ordonnée nulle qui indique que le phénomène de la transformation de la couche anodique débute très lentement même sous des courants cathodiques importants. Cette particularité des courbes peut d'ailleurs être

observée, bien que le phénomène soit beaucoup plus bref, sur les courbes 1*a* ([1]) et 2*b*.

Considérons ensuite l'influence des variations des potentiels V_a et V_c sur la cinétique des phénomènes. Les remarques que l'on peut faire étaient prévisibles. Pour une solution donnée :

— plus le potentiel de formation du film est cathodique et plus le temps nécessaire pour atteindre la palier final de la courbe $t_R(t_c)$ est faible;

— le temps t_c correspondant au maximum de la courbe $t_R(t_c)$ semble indépendant du potentiel de dissolution du film, mais la valeur maximale correspondante de t_R est fonction de ce potentiel.

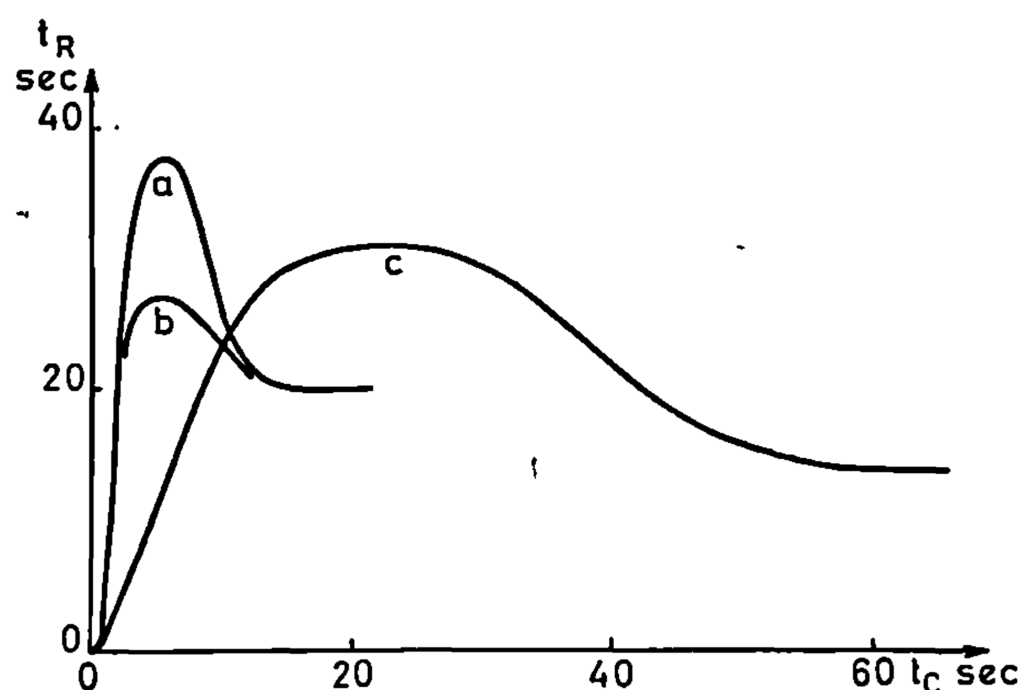


Fig. 1. — Solution : $Mg(ClO_4)_2$, 2N.

Courbe *a* : $V_c = -3,35$ V; $V_a = -0,35$ V [Réf. ([1])];
» *b* : $-3,35$ V; $+0,635$ V;
» *c* : $-2,35$ V; $+0,635$ V.

Ces résultats apparaissent évidents si nous supposons que les transformations entre la couche anodique et le film cathodique sont essentiellement électrochimiques, les variations de la vitesse de transformation et la densité de courant variant dans le même sens. Toutefois la non-linéarité de la relation entre ces deux grandeurs suggère la présence de réactions complexes. Il faut noter également que les variations des valeurs des durées correspondant au maximum et au plateau final de la courbe $t_R(t_c)$ ne semblent pas être en relation simple avec les variations de la densité de courant.

Pour une même concentration la comparaison entre différents électrolytes fait apparaître les points suivants :

— les valeurs de la durée t_c correspondant au maximum de la durée t_R et de celle nécessaire pour obtenir le plateau final semblent, en présence du même anion, indépendantes du cation (courbes 1*a*, 2*a*), celui-ci semblant par contre avoir une influence très nette sur la valeur de la durée t_R maximale. Il n'est pas possible de conclure avec certitude sur ce point car au

potentiel de formation V_c considéré : — 3,35 V, l'ion Li^+ est réactif et de ce fait il pourrait perturber la réaction;

— la nature de l'anion a une influence considérable, en présence du même cation, sur toutes les caractéristiques de la courbe $t_R(t_c)$. On voit

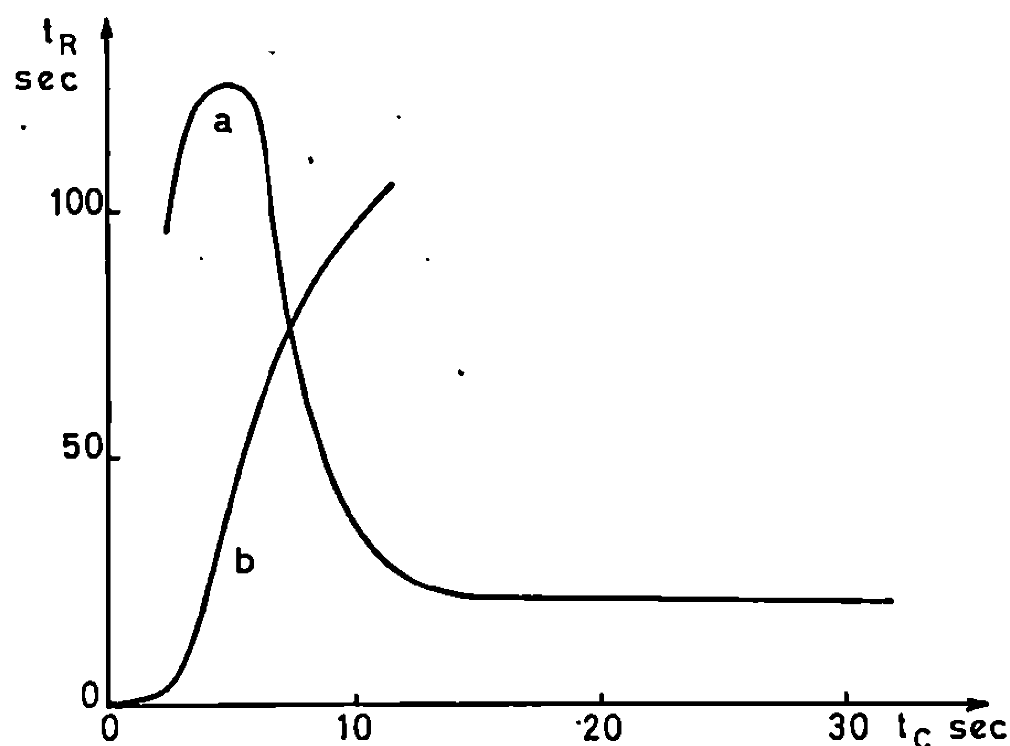


Fig. 2. — Solution : $LiClO_4$, 2N.
Courbe *a* : $V_c = -3,35$ V; $V_a = -0,35$ V;
» *b* : $-2,35$ V; $-0,35$ V.

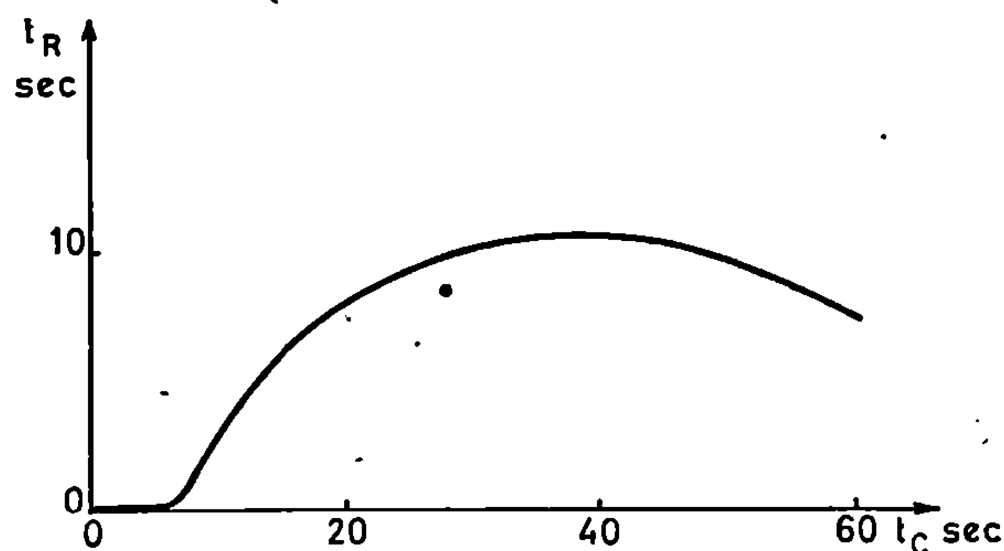


Fig. 3. — Solution : $MgCl_2$, 2N.
$V_c = -3,35$ V; $V_a = +0,635$ V.

ici que, en présence d'ions Mg^{2+}, l'ion Cl^- (courbe 3), ralentit considérablement, par comparaison avec l'ion ClO_4^- (courbe 1*b*) la formation et la mise en équilibre du film d'hydroxyde au potentiel le plus cathodique, mais que par contre le film formé dans ces conditions est détruit beaucoup plus rapidement par le passage d'un courant anodique.

On peut conclure de ces expériences, d'une part que les résultats observés avec les solutions 2N, $Mg(ClO_4)_2$ se généralisent qualitativement aux autres solutions et que, d'autre part, si l'influence de la nature du cation sur les résultats paraît faible, celle de l'anion est au contraire très impor-

tante. Une étude systématique devrait permettre de dégager des lois de variations plus précises pour les différentes caractéristiques de la cinétique du phénomène étudié, et d'obtenir ainsi des informations sur la participation de l'électrolyte aux réactions à l'électrode de magnésium.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) G. G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1023.

(2) G. G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 21.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Conductivité électrique de mélanges binaires d'électrolytes* (1-1) *en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Jacques Quint** et **André Viallard**, présentée par M. Maurice Letort.

L'emploi des résultats de la théorie d'Onsager-Kim pour calculer la conductivité d'un mélange d'électrolytes montre que ces résultats peuvent être utilisés à des concentrations beaucoup plus élevées que celles pour lesquelles la théorie reste valable.

Le calcul *a priori* de la conductivité des mélanges d'électrolytes en solution aqueuse a été abordé par Onsager-Kim [1]. Cette théorie s'appuie sur un modèle simple d'ions ponctuels, traite le milieu comme un milieu continu de constante diélectrique bien définie, utilise des approximations (développements en séries limités à leurs premiers termes) et se limite aux effets d'électrophorèse et de relaxation. En dépit de ces simplifications, le formalisme mathématique reste lourd et difficile à manipuler. Or, il arrive fréquemment au physicochimiste, particulièrement au cinéticien, d'avoir à connaître la relation conductivité-concentration pour un milieu en évolution.

Expérimentalement, on constate [2] que, pour un mélange binaire avec un ion commun de concentration constante, la conductivité équivalente s'écarte plus ou moins d'une variation linéaire avec la fraction équivalente x ($0 \leq x \leq 1$) de l'un des électrolytes. Nous avons pu montrer [2] qu'une précision expérimentale de l'ordre de 0,05 % permet de mettre en évidence un écart $\Delta\Lambda$ variant sensiblement suivant une loi du second degré de la forme

$$\Delta\Lambda = A x (1 - x),$$

où A est un paramètre caractéristique du mélange considéré, ce qui permet, avec une précision satisfaisante, de calculer la conductivité du mélange moyennant la connaissance :

1° des conductivités équivalentes des électrolytes purs à la concentration donnée;

2° du paramètre A déterminé à l'aide d'une mesure dans le domaine d'écart maximal ($x = 1/2$) pour plus de précision.

Remarque. — Cette relation est purement empirique. On pourrait se demander néanmoins ce que donnerait l'utilisation des relations d'Onsager-Kim pour des concentrations sortant des domaines d'approximation dans lesquels ces lois sont théoriquement valables.

Théorie d'Onsager-Kim (Résultats). — La conductivité équivalente d'un ion j parmi s ions en solution est donnée par la relation

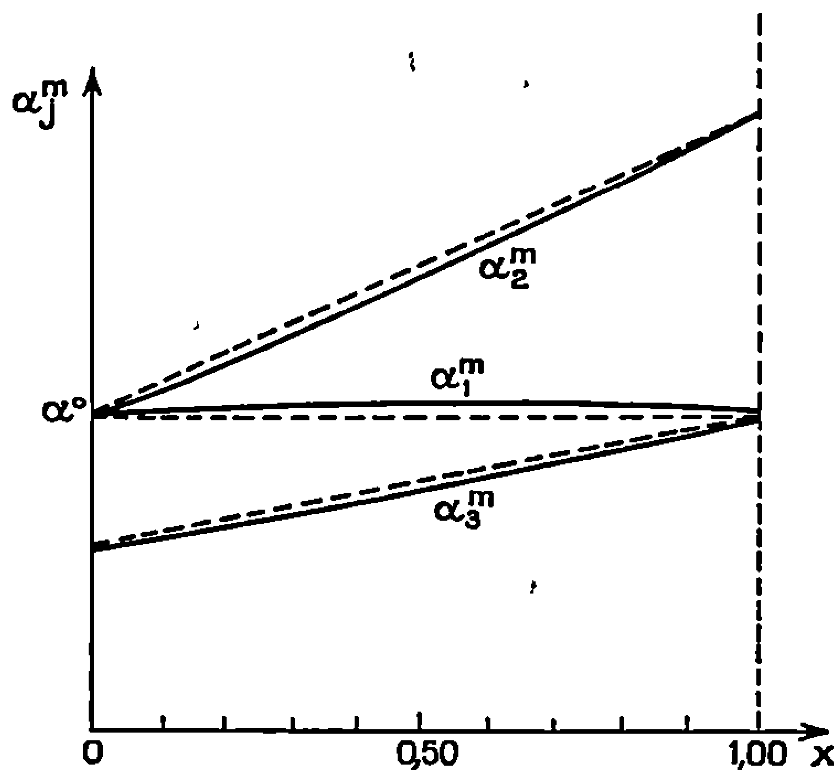
$$\Lambda_j = \Lambda_j^0 - [\Phi\,|z_j| + \theta\,\Lambda^0\,\alpha_j^m]\,c^{\frac{1}{2}},$$

avec

$$\Phi = \sqrt{\frac{\pi}{250\,R}}\,\frac{N_A^2 e^3}{3R}\,\frac{\sqrt{2}}{\eta\,(DT)^{\frac{3}{2}}},$$

$$\theta = \frac{965}{18}\,\frac{N_A e^2}{\sqrt{250\,\pi R}}\,\frac{1}{(DT)^{\frac{1}{2}}},$$

où Λ_j^0 est la conductivité équivalente limite de l'ion j; Φ, le coefficient électrophorétique; α_j^m, le coefficient de relaxation dans le mélange; c, la concentration équivalente du mélange.



α_j^m est fonction de la composition du mélange. Sa variation, très complexe, ne peut être mise *a priori* sous forme analytique.

Nous avons donc calculé ce coefficient à l'aide de moyens électroniques et construit les courbes $\alpha_j^m(x)$ (*voir* schéma).

— Pour $x = 0$ et $x = 1$ il apparaît comme caractéristique du type d'ion : $\alpha_{i/ij}^0 = \alpha_{j/ij}^0 = \sqrt{2} - 1 = \alpha^0$ pour des ions monovalents, quels que soient la température et le solvant.

— Pour $0 < x < 1$ il varie avec x suivant une loi *quasiment* linéaire pour les ions i et j [mélanges d'électrolytes (1-1) ik et jk] et du second degré, mais de très faible extremum pour l'ion commun (*voir* schéma).

Ces faits nous ont conduits à tenter d'exprimer à l'aide de formes analytiques simples les variations des coefficients α_j^m soit

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1^m &\# \alpha_1^0 + \delta_1 x(1-x) \\ \alpha_2^m &\# \alpha_2^0 + \delta_2 x \\ \alpha_3^m &\# \alpha_3^0 + \delta_3(1-x) \end{aligned}\right\} \quad \begin{array}{c}\text{avec } \alpha_1^0 = \alpha_2^0 = \alpha_3^0 \\ \text{pour des ions 1, 2, 3 monovalents.}\end{array}$$

Les coefficients δ_j sont évalués graphiquement sur les courbes $\alpha^m(x)$. Il en résulte pour le mélange :

$$\Lambda \# \left\{ \Lambda_1^0 - [\Phi | z_1 | + \Lambda_1^0 \theta \alpha_1^0] c^{\frac{1}{2}} \right\} - \theta \delta_1 \Lambda_1^0 c^{\frac{1}{2}} x(1-x)$$
$$+ (1-x) \left\{ \Lambda_2^0 - [\Phi | z_2 | + \Lambda_2^0 \theta \alpha_2^0] c^{\frac{1}{2}} \right\} - \theta \delta_2 \Lambda_2^0 c^{\frac{1}{2}} x(1-x)$$
$$+ x \left\{ \Lambda_3^0 - [\Phi | z_3 | + \Lambda_3^0 \theta \alpha_3^0] c^{\frac{1}{2}} \right\} - \theta \delta_3 \Lambda_3^0 c^{\frac{1}{2}} x(1-x)$$

et en posant

$$\Lambda_i^l = \Lambda_i^0 - [\Phi | z_i | + \theta \Lambda_i^0 \alpha_i^0] c^{\frac{1}{2}}$$

(conductivité équivalente limite d'Onsager).

$$\boxed{\Lambda \# [(1-x) \Lambda_{12}^l + x \Lambda_{13}^l] + A_0 x(1-x),}$$

avec

$$\boxed{A_0 = -\theta c^{\frac{1}{2}} (\delta_1 \Lambda_1^0 + \delta_2 \Lambda_2^0 + \delta_3 \Lambda_3^0),}$$

$\Delta\Lambda = A_0 x (1-x)$ sera l'écart à la linéarité.

Dans le tableau suivant, dans une première colonne, nous avons indiqué la nature des mélanges effectués, dans une deuxième colonne la concentration globale du mélange, dans une troisième colonne la valeur de A_{exp}, dans une quatrième colonne la valeur de A_0 calculé à l'aide de la théorie d'Onsager, dans la cinquième colonne nous avons porté l'écart relatif entre Λ_{exp} et Λ_{calc} calculé en employant A_0.

TABLEAU.

Mélanges à 25°C.	c (équiv./l).	A_{exp} ($\Omega^{-1}.cm^2.équiv^{-1}$).	A_0 ($\Omega^{-1}.cm^2.équiv^{-1}$).	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp} - \Lambda_{calc}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$
AcNa-Na Cl	0,1	—1,68	—1,17	$1,3.10^{-3}$
AcNa-Na NO_3	0,1	—1,05	—0,89	$6,6.10^{-4}$
φ CO_2Na-Na Cl	0,1	—2,20	—1,88	$1,3.10^{-3}$
φ CO_2Na-Na NO_3	0,1	—1,54	—1,55	$6,3.10^{-4}$
KI-KAc	0,1	—1,78	—1,19	$2,2.10^{-3}$
NaF-Ac Na	0,1	—0,73	—0,21	$6\ .10^{-4}$
HCO_2Na-Ac Na	0,1	+0,26	—0,20	$1,1.10^{-3}$
HCO_2Na-Na Cl	0,1	+0,48	—0,39	$1,6.10^{-3}$
HCO_2Na-NaNO_3	0,1	+0,22	—0,25	$9,8.10^{-4}$
φ CO_2Li-φ CO_2Na	0,1	—0,35	—0,16	$6,4.10^{-4}$

Résultats. — Les écarts observés sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales (entre 10 et 5.10^{-4}).

Conclusion. — Pour les mélanges étudiés, l'écart à la linéarité des courbes $\Lambda(x)$ peut être, dans une première approximation, calculé à l'aide de la théorie d'Onsager-Kim. Il est à noter, sur le plan théorique, le carac-

tère inattendu de ce résultat. La théorie d'Onsager-Kim a en effet été établie pour des solutions très diluées (nécessité d'ordre mathématique). Elle conduit ainsi à des valeurs de conductivité du mélange incorrectes; cependant, l'écart à la linéarité, calculé pour une composition donnée et à la concentration globale, est identique, à la précision indiquée ci-dessus, à l'écart observé avec les courbes expérimentales.

La théorie d'Onsager-Kim peut ainsi être utilisée à des concentrations relativement élevées, ce qui semble indiquer que les effets autres que l'effet dit de relaxation (limité aux termes en $c^{1/2}$) dû à l'asymétrie de l'atmosphère ionique, s'ajoutent de façon sensiblement linéaire avec la composition du mélange.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) L. Onsager et S. K. Kim, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 215.

(2) J. Quint et A. Viallard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 913.

(*Laboratoire de Chimie physique II,
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE NUCLÉAIRE. — *Définition de la rétention dans le cas où le produit de recul se trouve sous plusieurs formes chimiques.* Note (*) de M. **Aurelian Calusaru**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cas d'une combinaison complexe d'un métal ou d'un composé oxyanionique d'un élément où, après l'irradiation par les neutrons, le produit de recul se trouve en plusieurs formes chimiques (par exemple en plusieurs formes de valence) il est nécessaire d'éclaircir la définition de la rétention. D'une manière très générale il est bien connu [1] qu'on peut définir la rétention R comme le rapport entre la radioactivité de l'ion sous forme complexe ou de l'élément sous forme oxyanionique, $\Delta(c)$, et la valeur qui représente la somme de la même radioactivité plus la radioactivité des produits de recul $\Delta(r)$

$$\text{(1)}\qquad R = \frac{\Delta(c)}{\Delta(r) + \Delta(c)}.$$

Si le produit de recul se forme en plusieurs formes chimiques, son activité peut être exprimée par la somme :

$$\text{(2)}\qquad \Delta(r) = \Delta(r_1) + \Delta(r'_1) + \Delta(r_2) + \Delta(r'_2) + \ldots + \Delta(r_m) + \Delta(r'_n) = \sum_{i=1}^{i=m} \Delta(r_i) + \sum_{j=1}^{j=n} \Delta(r'_j).$$

Dans ce cas, la relation (1) devient

$$\text{(3)}\qquad R = \frac{\Delta(c)}{\sum_{i=1}^{i=m} \Delta(r_i) + \sum_{j=1}^{j=n} \Delta(r'_j) + \Delta(c)}.$$

L'expression de la rétention sous la forme des rapports (1) et (3) ne tient compte ni du fait que seulement l'une des formes r_i ou r'_j peut participer au processus de guérison, ni de l'éventualité des transformations du r_i en r'_j.

Par différence avec la définition exprimée par le rapport (1) on peut considérer la rétention comme le rapport entre l'activité de l'ion sous forme complexe (ou de l'élément sous forme oxyanionique) et la valeur qui représente la somme de la même activité plus l'activité des produits de recul sous la forme qui peut participer au processus de guérison seulement. Si on considère que cette dernière forme est r'_j, alors la rétention peut être exprimée par le rapport

$$\text{(4)}\qquad R = \frac{\Delta(c)}{\sum_{j=1}^{j=n} \Delta(r'_j) + \Delta(c)}.$$

La relation qui existe entre les diverses formes chimiques r_i et r_j peut s'exprimer, par analogie à la rétention, au moyen du rapport

$$(5) \qquad R' = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \Delta(r'_j)}{\sum_{i=1}^{i=m} \Delta(r_i) + \sum_{j=1}^{j=n} \Delta(r'_j)}.$$

Ce dernier rapport est fondé sur la possibilité que la réaction suivante se produise :

$$(6) \qquad \sum_{i=1}^{i=m} \Delta(r_i) \xrightarrow{\text{processus chimique}} \sum_{j=1}^{j=n} \Delta(r'_j).$$

Si seulement une partie des produits r peut se transformer en fournissant des produits r', il faut éliminer de la somme tous les autres membres qui restent inchangés.

La relation (1) est applicable dans le cas où le produit de recul se trouve seulement dans des formes chimiques qui peuvent participer dans le processus de guérison ou dans le cas où la relation (6) est totale et se produit dans un intervalle des températures inférieur à la température où commence la guérison thermique. D'une façon plus générale, elle est utile pour les applications pratiques lorsqu'on se refére à la séparation des isotopes en se fondant sur l'effet de Szilard et Chalmers. Pour les études de cinétique des processus de guérison thermique ou de cinétique des réactions parallèles à ces processus il est nécessaire d'utiliser les rapports (4), respectivement (5).

On connaît des systèmes représentés par les complexes du fer trivalent dans lesquelles le produit de recul se trouve dans deux formes de valence : Fe^{3+} et Fe^{2+}. Les rapports (3) et (4) dans la forme simple de ce cas particulier ont été utilisés dans l'étude du coupferrate de fer irradié par neutrons [2] et le rapport (5) dans les mêmes conditions simplifiées pour l'étude de la cinétique d'oxydation du Fe^{2+} de recul à Fe^{3+} dans le cas du trioxalatoferrate de potassium irradié par neutrons [3].

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) W. LIBBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1930; M. HAÏSSINSKY, *La Chimie nucléaire et ses applications*, Masson, Paris, 1957, p. 414.
(2) A. CALUSARU et A. RUSI, *Radiochim. Acia*, 9, 1968, p. 1.
(3) A. CALUSARU et A. RUSI, *Radiochim. Acta*, 6, 1966, p. 147.

(*Institut de Physique atomique,*
Laboratoire de Radiochimie,
B. P. n° 35, *Bucarest,*
République Socialiste de Roumanie.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Quelques aspects de la recristallisation primaire du nickel, observés en dynamique sous le faisceau d'électrons d'un microscope électronique haute tension.* Note (*) de MM. **Pierre Merklen** et **Ei-Ichi Furubayashi**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'utilisation d'un microscope électronique fonctionnant avec une tension d'accélération de 500 kV nous a permis de suivre dynamiquement la recristallisation primaire du nickel fortement déformé sur des échantillons suffisamment épais pour que les résultats obtenus soient comparables à ceux tirés des observations faites à l'état massif. En particulier, ces expériences nous ont permis de suivre, en continu, la formation de macles de recuit et d'émettre quelques hypothèses sur leur processus de formation. D'autre part, nous avons observé que, pendant la croissance du germe recristallisé, le joint de grain en mouvement laissait, dans le cristal, des défauts d'empilement.

Une des premières études par microscopie électronique de la recristallisation d'un métal fortement déformé a été faite par Bollmann ([1]) sur le nickel. Il faisait ses observations sur des lames minces préparées à partir d'échantillons déformés puis recuits à l'état massif. Il a montré que l'on pouvait observer des germes maclés dès le début de la recristallisation primaire et que la croissance du grain dans la matrice se fait indépendamment de son degré de restauration. Il nous a paru intéressant de suivre dynamiquement ce processus. Nous avons recuit dans le microscope électronique, au moyen d'une platine chauffante, des échantillons déformés puis amincis à une épaisseur convenable pour être transparents sous le faisceau d'électrons utilisé.

Nous avons utilisé un nickel très pur ayant une teneur globale en impuretés de $25 . 10^{-6}$. Les lames minces ont été préparées à partir d'échantillons laminés unidirectionnellement à un taux de réduction de 96 %. Pendant la déformation, à la température ambiante, nous avons pris soin d'éviter tout échauffement de l'échantillon. Une étude préliminaire ([2]), faite avec un microscope ordinaire (100 kV) ne permettant pas d'observer des lames d'épaisseur supérieure à 0,2 μ, a confirmé les résultats de Bollmann concernant la croissance du grain; mais, sur des échantillons d'épaisseur aussi faible, nous n'avons jamais pu observer la présence de macles. D'autre part, après 1 h de recuit, les germes recristallisés apparaissent à 500°C au lieu de 250°C pour des échantillons recuits avant d'être amincis. Au N. R. I. M. nous avons pu disposer du microscope SH.5 B fonctionnant avec une tension d'accélération de 500 kV, ce qui nous a permis d'observer des lames de 0,5 à 0,7 μ d'épaisseur. Fujita et son équipe ([3]) ont montré que, pour observer sur une lame mince des phénomènes analogues à ceux se produisant à l'état massif, il faut qu'elle ait une épaisseur supérieure à 1 μ. Nos échantillons ont cependant un comportement très proche de celui des lames préparées après recuit : nous observons des macles de recuit

(Planches I et II) et la température nécessaire pour observer des germes recristallisés après 1 h de recuit est abaissée de 500 à 350°C.

Nous remarquerons tout d'abord (*fig.* 1 *a* et 1 *b*) que pendant la croissance du grain, le joint laisse derrière lui dans le cristal des défauts d'empilement. Ceux-ci sont limités d'un côté par la surface de l'échantillon et de l'autre par une dislocation partielle à l'intérieur du cristal. Ces défauts d'empilement étant ancrés sur la surface, on peut penser que leur présence est due à un effet d'épaisseur. Cependant, leur présence dans des échantillons de nickel recuits puis amincis [4] et lors de la recristallisation des alliages Ni-Fe [5] montre qu'ils sont bien associés au mouvement du joint de grain par un mécanisme qui reste à discuter [4]. Au cours des recuits ultérieurs, ces défauts disparaissent entièrement ou bien laissent subsister une dislocation parfaite. Si ces défauts sont espacés d'une ou deux distances interatomiques seulement, lorsque l'on poursuivra le recuit, le mouvement des dislocations partielles au lieu de conduire à cette disparition, va former de petites macles par un mécanisme polaire. Le profil de la petite macle de la figure 1 *a* montre, dans le joint cohérent qui la borde à droite, une structure de dislocations qui semble confirmer cette hypothèse. D'autre part, on remarquera aussi que, du corps de la macle partent des pointes qui sont les extrémités des défauts d'empilement préexistant. Après un recuit prolongé, ces extrémités vont disparaître et il ne restera qu'un petit cristal maclé à formes géométriques simples [4].

En dehors de ces petites macles insulaires, qui sont peut-être dues à un effet de surface, nous avons observé la croissance de macles beaucoup plus importantes (*fig.* 1 *b*, 1 *c* et 1 *d*). Sur les figures 1 *c* et 1 *d*, nous voyons la croissance d'un germe maclé. La direction principale de croissance du cristal central est parallèle au joint de macle. Celle des cristaux en relation de macle avec lui se fera perpendiculairement [4]. Cette observation est en faveur de la théorie du « cristal stimulant » de Burgers [6], selon laquelle l'initiation de la macle se ferait par élimination de dislocations sur une surface, qui formerait ici le joint de macle.

Sur la figure 1 *b*, nous voyons le joint de grain en migration avec ses défauts d'empilement associés et une macle de dimension importante dont le mécanisme de formation se rapproche du précédent. La présence de cette macle au côté des défauts laisse penser que la formation des macles de dimension importante est, comme celle des petites macles insulaires, inti-

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1 *a* et 1 *b* (G × 8 000). — Défauts d'empilement et petites macles formés au cours de la recristallisation.

Fig. 1 *c* et 1 *d* (G × 15 000). — Croissance d'un germe maclé.

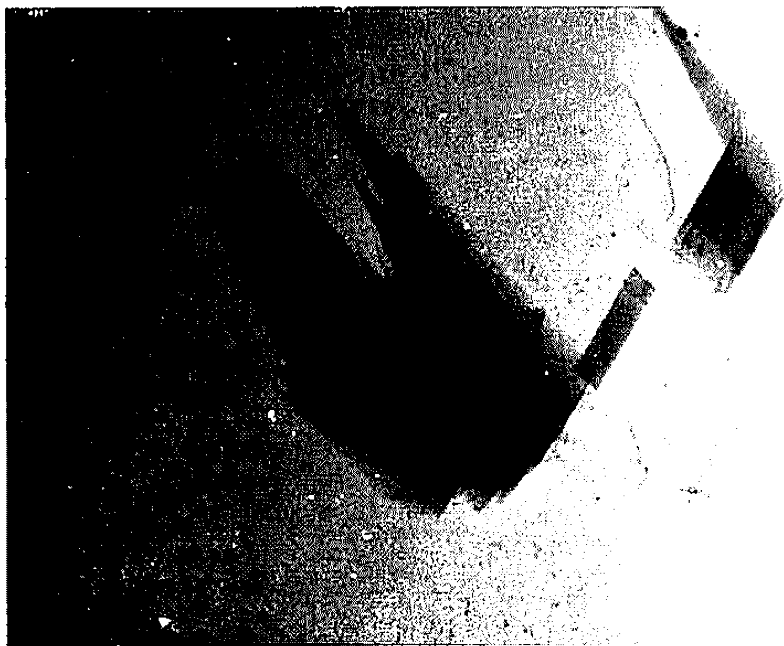


Fig. 1 *a*.



Fig. 1 c.



Fig. 1 d.

mement liée aux défauts d'empilement. Ceux-ci semblent donc jouer un rôle important dans les phénomènes observés. Leur présence est relativement surprenante, si l'on considère la valeur importante de leur énergie de formation dans le nickel.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) W. Bollmann, *J. Inst. of Metals*, 87, 1959, p. 439.
(2) P. Merklen, *Thèse*, Paris, 1968, enregistrée au C. N. R. S. sous le n° A. O. 1972.
(3) H. Fujita et coll., *Japan J. Appl. Phys.*, 6, 1967, p. 214.
(4) P. Merklen et coll., Soumis pour publication dans *Transactions of Japonese Institute of Metals.*
(5) S. Dash et N. Brown, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 1067.
(6) W. G. Burgers, *Trans. A. I. M. E.*, 191, 1951, p. 1068.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry, Val-de-Marne
et *National Research Institute for Metals,*
2-3-12 Nakameguro,
Meguro-Ku,
Tokyo, Japon.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Influences de l'extension de l'interaction de configurations et de la valeur du paramètre de cœur associé à la liaison centrale sur le spectre électronique du* trans-*butadiène.* Note (*) de M. **Claude Leibovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsque l'on applique la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [(1), (2)] au calcul du spectre électronique du butadiène, et ce dans des conditions classiques de paramétrisation, on constate que l'allure générale du spectre d'absorption dépend fortement de l'extension de l'interaction de configurations. Le tableau I reproduit les résultats obtenus dans les conditions de calcul suivantes :

$$W(C) = -11,16\,\text{eV}, \qquad (CC/CC)^0 = -11,13\,\text{eV} \quad [(1), (3)],$$

$$d_{12} = 1,35\,\text{Å}, \qquad d_{23} = 1,46\,\text{Å}, \qquad \widehat{1\text{-}2\text{-}3} = 124^{\circ} \quad (4),$$

$$\beta^c_{12} = -2,60\,\text{eV}, \qquad \beta^c_{23} = -2,16\,\text{eV}.$$

Les paramètres de cœur associés aux deux types de liaison ont été déterminés par une application préliminaire de la méthode des β variables (5) basée sur les deux relations

$$d_{CC} = 1,517 - 0,180\,P_{CC},$$

$$\beta^c_{CC} = -2,03 - 0,53\,P_{CC}.$$

Ce calcul itératif conduit d'ailleurs à des distances interatomiques ($d_{12} = 1,347$ Å et $d_{23} = 1,457$ Å) très proches de celles observées par Shomaker et Pauling (4). Enfin, les intégrales biélectroniques bicentriques ont été évaluées suivant les formules de Pariser-Parr (1) (calcul I) et de Mataga-Nishimoto (6) (calcul II).

Ces résultats montrent bien que l'inclusion des configurations biexcitées suffit, à elle seule, à inverser l'ordre d'apparition des deux premières transitions électroniques dont une seule est permise par symétrie. Il est intéressant de noter que, après interaction de tous les singulets II possibles, le poids des seules configurations biexcitées atteint, dans le premier état A^*_g 54,4 % (calcul I) et 61,9 % (calcul II), alors que dans le premier singulet B^*_u elles ne représentent que 2,3 % (calcul I) et 2,6 % (calcul II).

Compte tenu de ces résultats, on peut se demander si les valeurs généralement admises pour le paramètre β^c_{23} ne sont pas, en partie du moins, responsables de cet effet. Aussi avons-nous repris ce travail, dans les

seules conditions du calcul I, en fixant à — 2,60 eV la valeur du paramètre de cœur associé aux doubles liaisons (ce qui permet de reproduire la position du singulet excité de l'éthylène) et en faisant varier la valeur de l'inté-

TABLEAU I.

Influence de l'extension de l'interaction de configurations.

		M.	M + D.	M + D + T.	Complète.
Calcul I.	ΔE_1 (eV)	5,602	5,446	5,441	5,453
	f_1 (C. G. S.) ...	1,023	0	0	0
	ΔE_2 (eV)	7,268	6,008	5,917	5,930
	f_2 (C. G. S.) ...	0	0,706	0,715	0,707
	ΔE_3 (eV)	7,420	7,764	7,477	7,489
	f_3 (C. G. S.) ...	0	0	0	0
Calcul II.	ΔE_1 (eV)	5,809	4,856	4,778	4,841
	f_1 (C. G. S.) ...	0,998	0	0	0
	ΔE_2 (eV)	6,891	6,889	6,727	6,791
	f_2 (C. G. S.) ...	0	0,585	0,619	0,594
	ΔE_3 (eV)	8,304	9,306	8,744	8,807
	f_3 (C. G. S.) ...	0	0	0	0

M : Interaction des configurations monoexcitées; M + D : interaction des configurations mono et biexcitées; M + D + T : interaction des configurations mono, bi et triexcitées.

grale β^c_{23}, compte tenu, ici encore, de l'interaction de toutes les configurations possibles du système II. Les résultats ainsi obtenus sont reportés dans le tableau II suivant :

TABLEAU II.

Influence de la valeur du paramètre β^c_{23}.

β^c_{23} (eV).	ΔE_1 (eV).	f_1 (C. G. S).	ΔE_2 (eV).	f_2 (C. G. S).	ΔE_3 (eV).	f_3 (C. G. C).
—0,52	6,911	0,64	6,923	0	7,394	0
—1,04	6,393	0	6,564	0,63	7,410	0
—1,56	5,906	0	6,244	0,67	7,444	0
—2,08	5,509	0	5,969	0,72	7,506	0
—2,60	5,204	0	5,745	0,76	7,605	0

Ici encore, sauf pour de très faibles valeurs du paramètre β^c_{23}, le spectre théorique du *trans*-butadiène présente en premier une transition interdite, ce que ne peut nullement laisser prévoir un calcul classique limitant l'interaction de configurations aux seuls singulets monoexcités [(1), (7)]. Il est intéressant de noter enfin que, dans le cas présent, l'interaction de tous

les singulets Π possibles provoque, sur l'énergie de l'état fondamental autocohérent, une dépression indépendante de la valeur de l'intégrale $\beta^c_{23}[D = (0{,}60 \pm 0{,}01)\,eV]$.

(*) Séance du 12 mai 1969.

(1) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
(2) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(3) J. Hinze et H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 1962, p. 540.
(4) V. Shomaker et L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1769.
(5) K. Nishimoto et L. S. Forster, *Theor. Chim. Acta*, 4, 1966, p. 155.
(6) N. Mataga et K. Nishimoto, *Z. Physik. Chem.*, 13, 1957, p. 140.
(7) C. Leibovici, *Thèses*, Bordeaux, 1957.

(*Laboratoires de Chimie physique,*
Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
Centre de Recherches de Pau,
avenue du Président-Angot,
64-*Pau, Basses-Pyrénées.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'existence de l'hémiheptahydrate et du dihydrate du sulfate manganeux.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Bregeault**, **Francis Penin**, **André Dereigne** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Laffitte.

La dégradation thermique de $MnSO_4$, 5 H_2O soumis à une tension de vapeur d'eau voisine de 15 torr fournit successivement les hydrates à 4-2 et 1 H_2O tandis que le tétrahydrate cristallisé conduit, dans les mêmes conditions, au monohydrate. Le dihydrate isolé n'a aucune parenté avec $MnSeO_4$, 2 H_2O dont on précise paramètres et groupe spatial. Pour l'hydrate 2 $MnSO_4$, 7 H_2O obtenu cristallisé, les paramètres ont été déterminés ainsi que le groupe spatial.

De l'examen des données bibliographiques il ressort que l'existence d'hydrates intermédiaires entre le tétra- et le monohydrate du sulfate manganeux n'est pas certaine. Les seules données radiocristallographiques concernent l'hydrate $MnSO_4$, 3,5H_2O; Hammel [1] donne les distances réticulaires obtenues à partir du diagramme Debye-Scherrer.

Nous avons abordé notre étude par la préparation de cristaux de penta- et de tétrahydrate dont l'obtention est aisée. Pour le tétrahydrate, nous avons varié les conditions de préparation : vitesse d'évaporation, température, pH de la solution. Enfin nous avons isolé, aux environs de 43°C, l'hydrate $MnSO_4$, 3,5H_2O auquel nous avons été amenés à attribuer la formule 2$MnSO_4$, 7H_2O. Le dihydrate n'a été obtenu qu'à l'état pulvérulent au cours de la décomposition thermique du pentahydrate.

L'analyse thermogravimétrique (A. T. G.) a été réalisée dans l'air à l'aide des balances « Cahn R. G. » et « Ugine-Eyraud ». La quantité de produit mise en jeu varie de 3 à 30 mg environ. La pression partielle de vapeur d'eau peut être considérée comme constante. Sur la figure 1, les courbes 1 et 2 sont relatives au pentahydrate. Dans les deux cas, le degré d'hydratation au départ est inférieur à 5 en raison du broyage qui amorce la décomposition. Après un palier de masse relatif au tétrahydrate il apparaît un pseudo-palier correspondant à un degré d'hydratation un peu supérieur à 2. La phase isolée à ce stade est bien cristallisée, nous lui attribuons la formule du dihydrate. Ensuite un long pseudo-palier conduit au monohydrate. Nous voyons sur les courbes 3, 4 et 5 qu'en partant par ailleurs du tétrahydrate obtenu par cristallisation, il n'y a pas formation intermédiaire du dihydrate. Notons l'importance de la quantité d'eau excédentaire qui est intercristalline dans le cas présenté sur la courbe 3, cette eau est visiblement peu liée.

Parmi les facteurs qui peuvent influencer l'apparition d'un hydrate difficile à isoler nous avons vu que l'effet de la pression de vapeur d'eau n'est pas toujours déterminant et que la présence de traces d'acide sulfurique ou de traces de la phase en question pouvait avoir un rôle capital [2].

Pour le tétrahydrate du sulfate manganeux, l'acide sulfurique ne favorise pas la formation du dihydrate : c'est ce que montre la courbe 5 relative à du tétrahydrate dont les cristaux ont été obtenus en présence d'acide sulfurique. La formation du dihydrate ne paraît pas davantage « catalysée » par la présence de celui-ci au début de la déshydratation : nous avons en effet effectué l'A. T. G. d'un échantillon de tétrahydrate mélangé à une proportion de 8 % de dihydrate formé dans une expérience préalable sur

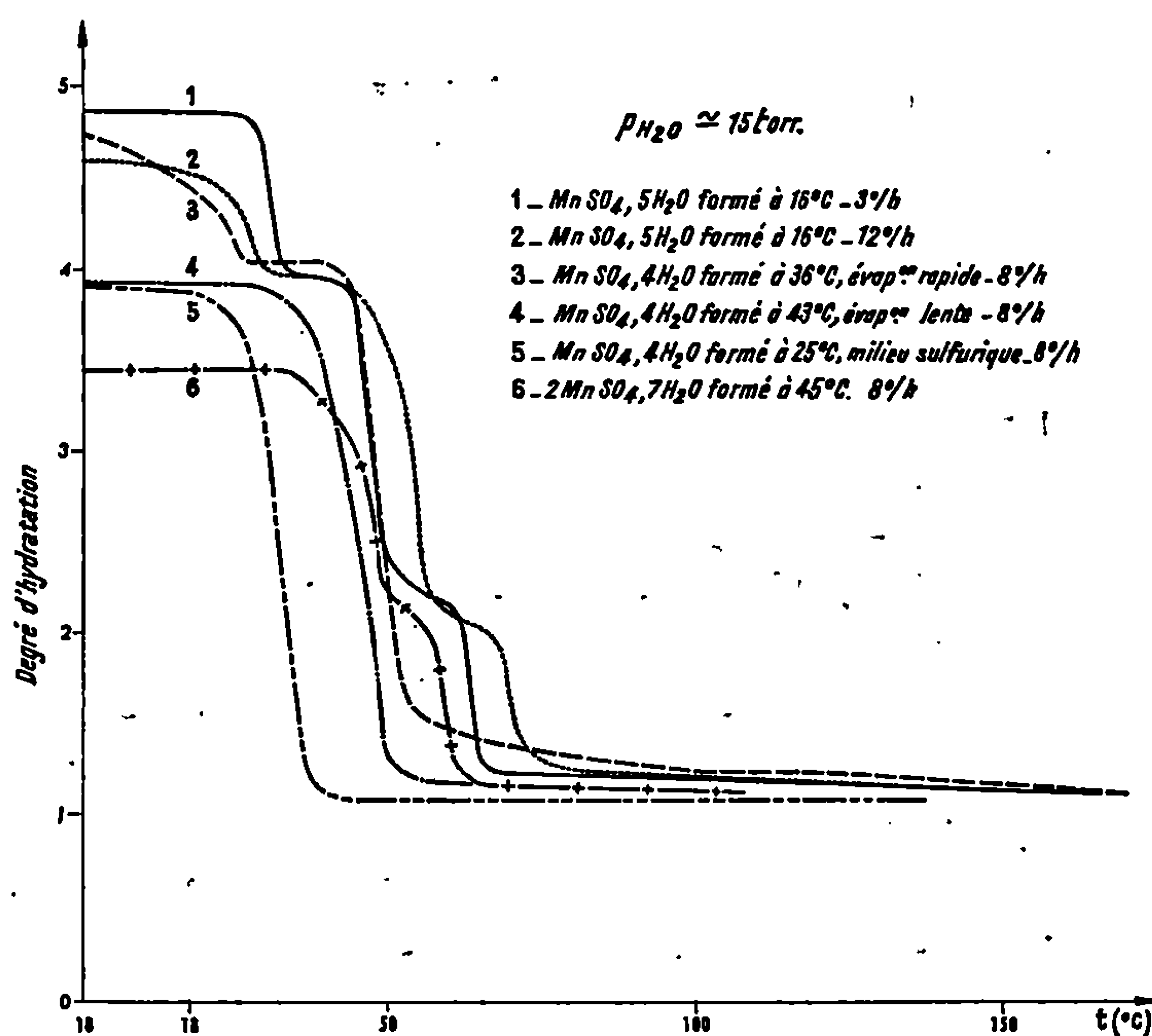


Fig. 1.

le pentahydrate. La décomposition a encore conduit au monohydrate. Enfin, la courbe 6 montre que l'hémiheptahydrate conduit intermédiairement au dihydrate.

L'analyse thermique différentielle (A. T. D.) est réalisée à l'aide d'un dispositif antérieurement présenté ([3]). Pour les expériences dont nous voyons les résultats sur la figure 2, la première courbe est relative à l'hémiheptahydrate : en *b* nous caractérisons le dihydrate déjà identifié précédemment. La courbe 2 est relative au tétrahydrate, il n'y a pas de formation intermédiaire du dihydrate. Au contraire, la courbe 3 relative au pentahydrate montre la formation intermédiaire du tétrahydrate en (*bc*) et du dihydrate en (*de*).

Nous avons vu que le dihydrate était formé au cours de la décomposition thermique de $MnSO_4, 5H_2O$ et de l'hémiheptahydrate et non dans celle de $MnSO_4, 4H_2O$. Cependant, la décomposition de $MnSO_4, 5H_2O$ commence par la formation du tétrahydrate. Il faut donc penser que ce tétrahydrate

intermédiaire se différencie de celui cristallisé au sein d'une solution aqueuse. Or les cristaux du tétrahydrate issus de la cristallisation ont au départ : ou la stœchiométrie exacte de ce sel ou de l'eau excédentaire piégée qui n'est pas de l'eau de structure. Le tétrahydrate provenant de la décomposition thermique du pentahydrate résulte, au contraire, de la perte d'une partie de l'eau de cristallisation du sel d'origine. Il est probable que ces deux préparations de tétrahydrate se différencient par leur morpho-

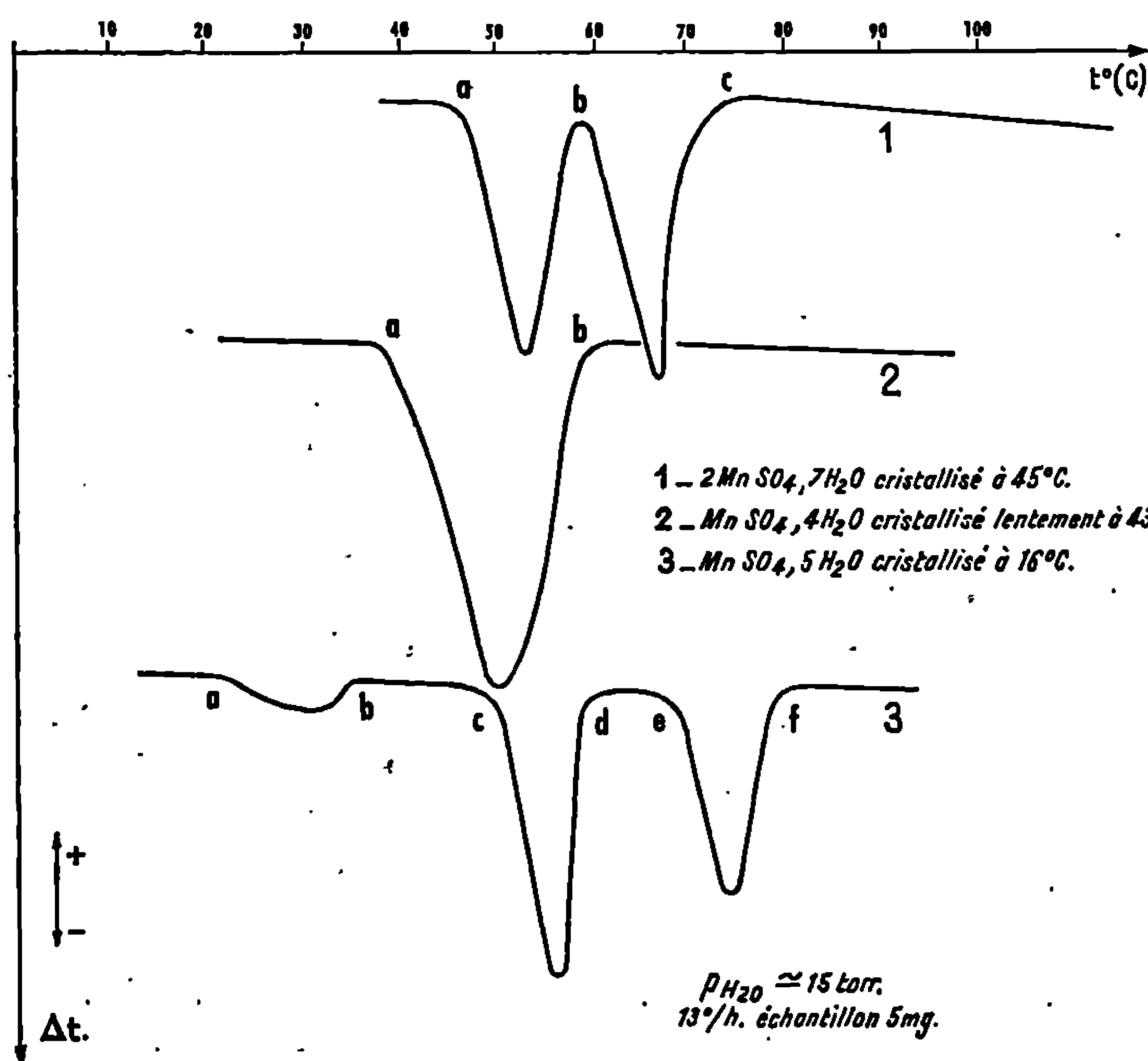


Fig. 2.

logie et essentiellement par l'état textural. Le résultat négatif des expériences d'ensemencement nous amène à penser que la formation du composé intermédiaire $MnSO_4$, $2H_2O$ exige une *texture* favorable du tétrahydrate pour « la naissance du dihydrate », plus que la présence de germes de celui-ci.

Nous avons effectué l'analyse radiocristallographique de l'hémiheptahydrate dont les distances réticulaires seules étaient connues ([1]). Les diagrammes de Weissenberg correspondant à une rotation du cristal autour des rangées [001] et [010] conduisent à la détermination du système monoclinique. Les paramètres (après affinement sur diagrammes de poudres — par moindres carrés —) sont :

$$a = 11{,}08_4\,\text{Å}; \quad b = 12{,}61_8\,\text{Å}; \quad c = 9{,}07_9\,\text{Å}; \quad \beta = 98°{,}9_3.$$

Un bon accord entre la densité mesurée et la densité calculée est réalisé pour quatre groupements formulaires $2MnSO_4$, $7H_2O$ par maille. Les

extinctions systématiques observées satisfont aux conditions : $0k0$ pour $k = 2n + 1$, $h0l$ pour $l = 2n + 1$, on en déduit sans ambiguïté le groupement spatial $P\,2_1/c$.

Quant au dihydrate nous n'en donnons que les distances réticulaires suivies des intensités : 7,48 (M); 7,38 (M); 4,62 (F); 4,52 (F); 4,01 (Tf); 3,97 (m); 3,84 (F); 3,68 (Tf); 3,175 (F); 3,124 (f); 2,993 (TF); 2,936 (F); 2,890 (f); 2,660 (M); 2,617 (m); 2,599 (m); 2,490 (f); 2,447 (Tf); 2,420 (Tf); 2,403 (Tf); 2,304 (TTf).

Il n'y a aucune parenté de ce sel avec $MnSeO_4$, $2H_2O$ qui lui a pu être obtenu à l'état de monocristaux. Pour ce dernier, les diagrammes de Weissenberg correspondant à une rotation du cristal autour de [010] et [100] conduisent à la détermination du système orthorhombique. Les paramètres après affinement sont :

$$a = 10{,}50_2; \qquad b = 9{,}20_6\,\text{Å}; \qquad c = 10{,}40_7\,\text{Å}.$$

Des extinctions systématiques on déduit le groupe spatial P *bca*, résultat en accord avec une étude antérieure (4).

Ainsi, nous avons pu caractériser par l'analyse radiocristallographique deux phases : l'hémiheptahydrate et le dihydrate du sulfate manganeux. Par ailleurs, l'étude des processus de décomposition thermique du pentahydrate et du tétrahydrate met en évidence l'influence probable de la texture du tétrahydrate sur la germination et la formation du dihydrate.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) F. Hammel, *Thèse*, Université de Paris, 1939.
(2) J. Guénot, J. M. Manoli et J. M. Bregeault, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) G. Pannetier, J. M. Bregeault et M. Tardy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 324.
(4) P. Kokkoros, *Prakt. Akad. Athènes*, 13, 1938, p. 337; *Neues Jahrb. Minerai. Geol.*, 1939, réf. I, p. 252.

(*Laboratoire de Cinétique chimique*
de la Faculté des Sciences de Paris,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, *rue Guy de-la-Brosse, 75-Paris, 5e*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés comparées d'échangeurs d'ions des hydroxyapatites plombo-strontiques et strontio-barytiques.* Note (*) de MM. **Georges Wright** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient l'influence respective des ions Na^+ et Pb^{2+} sur les propriétés d'échangeurs d'ions des hydroxyapatites. Ils montrent que les ions Na^+ favorisent la diffusion dans les tunnels du réseau en introduisant des lacunes dans les sites anioniques. Les ions Pb^{2+} favorisent également cette diffusion grâce à leur forte polarisabilité.

On sait que le réseau des apatites renferme des tunnels dont les axes sont confondus avec les axes sénaires hélicoïdaux des mailles hexagonales [(1), (2)]. Les ions F^-, Cl^- ou OH^-, centrés à l'intérieur de ces tunnels, sont susceptibles d'être échangés par l'apatite, avec des ions homologues en solution aqueuse [(2) à (6)].

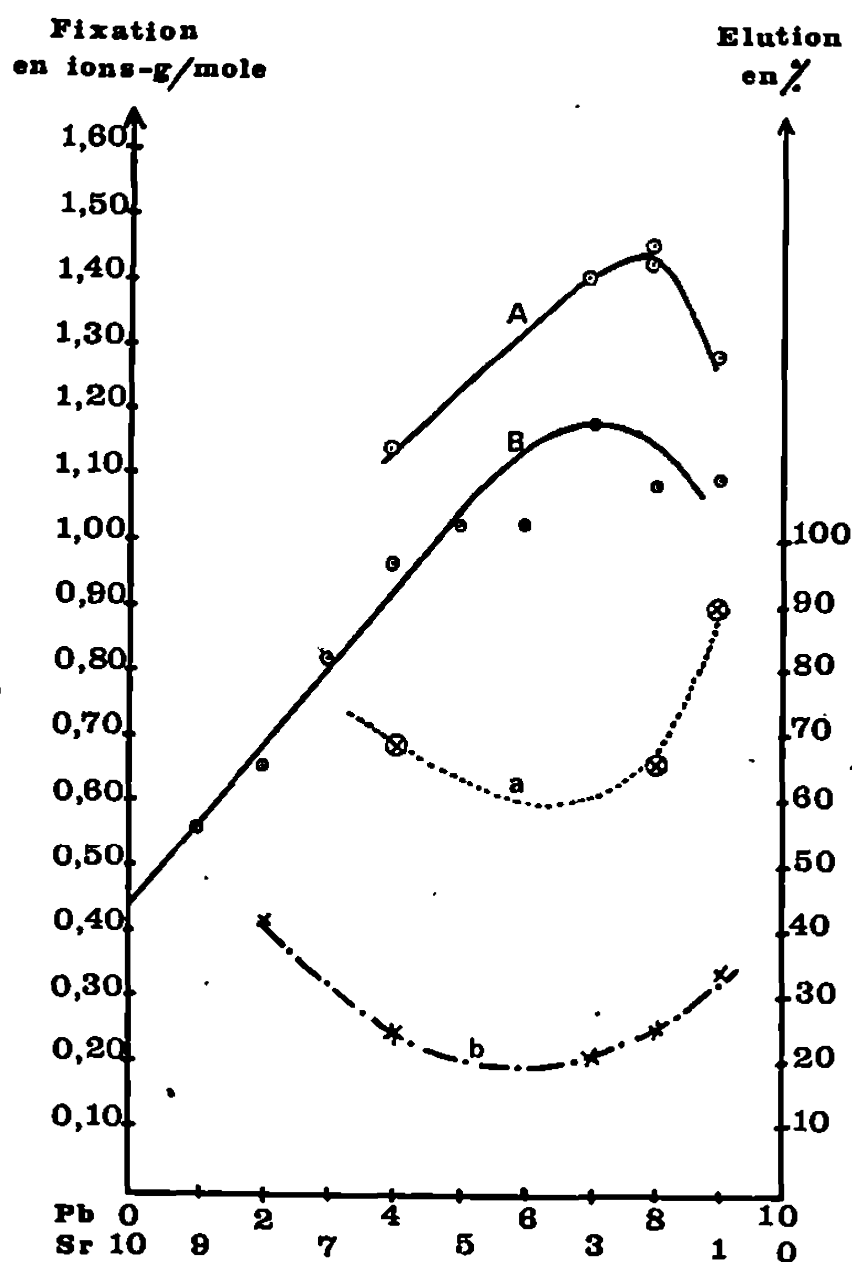


Fig. 1. — Influence de la composition des hydroxyapatites plombo-strontiques exemptes ou non d'ions sodium, sur les réactions d'échange d'ions effectuées avec les solutions de chlorure à 250°C.

Courbe A : Courbe de fixation des ions Cl^- des apatites qui contiennent des ions Na^+.

» B : Courbe de fixation des ions Cl^- des apatites exemptes d'ions Na^+.

» *a* : Courbe d'élution des ions Cl^- des apatites qui contiennent des ions Na^+, par les ions OH^-.

» *b* : Courbe d'élution des ions Cl^- des apatites exemptes d'ions Na^+, par les ions OH^-.

Samec et Montel [(5), (6)] ont montré que les capacités d'échange d'ions des hydroxyapatites augmentent avec le diamètre de ces canaux, c'est-à-dire sensiblement avec le paramètre cristallographique *a* de la maille. Cependant, l'étude des propriétés d'échangeurs d'ions des apatites plombo-strontiques a permis à ces auteurs de montrer que ces dernières présentent, à paramètre *a* égal, des capacités d'échange nettement supérieures à celles des hydroxyapatites strontio-barytiques. Ils ont indiqué que les ions Pb^{2+} pouvaient avoir une action spécifique, mais que les ions Na^{+}, présents en proportion notable dans le réseau des apatites au plomb, jouaient aussi un rôle important.

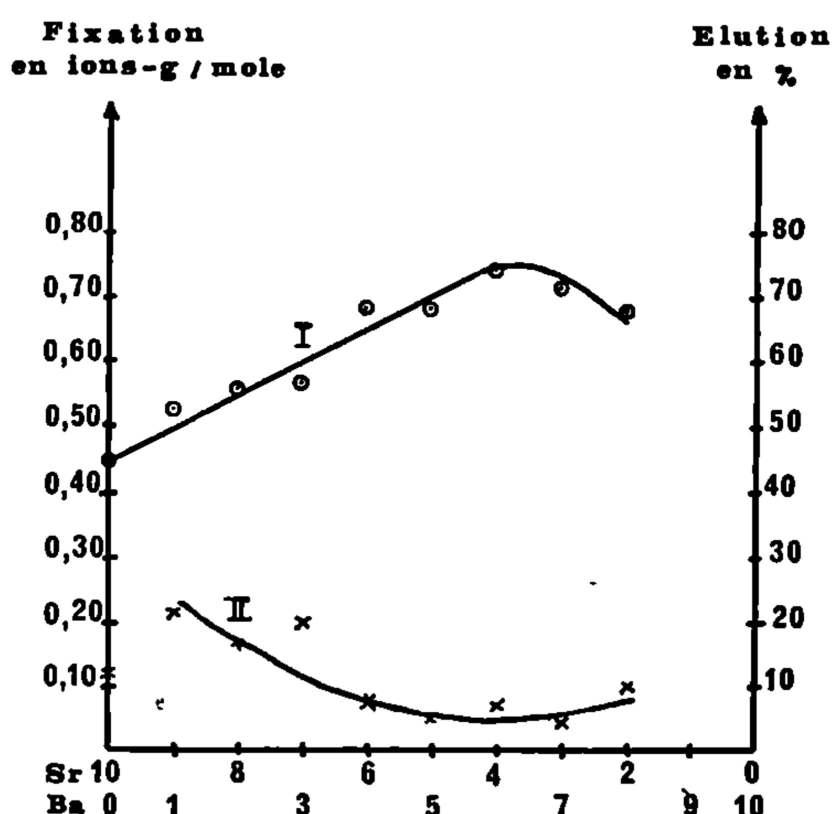


Fig. 2. — Influence de la composition des hydroxyapatites strontio-barytiques exemptes d'ions sodium, sur les réactions d'échange d'ions effectuées avec les solutions de chlorure à 250°C.

Courbe I : Courbe de fixation des ions Cl^{-}.
» II : Courbe d'élution des ions Cl^{-} par les ions OH^{-}.

Nous avons montré dans une Note précédente (7) que la teneur en ions sodium des hydroxyapatites plombo-strontiques augmente de manière continue avec le nombre de cations Pb^{2+} introduits dans la maille.

Dans le but de préciser l'influence respective des ions Na^{+} et Pb^{2+} sur les propriétés d'échangeurs anioniques des apatites, nous avons préparé des hydroxyapatites plombo-strontiques, exemptes ou non d'ions sodium, et nous avons comparé leurs capacités d'échange, entre elles d'une part, avec les hydroxyapatites strontio-barytiques d'autre part. Au cours de notre travail, nous avons échangé les ions OH^{-} centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal par des ions Cl^{-} en solution aqueuse, et nous avons procédé à la réaction inverse. Ces essais ont été réalisés sur colonne, à 250°C, dans un autoclave. La traversée de la colonne par les solutions durait dans tous les cas, 15 mn environ.

Nous avons traité les hydroxyapatites plombo-strontiques, exemptes ou non d'ions sodium, par une solution titrée, environ N/20 de chlorure d'ammonium. Les ions Cl^- fixés par l'apatite ont ensuite été élués par une solution de soude N/20. On voit, sur la figure 1, que si le taux de fixation des ions Cl^- est du même ordre de grandeur pour les deux catégories d'hydroxyapatites, la proportion d'ions Cl^- élués est par contre

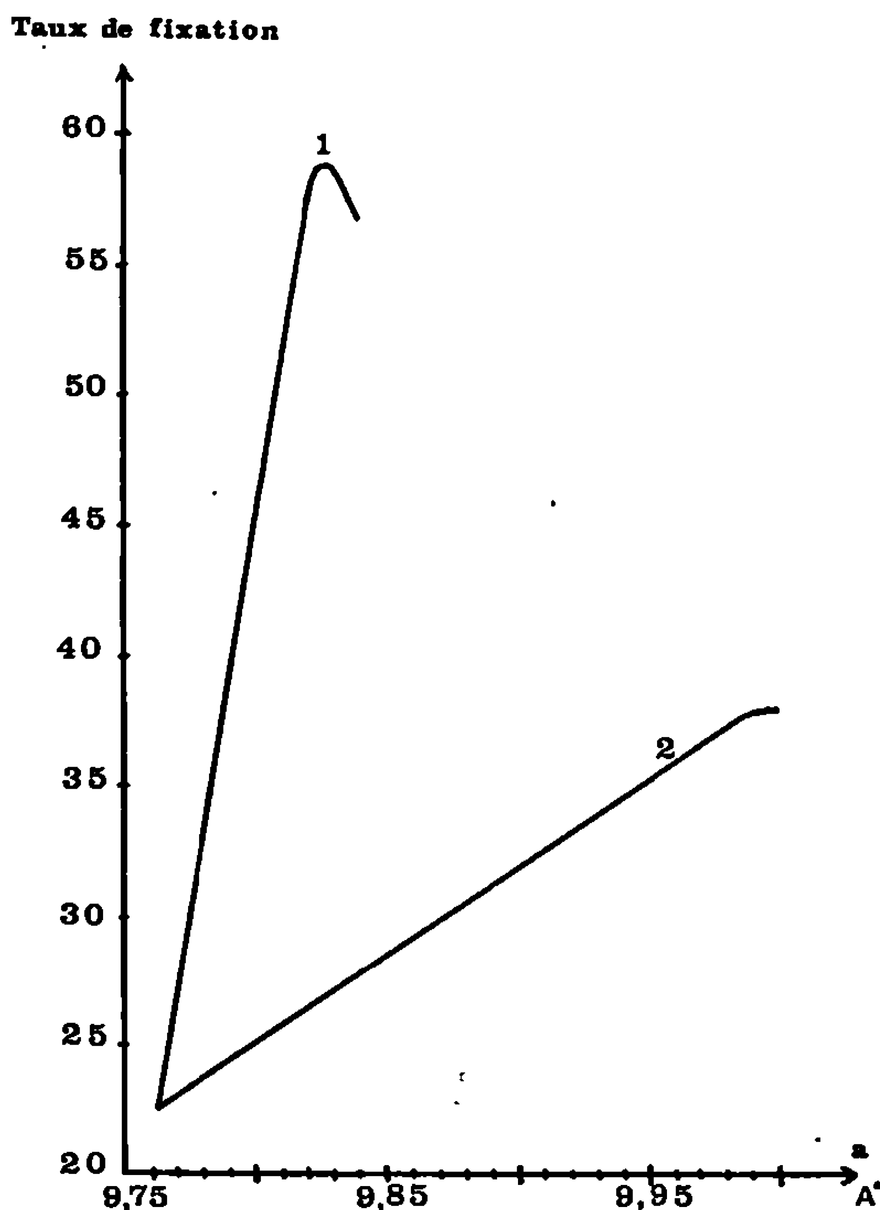


Fig. 3. — Variation du taux de fixation des ions Cl^- dans les hydroxyapatites à 250°C, en fonction du paramètre cristallographique *a*.

Courbe 1 : Hydroxyapatites plombo-strontiques.
» 2 : Hydroxyapatites strontio-barytiques.

beaucoup plus forte lorsque le réseau contient des ions Na^+ (courbe *a*) que lorsqu'il n'en renferme pas (courbe *b*). Ceci montre que les ions Na^+ favorisent la réversibilité des réactions d'échange d'ions.

Le rôle des ions Na^+ peut s'expliquer par le fait que la teneur en ions OH^- des apatites préparées en milieu sodique est inférieure à la teneur théorique de deux ions OH^- par mole ([7]). Cela entraîne l'existence de lacunes dans les sites des ions OH^-, lacunes qui favorisent la diffusion de ces anions dans l'axe du tunnel de ces apatites.

Mais, indépendamment de la présence des ions Na^+, on observe que les taux d'échange sont particulièrement élevés si les apatites renferment des ions Pb^{2+}. Il est en effet possible de comparer les capacités d'échange des hydroxyapatites plombo-strontiques, exemptes d'ions sodium, à celles

des hydroxyapatites strontio-barytiques, également exemptes d'ions sodium, dont les tunnels ont des diamètres comparables. On voit sur la figure 2 que le maximum de fixation des ions Cl^- des apatites strontio-barytiques n'atteint pas 0,8 ion-g/mole alors qu'il est presque égal à 1,2 ions-g/mole dans les apatites plombo-strontiques (*fig.* 1). La variation du taux de fixation des ions Cl^- par les hydroxyapatites dans nos conditions expérimentales, en fonotion du paramètre *a*, c'est-à-dire en fonction du diamètre des tunnels, est représentée sur la figure 3. Il apparaît, qu'à diamètre du tunnel égal, les capacités d'échange des hydroxyapatites plombo-strontiques sont très supérieures à celles des hydroxyapatites strontio-barytiques.

Cette action spécifique des ions Pb^{2+} peut s'interpréter si l'on compare la polarisabilité de ces ions à celles des cations Sr^{2+} et Ba^{2+} : les polarisabilités α de ces ions ont en effet pour valeur :

Pb^{2+} : $3,6.10^{-24}$ cm^3, Ba^{2+} : $1,69.10^{-24}$ cm^3, Sr^{2+} : $0,90.10^{-24}$ cm^3.

On sait que les tunnels des apatites sont bordés de sites cationiques qui provoquent d'ailleurs un rétrécissement des tunnels à leur niveau. On conçoit que la diffusion des anions dans les tunnels soit plus facile lorsque ces derniers sont bordés de cations fortement polarisables comme Pb^{2+}, plutôt que par des ions moins polarisables.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) C. A. Beevers et D. B. Mc Intyre, *Miner. Mag.*, 27, 1946, p. 254.
(2) G. Montel, *Thèse*, Paris, 1956; *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 332.
(3) H. G. Mc Cann, *J. Biol. Chem.*, 201, 1953, p. 247.
(4) A. Knappwost, *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 371.
(5) F. Samec et G. Montel, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 837.
(6) F. Samec et G. Montel, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 918.
(7) G. Wright et G. Montel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2085.

(*Département de Chimie inorganique,*
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Conductivité électrique du métaferrate de baryum* $BaFeO_{3-x}$. Note (*) de MM. **Jacques Aubry, Charles Gleitzer** et **Michel Zanne**, transmise par M. Georges Chaudron.

La conductivité est étudiée sur barreaux frittés en fonction de la température et de la composition chimique. Il s'agit d'un semiconducteur par sauts. On montre que son énergie d'activation variant selon x entre 0,3 et 0,4 eV est caractéristique de la mobilité des porteurs. La conductivité est maximale pour x de l'ordre de 0,25.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré l'influence de la composition chimique et de la température sur le pouvoir thermoélectrique de $BaFeO_{3-x}$. Les résultats présentés ici concernent la conductivité électrique en fonction de ces mêmes facteurs et de quelques autres.

La seule étude antérieure est celle de Mac Chesney [2] portant sur une seule composition : $BaFeO_{2,96}$. Elle indique une semi-conductivité de type n avec une énergie d'activation de 0,4 eV au-dessus de 162°K.

Nous avons utilisé deux méthodes de mesure qui ont conduit à des résultats similaires. (Il s'agit dans tous les cas d'échantillons pulvérulents agglomérés et frittés.) La première comporte un pont de Wheatstone : le barreau est argenté sur deux faces et placé entre deux pièces métalliques. La seconde est celle des quatre pointes alignées [3].

Des expériences préliminaires ont montré que la loi d'Ohm n'est pas exactement suivie entre 0 et 6 V. On a $U = RI^n$ avec n voisin de 0,9. D'autre part, la conductivité ne varie pas d'une manière significative en fonction de la fréquence entre 0 et 10 000 Hz [4]. Ceci exclut donc pratiquement une participation ionique à la conductivité, mais cette fréquence est encore trop basse pour exclure toute perturbation ayant une autre origine que la conductivité intragranulaire [6].

Dans le domaine 20-500°C, la conductivité suit une loi exponentielle $\sigma = \sigma_0 \, e^{-E/kT}$ à composition chimique constante, où l'énergie d'activation E peut être considérée comme caractéristique du matériau malgré sa texture polycristalline, comme l'ont montré Heikes et Johnston [5].

Il s'agit donc d'une conductivité thermiquement activée. Or nous avons montré [1] que, dans le même domaine de températures, le pouvoir thermoélectrique et, par conséquent, le nombre de porteurs est constant. Cette énergie d'activation concerne donc la mobilité des porteurs, ce qui est conforme au modèle de semi-conductivité par sauts ou par petits polarons. On peut noter également que l'étude magnétique en cours conduit à un paramagnétisme de Langevin, ce qui confirme la localisation des électrons [7].

Il faut d'abord rappeler que nos résultats conduisent au dépouillement suivant :

o $< x <$ 0,375 : structure hexagonale, en accord avec Mac Chesney [3];

0,375 $< x <$ 0,475 : structure quadratique, mais ce domaine est controversé et nous en poursuivons l'étude;

0,475 $< x <$ 0,500 : structure de la brownmillerite.

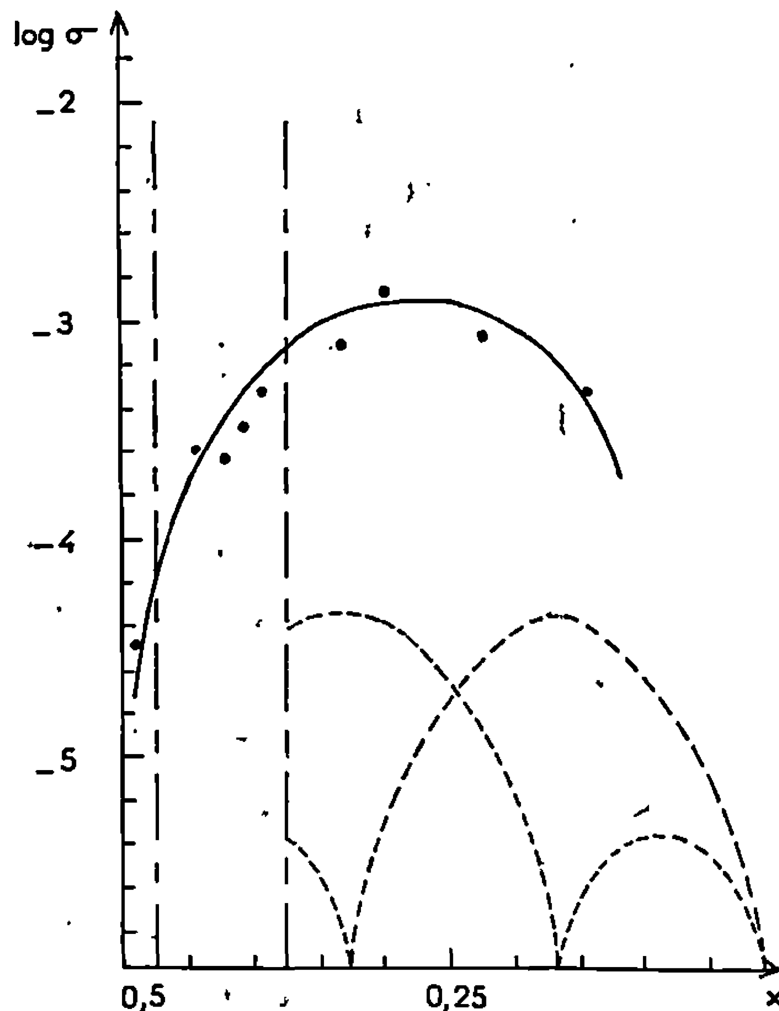


Fig. 1.

Entre ces phases non stœchiométriques les domaines biphasés sont étroits.

Les résultats pour σ et E sont portés sur les figures 1 et 2. Il faut préciser que la valeur absolue de σ n'est pas significative et dépend des conditions de préparation. Par contre, sa variation avec la composition est reproductible, et c'est le seul point exploité ici.

On sait que le modèle de semi-conductivité par sauts ou par petits polarons conduit, pour σ à une expression du type

$$\sigma = \frac{\mathrm{ANP}}{\mathrm{T}} e^{-\frac{\mathrm{E}}{k\mathrm{T}}},$$

où A est une constante du réseau cristallin, N est le nombre de porteurs par unité de volume, P est la probabilité pour un porteur de trouver un site voisin disponible.

Si l'on écrit la formule chimique $\mathrm{BaFe}^{\mathrm{III}}_{1-2x}\mathrm{Fe}^{\mathrm{IV}}_{2x}\mathrm{O}_{3-x}$, le terme préexponentiel doit donc être, pour une monophase à température constante, proportionnel à $2x(1-2x)$, si l'on suppose tous les sites des ions fer équi-

valents. Or ce n'est pas le cas dans la brownmillerite où le fer est réparti dans deux sous-réseaux de même importance. Pour en tenir compte, il vaudrait mieux considérer P et σ comme proportionnels à $0,5 - 2x$ et $2x(0,5 - 2x)$ respectivement. Mais si l'on compare graphiquement $NP/2x(1 - 2x)$ et $NP/2x(0,5 - 2x)$ on obtient bien des droites passant par l'origine. Néanmoins, le résultat graphique le plus satisfaisant est le premier. Ceci impliquerait une équivalence entre les deux sous-réseaux de fer, ce qui peut se concevoir si la température est trop élevée en comparaison de la faible différence d'énergie entre ces sous-réseaux qui pourraient ainsi se peupler simultanément.

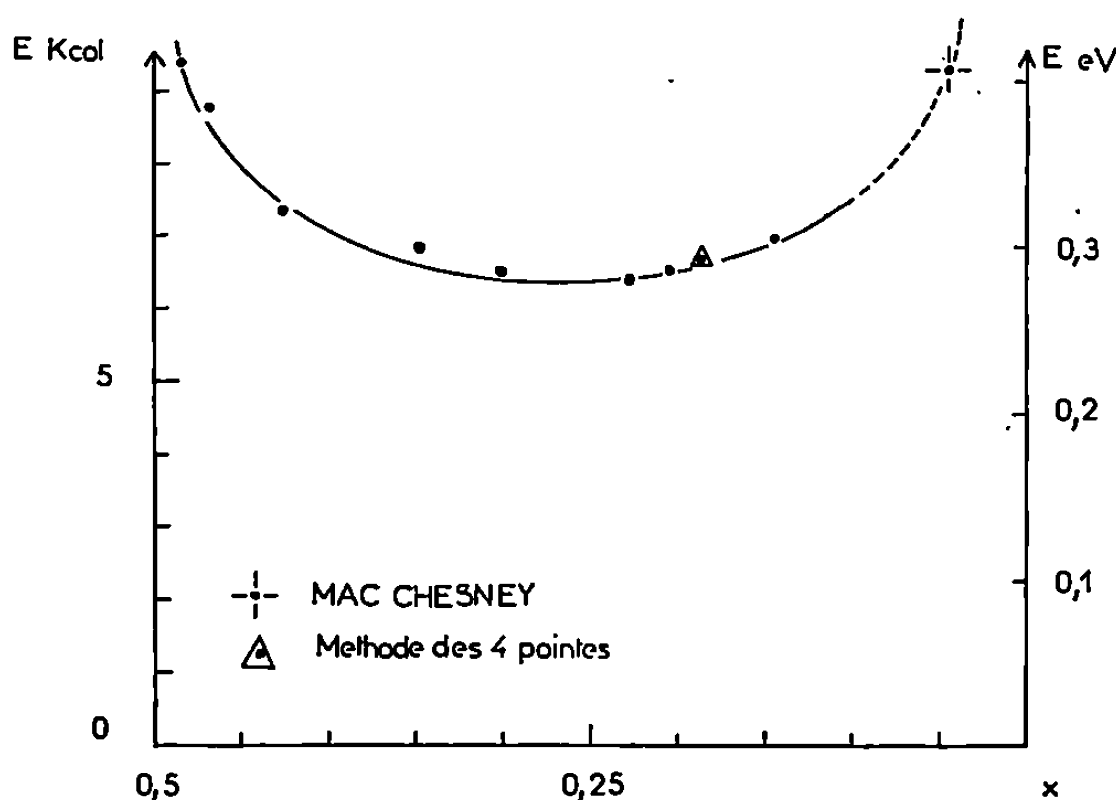


Fig. 2.

D'autre part, dans la phase hexagonale, selon Mac Chesney ([2]), il y a également deux types de sites pour le fer : deux ions fer sur trois sont dans des octaèdres partageant une face, le troisième dans un octaèdre isolé. Si la répartition des porteurs avantage un site par rapport à l'autre on peut prévoir un maximum du produit NP, donc de la conductivité, à 17 ou 67 % de fer tétravalent, comme l'indique J.-P. Suchet ([8]). Sur la figure 1 est représentée, en pointillé, cette variation. On voit que nos résultats ne suivent pas cette allure. L'explication pourrait être la même que plus haut.

En ce qui concerne l'énergie d'activation, elle présente un minimum pour x voisin de 0,25. Ceci est à mettre en rapport avec l'énergie de relaxation du réseau autour des porteurs. Cette énergie est fonction des caractéristiques élastiques que l'on ne connaît pas étant donné la complexité du système et le manque de données cristallographiques détaillées.

Cependant, selon G. H. Jonker ([6]), le mécanisme par sauts entraîne précisément un minimum pour E et un maximum pour σ quand le rapport des ions de différentes valences tend vers un. De plus, la phase de type

brownmillerite est antiferromagnétique dans le domaine de température étudié et l'on sait que cette disposition antiparallèle des spins accroît habituellement l'énergie d'activation des semi-conducteurs de ce type ([8]).

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) C. GLEITZER et M. ZANNE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1601.
(2) J. B. MAC CHESNEY, J. F. POTTER, R. C. HERWOOD et H. J. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3317.
(3) L. LAPLUME, *L'onde électrique*, 35, 1955, p. 113.
(4) Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences de Nancy.
(5) R. R. HEIKES et W. D. JOHNTSON, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 582.
(6) G. H. JONKER et J. S. VAN SANTEN, *Halbleiter Problem*, VI, p. 118, Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1961. Cité par J. B. MAC CHESNEY dans *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 1907.
(7) J. B. GOODENOUGH, *Magnetism and the chemical bond*, Interscience, New York, 1963.
(8) J. P. SUCHET, *Mater. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 547.
(9) P. DULLENKOPF et H. P. J. WIJN, *Z. angew. Phys.*, 26, 1969, p. 22.
(10) Les auteurs ont eu avec le Professeur Palz de nombreuses discussions sur ce sujet.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,*
associé au C. N. R. S.,
Service de Chimie minérale,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les équilibres argent-soufre.* Note (*) de MM. **Claude Jeannot**, **Pierre Perrot** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

Définition du domaine d'existence du sous-sulfure d'argent Ag_4S et calcul de son enthalpie libre de formation. Le point triple correspondant à l'équilibre Ag-Ag_2S-Ag_4S se situe à 450°C, sous une atmosphère H_2-H_2S à 76 % H_2.

La mesure, en fonction de la température, des pressions de soufre à l'équilibre métal-sulfure constitue une méthode de choix pour déterminer les propriétés thermodynamiques des sulfures. Cette méthode se révèle particulièrement précise lorsque les potentiels de soufre peuvent être obtenus par décomposition de l'hydrogène sulfuré, ce qui est le cas pour le couple argent-sulfure d'argent.

De plus, l'équilibre Ag-Ag_2S s'atteint facilement sous atmosphères H_2-H_2S (80 % H_2 vers 600°C); il a ainsi fait l'objet de nombreuses études [(1) à (6)] effectuées pour la plupart aux températures supérieures à 400°C.

Cependant, les résultats très divergents, comme le montre la figure, ne fournissent sur l'enthalpie libre de formation du sulfure d'argent qu'une précision de quelques kilocalories par mole. Les écarts s'expliquent aisément par la diffusion thermique particulièrement importante en raison des propriétés physiques très différentes de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

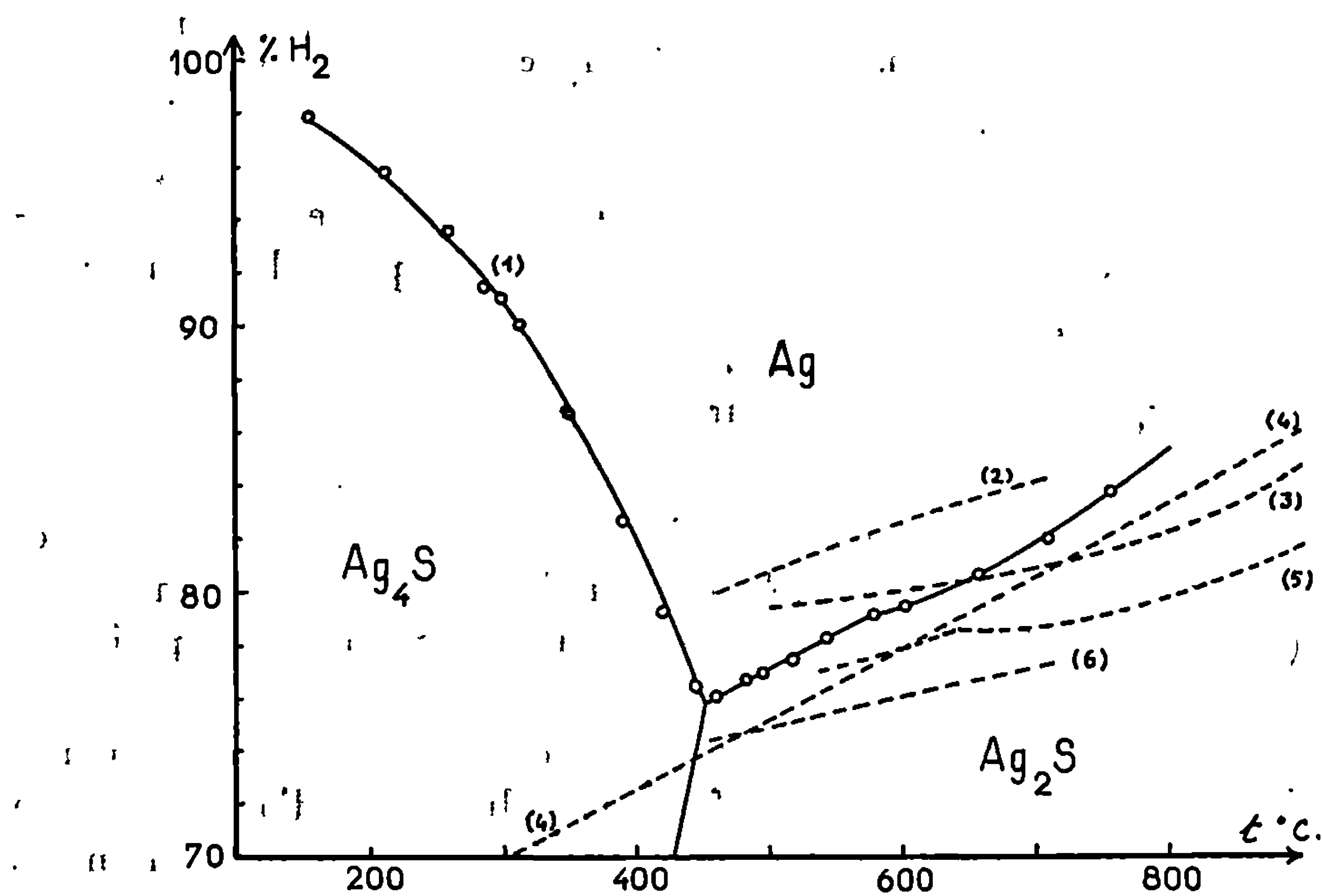
L'étude des équilibres du sulfure d'argent a été reprise à l'aide d'un appareillage conçu pour minimiser la ségrégation de l'hydrogène dans la partie chaude du four; il se caractérise essentiellement par un tube laboratoire de faible diamètre permettant une circulation rapide des gaz et un fonctionnement en régime dynamique. L'échantillon à étudier est ainsi soumis à une atmosphère constamment renouvelée, mais de composition constante et bien déterminée.

Les résultats obtenus, représentés sur la figure, font apparaître deux faits principaux :

— Aux températures supérieures à 450°C, il existe un bon accord avec l'expression proposée par Kelley (7) [issue principalement des travaux de Kaputinskii (4)]. Notre courbe se trouve en tous points située au-dessus de celle de Kelley, ce qui permet de supposer que le phénomène de thermodiffusion est réduit au minimum. La cassure vers 600°C marque la transition du sulfure d'argent cubique centré en cubique faces centrées.

Cette transformation, facilement observée à l'analyse thermique différentielle, a été signalée tout d'abord par Kracek [8], puis confirmée par Djurle [9].

— Aux températures inférieures à 450°C, le désaccord avec les travaux antérieurs est total. Le changement de pente observé est trop brutal pour être attribué à une transformation allotropique, bien que Wilman et Sinha [10], puis Böttcher et Haase [11] aient signalé l'existence d'une telle



Équilibres dans le système argent-soufre.

(1) Présente étude; (2) PELABON; (3) ROSENQUIST; (4) KELLEY; (5) JELLINEK et ZAKOWSKI; (6) WATANABE.

transition vers 400°C. Un calcul rapide conduirait à attribuer à ce changement de structure une chaleur de transformation de plusieurs kilocalories par mole, ce qui est peu vraisemblable. De plus, les seules transformations allotropiques du sulfure d'argent mises facilement en évidence se situent vers 170 et 600°C.

Un examen attentif des réactions aux basses températures montre que Ag_2S perd la moitié de son soufre lorsqu'il est soumis à un mélange gazeux contenant plus de 20 % H_2; son spectre de diffraction des rayons X se différencie alors de celui de l'acanthite naturelle. De plus, l'argent, placé dans les conditions où il devrait être stable d'après les données de la littérature (basses températures et teneurs en hydrogène élevées) se sulfure nettement. L'analyse chimique montre que le rapport Ag/S

du sulfure obtenu, après élimination de l'argent métallique qui n'a pas réagi, est toujours voisin de 4.

Cet ensemble de résultats exclut l'hypothèse d'une adsorption de soufre ou de la formation d'une solution solide entre l'argent et le sulfure d'argent limitée aux basses températures. L'explication la plus vraisemblable réside dans la formation d'un nouveau composé de formule Ag_4S.

L'existence de Ag_4S a été confirmée par l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermogravimétrique et les mesures de conductibilité électrique, effectuées sous mélanges H_2-H_2S. Le diagramme d'équilibre met en évidence trois domaines pour des atmosphères contenant plus de 76 % H_2 :

— celui de Ag_4S aux basses températures;

— celui de l'argent métal aux températures intermédiaires;

— celui de Ag_2S aux plus hautes températures.

Sous des atmosphères plus riches en hydrogène sulfuré, seuls existent Ag_4S et Ag_2S. La température d'équilibre Ag_4S-Ag_2S décroît avec la teneur en hydrogène de l'atmosphère imposée, par exemple avec un mélange à 40 % H_2, l'équilibre se situe à 300°C.

Les coordonnées du point triple de l'équilibre invariant Ag-Ag_4S-Ag_2S se situent à 450° et 76 % H_2 dans le mélange gazeux H_2-H_2S.

Actuellement le sous-fluorure d'argent Ag_2F est le seul composé dans lequel la valence de l'argent est inférieure à 1. L'existence du sous-sulfure Ag_4S, signalée par Güntz en 1891 ([12]) n'a jamais été confirmée, ni d'ailleurs infirmée.

Ce sous-sulufre d'argent se différencie de l'acanthite Ag_2S par ses propriétés cristallographiques, chimiques et magnétiques ([13]). Il possède un domaine d'existencé thermodynamique bien défini. Son enthalpie libre de formation à partir de ses éléments est donnée par :



$$8\,Ag + S_2\,(gaz) = 2\,Ag_4S, \qquad \Delta G = -54\,270 + 34{,}3\,T.$$

En conclusion, ce travail confirme l'existence du sous-sulfure d'argent Ag_4S pressentie par Güntz et délimite son domaine thermodynamique.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) PELABON, *Comptes rendus*, 126, 1898, p. 1864.
(2) JELLINEK et ZAKOWSKI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 142, 1925, p. 1.
(3) WATANABE, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, 8, 1929, p. 708.
(4) KAPUTINSKII, *Zh. Fiz Khim.*, 14, 1940, p. 131.
(5) ROSENQUIST, *J. of Metals Trans.*, 8, 1949, p. 451.
(6) YAZAWA et SEHNALEK, *Freiberg. Forschung*, série B, 118, 1967, p. 7.
(7) KELLEY, *U. S. Bur. of Mines Bull.*, 476, 1949.

([8]) KRACEK, *Trans. Am. Geophys. Union*, 27, 1946, p. 364.
([9]) DJURLE, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1427.
([10]) WILMAN et SINHA, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 682.
([11]) BÖTTCHER et HAASE, *Z. Angew. Chem.*, 7, 1955, p. 478.
([12]) GÜNTZ, *Comptes rendus*, 112, 1891, p. 861 et 1212.
([13]) JEANNOT, *Thèse*, Lille, 1969 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Ecole Nationale Supérieure de Chimie
de Lille,
B. P. n° 40,
59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le métavanadate de neptunium-IV :* $Np(VO_3)_4$.
Note (*) de Mme **Monique Pagès** et M. **William Freundlich**, présentée par M. Georges Champetier.

Un métavanadate de neptunium-IV : $Np(VO_3)_4$ de symétrie quadratique a été isolé sous forme de monocristaux. Il est isotype du métavanadate de thorium $Th(VO_3)_4$. Les paramètres de maille sont :

$a = 11,88$, $c = 28,36$ pour $Np(VO_3)_4$ et $a = 12,08$, $c = 28,92$ pour $Th(VO_3)_4$.

L'étude des réactions dans l'état solide entre les oxydes MeO_2 des éléments transuraniens et les oxydes pentavalents Nb_2O_5 et Ta_2O_5 a été développée par C. Keller [1]. Deux types de composés ont été mis en évidence :

1° MeO_2, $2X_2O_5$ (Me = Pa, U, Np, Pu) de symétrie *quadratique*, structure déformée de la phase ternaire ThO_2, $2Ta_2O_5$.

2° MeO_{2+y}, $1,5X_2O_5$ (Me = Pa, U, Np) de symétrie *hexagonale*, structure de la phase $UNb_3O_{10,17}$.

Il nous a paru intéressant d'étendre ce travail à l'oxyde pentavalent V_2O_5.

Les résultats présentés ici concernent le système NpO_2-V_2O_5.

— Des mélanges homogènes des oxydes NpO_2 (20 mg) et V_2O_5 sont chauffés à l'air ou sous argon, entre 600 et 1000°C, pendant 3 à 6 h dans des creusets de platine.

On détermine le domaine d'existence des phases par analyse radiocristallographique en utilisant une chambre de grand rayon ($R = 360/2\pi$) et un monochromateur; la radiation est $K_\alpha Cu$. Le porte-échantillon est un cadre en aluminium : le produit est placé entre deux feuilles de ruban adhésif qui sert à la fois de support et de protection.

— Pour les compositions correspondant aux rapports moléculaires $0 < NpO_2/V_2O_5 \leqq 2,0$ et dans un domaine de température allant de 700 à 1000°C on a identifié une seule phase ternaire.

Elle est pratiquement homogène pour la composition NpO_2, $2V_2O_5$ et stable jusqu'à fusion qui a lieu vers 880°C.

— En refroidissant très lentement (5°C/h) nous avons préparé des monocristaux de cette phase. Ils se présentent sous la forme de fines plaquettes de couleur jaune orangé. Un monocristal soigneusement choisi a été scellé dans un capillaire de Lindeman.

D'après les données cristallographiques recueillies à l'aide des clichés de Laue, de cristal tournant et de cristal oscillant, le composé présente une *symétrie quadratique* avec les paramètres de maille :

$$a = 11,88 \text{ Å}, \qquad c = 28,36 \text{ Å}.$$

Notons que le neptunium forme un réseau réciproque discret, correspondant à une maille de paramètres : $a' = a/2$ et $c' = c/2$. Des réflexions très faibles pour les valeurs demi-entières de h et de l nécessitent de doubler les paramètres a' et b' de la maille, ce qui permet d'indicer toutes les raies du diagramme de Debye-Scherrer (*voir* tableau).

TABLEAU.

Np $(VO_3)_4$.			Th $(VO_3)_4$.		
$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$h\ k\ l$.	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$h\ k\ l$.
30	7,08	0 0 4	32	7,23	0 0 4
48	5,48	2 0 2	42	5,57	2 0 2
100	3,70	2 0 6	100	3,77	2 0 6
32	3,60	2 2 4	35	3,67	2 2 4
30	3,49	3 1 3	31	3,55	3 1 3
20	3,13	3 1 5	13	3,18	3 1 5
15	2,97	4 0 0	12	3,02	4 0 0
25	2,71	2 2 8	20	2,760	2 2 8
20	2,69	3 3 3			
42	2,61	2 4 2	37	2,657	2 4 2
12	2,56	2 0 10	11	2,606	2 0 10
10	2,365	3 4 1	9	2,407	3 4 1
22	2,318	2 4 6	12	2,360	2 2 6
20	2,280	4 0 8	11	2,322	4 0 8
17	2,065	2 2 12	23	2,097	2 2 12
15	2,013	3 5 2	12	2,051	3 5 2
19	1,947	2 4 10	10	1,976	2 4 10
22	1,880	2 6 0	13	1,913	2 6 0
14	1,860	2 6 2	8	1,895	2 6 2
12	1,835	2 6 3	14	1,872	2 6 3
20	1,815	2 6 4	29	1,843	2 6 4
14	1,661	2 6 8	5	1,689	2 6 8
11	1,643	1 1 17	13	1,667	1 1 17
9	1,613	2 4 14	7	1,642	2 4 14
8	1,558	4 6 6			
9	1,529	4 0 16			
8	1,474	2 4 16			

En ne considérant que les taches fortes relatives à la maille du sous-réseau, les réflexions observées suivent la loi d'extinction $h + k + l = 2n$.

Par référence au composé du neptunium, nous avons pu indexer le métavanadate de thorium $Th(VO_3)_4$ isolé antérieurement ([2]). Les deux composés sont isotypes, mais la maille de $Th(VO_3)_4$ présente des paramètres légèrement supérieurs :

$$a = 12,08 \text{ Å}, \qquad c = 28,92 \text{ Å}.$$

L'étude structurale approfondie, actuellement en cours, et l'étude des propriétés magnétiques apporteront des renseignements nouveaux dans ce domaine.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) C. Keller et H. Seiffert, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 1969, p. 51

(2) G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 149-152.

(*Institut de Physique nucléaire,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e*
et *Laboratoire de Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* CrF_3-CdF_2 *et* CrF_3-PbF_2. Note (*)
de M. **Ariel de Kozak**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes CrF_3-CdF_2 et CrF_3-PbF_2 par analyse thermique différentielle et radiocristallographie a permis de caractériser trois nouveaux composés : $CdCrF_5$, orthorhombique, $Pb_3(CrF_6)_2$, quadratique et Pb_4CrF_{11}. Un domaine de solution solide de CrF_3 dans PbF_2 a été mis en évidence.

L'étude du système CrF_3-CdF_2 par analyse thermique différentielle et radiocristallographie sur des mélanges préalablement recuits à 750°C pendant 15 h, montre l'existence d'un fluorure double : $CdCrF_5$, qui se décompose par réaction péritectique à 838°C (*fig.* 1). Son spectre de poudre

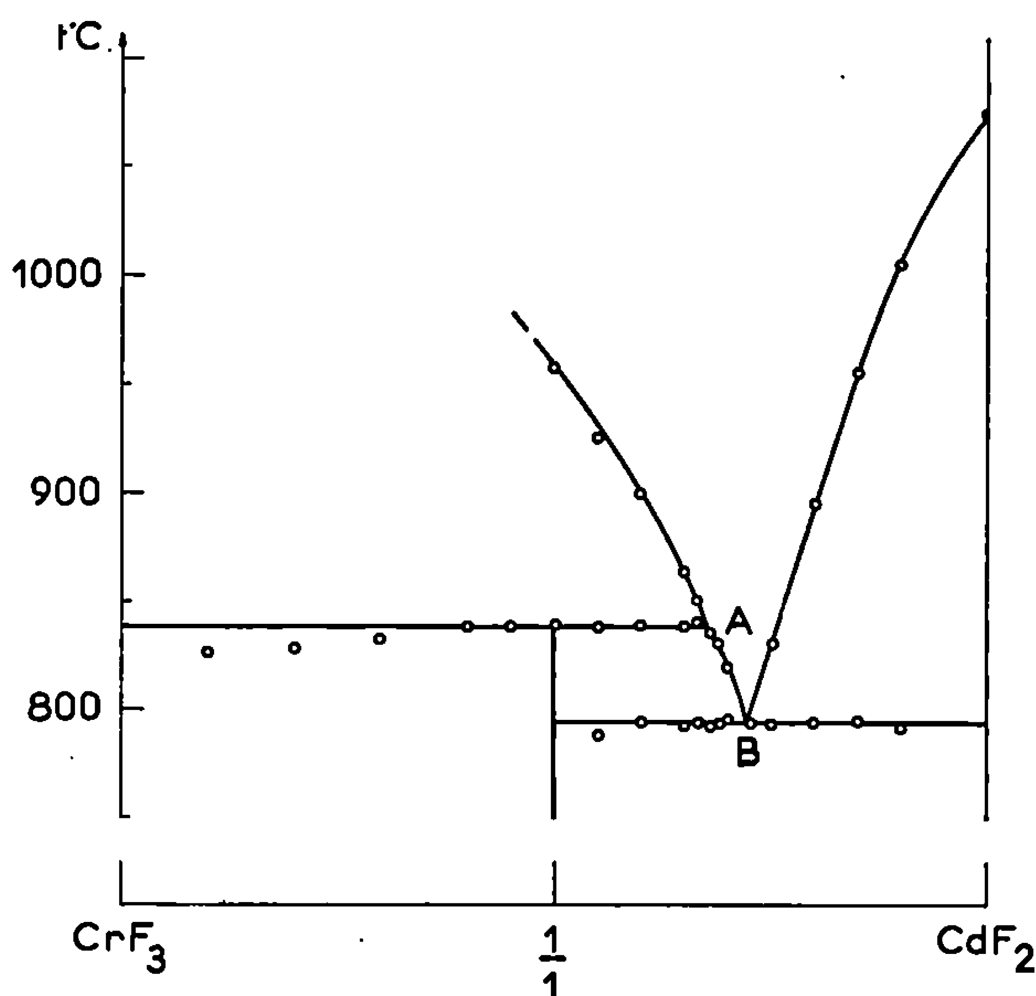


Fig. 1.

est indexé par isotypie avec $CaFeF_5$ dans le système orthorhombique (1), avec

$$a = 20,30 \text{ Å}, \quad b = 9,97 \text{ Å}, \quad c = 7,47 \text{ Å}.$$

La densité expérimentale, 4,54, implique 16 groupes [$CdCrF_5$] par maille. Le tableau I rassemble les principaux résultats du diagramme d'équilibre CrF_3-CdF_2.

TABLEAU I.

Moles CdF_2 (%).	Température de fusion (°C).	
50	838 (déc.)	$CdCrF_5$
67,5	838	Péritectique A
72	794	Eutectique B
100	1075	CdF_2

Dans le système CrF_3-PbF_2, les mélanges étant recuits à 540°C pendant 15 h, deux fluorures doubles sont mis en évidence : $Pb_3(CrF_6)_2$ et Pb_4CrF_{11}, tous deux à fusion incongruente (*fig.* 2). Le spectre de diffrac-

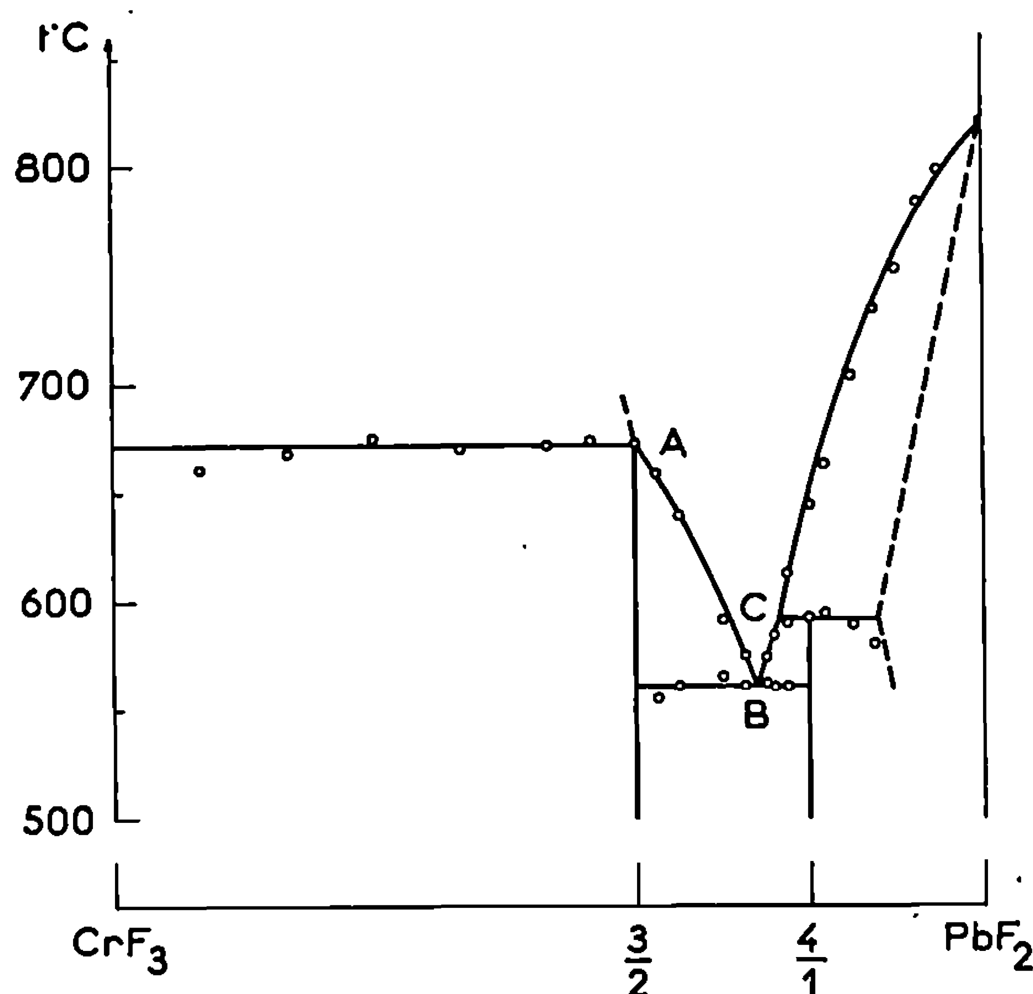


Fig. 2.

tion X de $Pb_3(CrF_6)_2$, isotype de celui de $Ba_3(FeF_6)_2$, est indexé dans le système quadratique [1], avec

$$a = 14,38 \text{ Å}, \qquad c = 7,41 \text{ Å}.$$

Une seule règle d'existence est observée :

$$hkl : \ h + k + l = 2n;$$

elle implique l'un des trois groupes spatiaux : I 4, I $\bar{4}$ ou I 4/*m*. La densité mesurée, 6,15, impose 6 groupes [$Pb_3(CrF_6)_2$] par maille.

Le tableau II rassemble les principales données du diagramme d'équilibre CrF_3-PbF_2.

TABLEAU II.

Moles PbF_2 (%).	Température de fusion (°C).	
60	672	$Pb_3(CrF_6)_2$
74	561	Eutectique B
76,5	592	Péritectique C
80	592 (déc.)	Pb_4CrF_{11}
100	820	PbF_2

A partir d'une composition de 88 moles PbF_2 %, le spectre Debye-Scherrer des mélanges recuits à 540°C et trempés, montre une seule phase cubique faces centrées, dont le paramètre varie de 5,888 à 5,939 Å

TABLEAU III.

$CdCrF_5$.

d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.	I.	d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.	I.
5,093	5,075	4 0 0	M	2,493	2,493	0 4 0	M
4,980	4,985	0 2 0	M	2,394	2,399	1 1 3	f
4,528	4,523	4 1 0	F	2,264	2,262	8 2 0	M
4,076	4,063	1 2 1	M	2,246	2,240	6 2 2	M
3,556	3,556	4 2 0	TF	2,235	2,235	4 0 3	M
3,500	3,498	0 1 2	F	2,214	2,214	1 2 3	M
3,303	3,307	2 1 2	F	2,094	2,097	7 3 1	f
3,106	3,107	3 1 2	F	2,047	2,043	5 4 1	f
2,869	2,867	2 2 2	TF	2,034	2,032	2 4 2	M
2,777	2,780	4 3 0	f	2,015	2,017	8 3 0	M
2,692	2,703	7 0 1	f	1,905	1,912	3 3 3	M
2,538	2,538	8 0 0	M	1,867	1,867	0 0 4	F
2,517	2,508	6 0 2	f				

$Pb_3(CrF_6)_2$.

d_{exp}.	d_{calc}.	h k l.	I.
10,17	10,17	1 1 0	f
7,20	7,19	2 0 0	tf
5,09	5,084	2 2 0	M
4,853	4,857	2 1 1	F
4,545	4,547	3 1 0	M
3,704	3,705	0 0 2	F
3,594	3,595	4 0 0	M
3,510	3,512	3 2 1	TF
3,392	3,389	3 3 0	f
3,294	3,293	2 0 2	F
3,212	3,215	4 2 0	TF
3,151	3,155	4 1 1	TF
2,997	2,994	2 2 2	F
2,869	2,872	3 1 2	M
2,681	2,681	5 0 1	f
2,581	2,580	4 0 2	M
2,514	2,512	5 2 1	M
2,425	2,428	4 2 2	M
2,394	2,397	6 0 0	M
2,306	2,306	2 1 3	M
2,275	2,274	6 2 0	M
2,245	2,244	5 1 2	M
2,148	2,149	5 4 1	F
2,099	2,100	3 2 3	F
2,058	2,059	6 3 1	F
2,034	2,034	7 1 0	F
2,013	2,016	4 1 3	TF
1,940	1,938	6 2 2	f

Pb_4CrF_{11}.

d_{exp}.	I.
12,04	M
6,051	f
5,395	tf
4,816	M
4,278	f
4,039	tf
3,656	M
3,353	TF
3,124	F
3,011	F
2,701	f
2,640	F
2,421	f
2,384	tf
2,168	TF
2,046	F
2,016	F
1,985	F
1,844	F
1,796	TF
1,747	M
1,693	M
1,673	M
1,630	M
1,506	M

pour βPbF_2. D'autre part, à partir de cette même composition, l'accident endothermique enregistré par analyse thermique différentielle et correspondant à la décomposition de Pb_4CrF_{11}, disparaît. Une solution solide

de CrF_3 dans PbF_2 se manifeste donc; elle contient jusqu'à 12 moles CrF_3 %. Le système CrF_3-PbF_2 se distingue ainsi de tous les systèmes de deux fluorures étudiés jusqu'alors [([2]), ([3]), ([4])] excepté du système AlF_3-PbF_2 qui présente un domaine de solution solide de AlF_3 dans PbF_2 ([5]).

Le tableau III donne les spectres de diffraction X des trois nouveaux composés.

(*) Séance du 16 juin 1969.

([1]) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1325.

([2]) J. Chassaing, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1115.

([3]) A. de Kozak, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 416.

([4]) J. C. Cretenet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 945.

([5]) R. G. Shore et B. M. Wanklyn, *J. Amer. Cer. Soc.*, 52, 1969, p. 79.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés fluorés du type* $Na_2MgM_{III}F_7$ (M = Ga, In, Sc, V, Cr, Fe). Note (*) de M. **Jean Chassaing**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et étude d'une nouvelle famille de composés fluorés de formule $Na_2MgM_{III}F_7$, où M est un élément trivalent : Ga, In, Se, V, Cr, Fe. Ces composés sont isotypes de la wébérite : Na_2MgAlF_7, espèce minéralogique, orthorhombique, avec quatre groupes par maille.

La wébérite : Na_2MgAlF_7, minéral signalé en 1938 par Bøvgad [1], se rencontre mélangée à la cryolithe et à la chiolite. Sa structure a été étudiée par Brosset [2], Ferguson [3], et surtout Byström qui en a fait une détermination complète [4].

Aucun composé du type wébérite ne semblait avoir été mis en évidence jusqu'ici par synthèse directe; j'ai préparé et identifié les composés de formule générale $Na_2MgM_{III}F_7$, dans lesquels M est, soit un élément de la colonne III *b*, soit un élément de transition de la première série.

La préparation de ces composés utilise, excepté pour le composé de l'indium, l'interaction dans l'état solide des fluorures $MF_3 + 2NaF + MgF_2$. Le mélange réactionnel est chauffé dans un creuset de platine sous argon sec et désoxygéné—afin d'éviter toute oxydation et toute hydrolyse on peut opérer sous HF anhydre—; la durée de chauffe est de 24 h pour une température de 850° (Al), 810° (Ga, Fe), 830° (Se), 870° (V) et 910°C (Cr). Les fluorures doubles $NaMgF_3$ et $Na_3M_{III}F_6$ (type cryolithe) qui se forment dès le début de la réaction, s'éliminent très difficilement en raison de leur grande stabilité.

Na_2MgInF_7 a été préparé par action du gaz fluorhydrique sur le mélange $In_2O_3 + 2MgF_2 + 4NaF$ maintenu 8 h à 700°C.

Les composés obtenus sont des poudres microcristallines, blanches pour Al, Ga, In, Se et Fe; le composé du chrome est vert, celui du vanadium vert clair. Ils sont isotypes de la wébérite, et cristallisent dans le système orthorhombique avec quatre groupes Na_2MgMF_7 par maille. Le tableau I rassemble les données cristallographiques, la densité mesurée à 24°C dans le xylène, et la température : *t*°C de décomposition, donnée par A. T. D. pour une vitesse de chauffe de 300°C par heure.

Pour Na_2MgAlF_7, les règles d'existence sont les suivantes [4] :

$hkl : h+k+l=2n$; $h0l : h+l=2n$; $0kl : k+l=2n$; $hk0 : h+k=2n$; $h00 : h=2n$; $0k0 : k=2n$; $00l : l=2n$;

elles sont compatibles avec quatre groupes d'espace : I *mmm*, I 222, $I\,2_12_12_1$, et I *mm* 2. La structure de la wébérite est basée sur ce dernier groupe I *mm* 2 [4].

TABLEAU I.

M_{III}.	$r_i M_{III}$.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	d.	d_{calc}.	V (Å³).	t (°C).
Al......	0,51	7,31	7,06	9,98	2,97	2,97	515,7	885
Ga.....	0,62	7,42	7,16	10,16	3,32	3,36	539,5	840
In......	0,81	7,57	7,37	10,44	3,64	3,63	582,3	845
Se......	0,81	7,55	7,34	10,43	2,87	2,85	578,0	860
V......	0,74	7,45	7,24	10,30	3,05	3,04	555,5	925
Cr......	0,63	7,39	7,15	10,20	3,17	3,15	538,4	960
Fe......	0,64	7,49	7,25	10,26	3,13	3,09	557,3	835

Les ions métalliques occupent les positions suivantes :

$$4c:\quad (x0z)\,(\bar{x}0z)\left\{\begin{array}{l}4\,\mathrm{Mg}\left(\frac{1}{4}00\right),\\ 4\,\mathrm{Na}_1\left(\frac{1}{4}0\frac{1}{2}\right);\end{array}\right.\qquad 4d:\quad (0yz)\,(0y\bar{z})\left\{\begin{array}{l}4\,\mathrm{Al}\left(0\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right)\\ 4\,\mathrm{Na}_2\left(0\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)\end{array}\right.$$

et les ions fluor les positions :

$$2a:\quad (0y0)\,2\,\mathrm{F}_1;\qquad 2b:\quad \left(0y\frac{1}{2}\right)2\,\mathrm{F}_2;\qquad 4d:\quad (0yz)\,(0y\bar{z})\,4\,\mathrm{F}_3 \text{ et } 4\,\mathrm{F}_4$$

et les positions générales :

$$8e:\quad (xyx)\,(\bar{x}yz)\,(xy\bar{z})\,(\bar{x}y\bar{z})\,8\,\mathrm{F}_5 \text{ et } 8\,\mathrm{F}_6.$$

La structure de la wébérite est caractérisée par un enchaînement d'octaèdres AlF_6 et MgF_6, ces derniers partagent tous leurs sommets, alors que quatre sommets seulement sont mis en commun par les octaèdres AlF_6, d'où la composition $AlMgF_7$.

TABLEAU II.

	Ga.		In.		Sc.		V.		Cr.		Fe.	
$h\,k\,l$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
1 0 1...	5,99	20	6,13	9	6,12	25	6,04	27	5,97	17	6,05	21
1 1 0...	5,15	65	5,28	100	5,26	45	5,19	62	5,14	61	5,21	71
*0 1 2...			4,271	4	4,26	5						
2 0 0...	3,705	13	3,781	17	3,770	5	3,724	11	3,689	10	3,741	12
1 1 2...	3,619	45	3,714	66	3,705	26	3,657	53	3,616	53	3,661	60
0 2 0...	3,578	6	3,683	15					3,573	8	3,621	6
*2 0 1...					3,547	4						
2 1 1...	3,127	3			3,183	3	3,151	5	3,124	4	3,160	6
1 0 3...	3,087	5	3,158	7			3,118	15	3,087	12	3,124	13
1 2 1...	3,072	6			3,151	16						
0 1 3...							3,102	16	3,074	11	3,103	13
2 0 2...	2,995	100	3,064	90	3,058	100	3,018	100	2,992	100	3,025	100
0 2 2...	2,926	46	3,010	58	3,001	73	2,962	85	2,926	81	2,961	84
2 2 0...	2,572	10	2,637	12	2,633	4	2,594	8	2,571	8	2,600	10
0 0 4...	2,546	4	2,616	7	2,608	3	2,577	5	2,550	5	2,574	8
3 0 1...	2,400	12	2,451	4	2,444	14	2,420	17	2,395	18	2,421	6
2 1 3...	2,362	3			2,413	5	2,387	6	2,362	12		

	Ga.		In.		Sc.		V.		Cr.		Fe.	
h k l.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
1 2 3...	2,334	19	2,401	9	2,396	29	2,362	35	2,339	31	2,362	35
3 1 0...			2,386	14	2,380	7						
0 3 1...											2,356	30
2 2 2...	2,296	4	2,355	14	2,345	3	2,318	4	2,296	5		
1 1 4...			2,344	10								
1 3 0...					2,330	6	2,299	8	2,271	7		
*0 3 2...					2,264	7						
3 1 2...	2,121	2	2,170	8					2,120	3		
1 3 2...	2,074	14	2,132	22	2,127	11	2,102	21	2,074	17		
0 2 4...									2,077	17	2,094	18
3 2 1...	1,996	14	2,041	8	2,038	19					2,015	21
3 0 3...							2,015	25	1,997	18		
2 3 1...	1,966	7	2,020	3	2,015	10	1,990	15			1,986	14
1 0 5...							1,985	11	1,967	13	1,979	9
4 0 0...	1,851	9	1,892	13	1,885	13	1,866	16	1,850	12	1,866	18
2 2 4...	1,809	34	1,857	40	1,852	57	1,831	63	1,811	76	1,822	82
0 4 0...	1,788	10	1,841	14	1,836	23	1,810	20	1,790	21	1,807	18
4 1 1...	1,765	3			1,798	4	1,779	5	1,765	6	1,777	9
4 0 2...	1,740	8	1,778	4			1,754	8	1,740	5	1,754	8
2 1 5...					1,770	4			1,735	5		
1 2 5...	1,720	8					1,739	8	1,728	6	1,738	12
3 1 4...			1,762	8	1,758	5			1,721	8		
1 4 1...	1,715	5							1,708	5		
3 3 0...			1,759	8	1,754	4						
1 3 4...	1,694	8	1,741	9	1,737	9	1,713	13	1,696	12	1,712	22
0 0 6...											1,707	14
4 2 0...	1,644	5	1,682	6	1,677	3	1,656	4	1,643	4		
3 3 2...	1,625	2	1,667	5	1,657	3			1,626	4		
2 4 0...	1,612	3	1,656	6	1,652	3	1,625	4				
1 1 6...			1,643	5					1,613	4		
4 1 3...	1,586	1	1,618	4	1,614	3			1,585	4		
3 0 5...					1,610	3						
4 2 2...	1,565	23	1,602	17	1,596	22	1,579	28	1,565	29	1,578	37
0 3 5...	1,546	4			1,588	4	1,567	6			1,564	20
1 4 3...									1,546	16		
2 0 6...	1,542	12	1,584	9	1,580	14	1,561	16				
2 4 2...	1,535	13	1,579	17	1,574	19	1,553	23			1,550	25
0 2 6...									1,537	22		
4 0 4...	1,497	8	1,533	5	1,528	6	1,511	8	1,498	6	1,511	9

Le tableau II rassemble les distances interréticulaires des six composés nouveaux; quelques exceptions aux règles d'existence définies plus haut sont relevées pour certaines raies (*) faibles de Na_2MgInF_7 (012), et Na_2MgScF_7 (012, 201, 032).

Les composés $Na_2MgM_{III}F_7$ donnent une réaction péritectique à température très voisine pour M = Ga, In, Fe et même Se, plus élevée pour Al, et surtout V et Cr. La phase solide engendrée semble bien être $MgNaF_3$, mais les diagrammes de poudre révèlent aussi la présence du composé $Na_3M_{III}F_6$, type cryolithe.

J'ai essayé, sans succès jusqu'ici, de remplacer Na par K, notamment pour le composé de l'aluminium et celui du gallium; cette étude se poursuit avec des ions trivalents plus gros tels que Y et des lanthanides.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) R. Bøvgad, *Medd. om Grønland*, 119, 1938, p. 107.
(2) C. Brosset, *Dissertation*, Stockholm, 1942.
(3) R. B. Ferguson, *Observation on some Aluminium fluoride minerais* (*Thèse*, Toronto, 1947).
(4) A. Byström, *Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi*, 18 B, n° 10, 1944.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Règles pratiques pour la détermination du nombre d'isomères géométriques et optiques en Chimie à l'aide de la notion de groupes de symétrie.* Note (*) de MM. **Jean Sala-Pala** et **Jacques Emile Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs proposent un procédé élémentaire pour le calcul des « indices de cycle ». Ces indices permettent de déterminer, à partir des éléments de symétrie du squelette, les nombres de stéréoisomères et d'isomères géométriques pour un composé de formule brute connue.

Depuis longtemps en chimie organique, certaines méthodes ont été employées pour l'étude de l'isomérie. Citons les conventions de Fisher, qui permettent, par exemple, dans le cas des sucres, de reconnaître rapidement des énantiomères ou des diastéréoisomères et les projections de Newmann. En 1935, une méthode plus mathématique a été proposée par G. Pólya dans une Note [1] intitulée : *Un problème combinatoire général sur les groupes de permutations et le calcul du nombre des isomères des composés organiques.* G. Pólya avait ainsi déterminé le nombre d'isomères des composés, dérivés du benzène, de formule $C_{6+n}H_{6+2n}$.

Par contre, en chimie minérale, le cas de quatre liaisons tétraédriques n'est pas le plus fréquent. Ainsi la connaissance de l'isomérie des composés des éléments de transition par exemple, où interviennent des coordinences plus élevées, nécessitera des études plus approfondies.

Nous ne reviendrons pas ici sur la notion « d'indice de cycle » introduite dans des travaux précédents [[2], [3]]. Le théorème de Pólya qui donne la formule de cet indice peut cependant paraître trop abstrait. Nous proposons pour simplifier, une méthode de calcul basée sur la connaissance des groupes de symétrie.

Les règles énoncées dans ce travail sont à rapprocher de celles exposées dans l'ouvrage de F. A. Cotton [4] : *Application de la théorie des groupes à la chimie.* Ces règles permettent de construire les orbitales hybrides, les orbitales moléculaires et de connaître les vibrations moléculaires actives en infrarouge et en Raman.

Règles. — 1° A toutes les opérations appartenant à la même classe correspond le même produit de fonctions.

2° Il convient d'admettre $f_i^0 = 1$.

3° Considérons un squelette à p sommets.

— L'opération identité E donne toujours p cycles de longueur 1, c'est-à-dire qu'il lui correspond f_1^p;

— Pour une opération de rotation C_n autour d'un axe d'ordre n, il correspond, si k est le nombre de sommets sur l'axe :

k cycles d'ordre 1,

$(p-k)/n$ cycles d'ordre n, soit $f_1^k f_n^{(p-k)/n}$.

— Pour une opération S_n autour d'un axe inverse d'ordre n, deux cas sont à envisager selon la parité du nombre k de sommets situés sur l'axe :

Si k est pair, alors l'opération donne $k/2$ cycles d'ordre 2
et $(p-k)/n$ cycles d'ordre n
et il lui correspond $f_2^{k/2} f_n^{(p-k)/n}$.

Si k est impair, alors l'opération donne un cycle d'ordre 1,
$(k-1)/2$ cycles d'ordre 2,
$(p-k)/n$ cycles d'ordre n, soit $f_1^1 f_2^{(k-1)/2} f_n^{(p-k)/n}$.

— Pour une opération de symétrie σ par rapport à un plan, il correspond, si k est le nombre de sommets sur le plan,

k cycles d'ordre 1,

$(p-k)/2$ cycles d'ordre 2, soit $f_1^k f_2^{(p-k)/2}$.

— Pour l'opération de symétrie i par rapport à un centre, il correspond :

$p/2$ cycles d'ordre 2, soit $f_2^{p/2}$ si p est pair,

un cycle d'ordre 1
et $(p-1)/2$ cycles d'ordre 2 si p est impair, soit $f_1^1 f_2^{(p-1)/2}$.

Prenons l'exemple d'un squelette octaédrique. L'indice de cycle qui permet de calculer le nombre d'isomères géométriques est celui du groupe O_h, d'ordre 48. Sa valeur est la suivante :

$$Z_{(O_h)} = \frac{1}{48}[f_1^6 + 8f_3^2 + 7f_2^3 + 6f_2^1 f_4^1 + 9f_1^2 f_2^2 + 8f_6^1 + 3f_1^4 f_2^1 + 6f_4^1 f_1^2].$$

Ces produits de fonctions correspondent respectivement aux opérations

$$E,\quad 8C_3,\quad (i+6C_2),\quad 6S_4,\quad [6\sigma_d + 3C_2(\equiv C_4^2)],\quad 8S_6,\quad 3\sigma_h \quad \text{et} \quad 6C_4.$$

Le nombre de stéréoisomères s'obtiendra en considérant l'indice de cycle du groupe de rotation O, d'ordre 24. Sa valeur est la suivante :

$$Z_{(O)} = \frac{1}{24}[f_1^6 + 8f_3^2 + 6f_2^3 + 3f_1^2 f_2^2 + 6f_1^2 f_4^1].$$

Ces produits de fonctions correspondent respectivement aux opérations

$$E,\quad 8C_3,\quad 6C_2,\quad 3C_2(\equiv C_4^2) \quad \text{et} \quad 6C_4.$$

Pour q natures différentes de substituants, nous avons

$$f_l^{j_l} = \left(\sum_{k=1}^{q} x_k^l\right)^{j_l},$$

x_k étant la représentation algébrique de la $k^{\text{ième}}$ nature de substituant a_k. Alors les nombres d'isomères géométriques et de stéréoisomères du composé ayant t_k substituants de nature a_k $\left(\text{avec } k = 1, \ldots, q \text{ et } \sum_{k=1}^{q} t_k = p\right)$ sont donnés respectivement par les coefficients du polynôme $x_1^{t_1} x_2^{t_2} \ldots x_q^{t_q}$ dans les indices de cycle du groupe et du groupe de rotation, soit ici, O_h et O.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) G. Pólya, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1167.
(2) B. A. Kennedy, D. A. Mc Quarrie et C. M. Brubaker Jr, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 265.
(3) A. J. Menez, J. Sala-Pala et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1115.
(4) F. A. Cotton, *Applications de la théorie des groupes à la chimie*; traduit par J. E. Guerchais et M. Guerchais, Dunod, Paris, 1968, p. 98, 128, 255 et 258.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Brest, avenue Le Gorgeu, 29 N-Brest, Finistère.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et structure cristalline de bronzes de vanadium oxyfluorés de formule* $Na_xV_2O_{5-x}F_x$ ($0 < x \leqq 1$). Note (*) de MM. **Jean Galy** et **Alain Carpy**, présentée par M. Henri Moureu.

Les bronzes de formule $Na_xV_2O_{5-x}F_x$ constituent un premier exemple de bronzes oxyfluorés. Deux phases ont été mises en évidence, l'une monoclinique pour $0,18 \leqq x \leqq 0,33$ et isotype de $Na_xV_2O_5\beta$, l'autre orthorhombique pour $0,95 \leqq x \leqq 1$ et de groupe spatial D_{2h}^{13}. Sa structure originale dérive de celle de V_2O_5. Les relations structurales entre V_2O_5, $Na_xV_2O_5\alpha$, $NaV_2O_5\alpha'$, NaV_2O_4F et CaV_2O_5 ont été établies. Elles sont étroitement liées à une localisation précise des électrons *d* dans les sites cristallographiques du vanadium.

Les bronzes de vanadium de formule $M_xV_2O_5$ dans lesquels M est un élément d'insertion de degré d'oxydation + I, + II ou + III ont fait l'objet d'un important travail d'ensemble au laboratoire tant sur le plan structural que sur celui des proriétés physiques [(1), (2), (3)].

Ces matériaux étant généralement des semi-conducteurs et paraissant riches d'applications en raison d'une grande souplesse de composition qui permet de moduler leurs propriétés, nous nous sommes efforcés d'étendre leurs possibilités en préparant de nouvelles variantes. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris l'étude des bronzes oxyfluorés de formule $M_xV_2O_{5-y}F_y$.

Dans ce travail nous avons choisi comme élément d'insertion le sodium, nous limitant au cas particulier où le taux d'insertion en sodium x est égal au taux de substitution y de l'oxygène par le fluor. La série étudiée a donc la formule $Na_xV_2O_{5-x}F_x$ ou $Na_xV^{5+}_{2(1-x)}V^{4+}_{2x}O_{5-x}F_x$ avec $0 < x \leqq 1$.

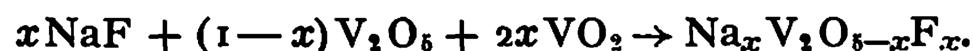
Pouchard, Casalot, Galy et Hagenmuller avaient mis trois phases en évidence à 600°C dans la série $Na_xV_2O_5$ [(4), (5)] :

— pour $0 < x \leqq 0,02$ une phase α orthorhombique isotype de $Li_xV_2O_5\alpha$, solution solide d'ions Na^+ dans le réseau V_2O_5 (6);

— pour $0,22 \leqq x \leqq 0,40$ une phase β monoclinique de structure déterminée par A. D. Wadsley (7);

— pour $0,70 \leqq x \leqq 1,00$ une phase α' orthorhombique dont la structure a été précisée par les auteurs (8).

La série $Na_xV_2O_{5-x}F_x$ a été étudiée par action de NaF sur des mélanges de V_2O_5 et de VO_2 en tube scellé d'or. Deux traitements thermiques de 12 h séparés par un broyage fin étaient effectués à 550°C. L'équation de réaction s'écrit



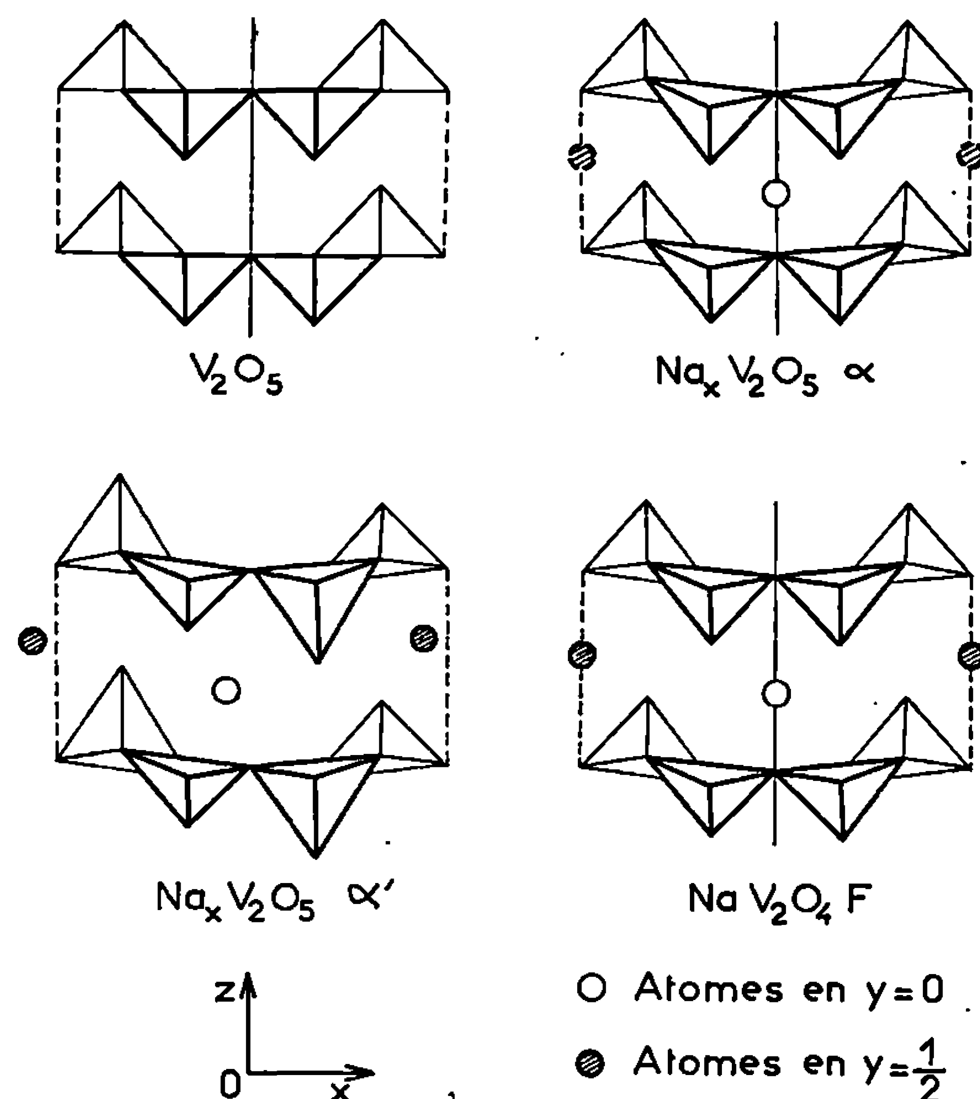
$$x\,NaF + (1-x)\,V_2O_5 + 2x\,VO_2 \rightarrow Na_xV_2O_{5-x}F_x.$$

L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence une phase β monoclinique pour $0,18 \leqq x \leqq 0,33$ et une phase α' orthorhombique pour $0,95 \leqq x \leqq 1,00$ dont les domaines d'existence sont séparés par un domaine biphasé. Pour $x < 0,18$ β coexiste avec V_2O_5.

La structure de la phase β a été étudiée sur un monocristal de composition $Na_{0,33}V_2O_{4,67}F_{0,33}$, obtenu par fusion à 580°C et qui se présente sous forme d'une aiguille bleu foncé à reflets métalliques.

Les paramètres sont les suivants : $a = 15,423 \pm 0,008$ Å, $b = 3,615 \pm 0,003$ Å, $c = 10,110 \pm 0,005$ Å et $\beta = 109,40 \pm 0,05°$. Le groupe spatial est $C\,2/m$.

La structure a été déterminée avec un facteur de reliabilité égal à 0,073 pour l'ensemble des 380 taches *hkl* observées. Elle est isotype de celle de la phase $Na_xV_2O_5\,\beta$ mise en évidence par A. D. Wadsley [7].



La phase α' a été étudiée pour $x = 1$ après fusion à 720°C et isolement d'un monocristal se présentant sous forme d'une plaquette prismatique noire.

Les paramètres sont : $a = 11,318 \pm 0,006$ Å, $b = 3,609 \pm 0,003$ Å et $c = 4,802 \pm 0,003$ Å. La règle d'extinction ($hk0$, $h + k \neq 2n$) est la même que celle de V_2O_5, $Na_xV_2O_5\,\alpha$ ou $NaV_2O_5\,\alpha'$, elle correspond aux groupes spatiaux C_{2v}^7 ou D_{2h}^{13}.

La détermination fine de la structure de $NaV_2O_4F\,\alpha'$ nous a amenés à choisir le groupe spatial D_{2h}^{13} pour lequel le facteur de reliabilité s'abaisse jusqu'à $R = 0,13$ (dans l'hypothèse du groupe C_{2v}^7 il s'est avéré impossible d'affiner la structure).

La projection idéalisée de la structure est donnée sur la figure. Les atomes de vanadium occupent le centre de bipyramides à base triangulaire déformées, aux sommets desquelles se placent les anions (oxygène et fluor répartis statistiquement). Les bipyramides groupées deux à deux constituent des chaînes $(V_2O_4F)_n^{n-}$ parallèles à l'axe Oy, formant elles-mêmes

des feuillets parallèles au plan xOz. Les atomes de sodium s'insèrent entre ces feuillets à l'intérieur de tunnels prismatiques oxyfluorés.

RELATIONS STRUCTURALES ENTRE V_2O_5, $Na_xV_2O_5\alpha$, $NaV_2O_5\alpha'$, $NaV_2O_4F\alpha'$ ET CaV_2O_5. — Les caractères cristallographiques de ces phases figurent au tableau. La structure de la phase $Na_xV_2O_5\alpha$ est très proche de celle de V_2O_5, quelques atomes de sodium s'insérant entre les feuillets $(V_2O_5)_n$.

TABLEAU.

	V_2O_5.	$Na_{0,02}V_2O_5\alpha$.	$NaV_2O_5\alpha'$.	$NaV_2O_4F\alpha'$.	CaV_2O_5.
Groupe spatial. . .	D_{2h}^{13}	D_{2h}^{13}	C_{2v}^{7}	D_{2h}^{13}	D_{2h}^{13} ou C_{2v}^{7}
Paramètres (Å)...	$a = 11,51$	$a = 11,516$	$a = 11,329$	$a = 11,318$	$a = 11,31$
	$b = 3,563$	$b = 3,565$	$b = 3,612$	$b = 3,609$	$b = 3,60$
	$c = 4,369$	$c = 4,370$	$c = 4,792$	$c = 4,802$	$c = 4,88$
Volume ($Å^3$).....	179	180	196	196	199

Dans le réseau de $NaV_2O_5\alpha'$ (groupe spatial C_{2v}^{7} au lieu de D_{2h}^{13}) pour lequel les atomes de vanadium se répartissent également entre les degrés d'oxydation + IV et + V, apparaissent deux sites bipyramidaux bien distincts. Nous en avons déduit que la bipyramide la plus volumineuse était occupée par le vanadium tétravalent et la plus petite par le vanadium pentavalent. Le passage de D_{2h}^{13} à C_{2v}^{7} est marqué par la disparition du miroir parallèle au plan yOz : il en résulte une certaine délocalisation du sodium dans la région située entre les feuillets $(V_2O_5)_n$.

Dans l'hypovanadate CaV_2O_5 préparé et étudié par J. C. Bouloux et J. Galy tout le vanadium est au seul degré d'oxydation + IV [9]. On pouvait donc s'attendre, les données cristallographiques de ce composé étant très proches de celles de $NaV_2O_5\alpha'$, à ce que tous les sites bipyramidaux du vanadium soient identiques. Le miroir parallèle au plan yOz réapparaitrait alors et l'on pourrait envisager pour CaV_2O_5 non pas le groupe spatial C_{2v}^{7} de $NaV_2O_5\alpha'$, mais le groupe D_{2h}^{13} de V_2O_5. L'hypovanadate CaV_2O_5 est malheureusement peu stable et nous n'avons pu obtenir un monocristal qui nous permette de confirmer cette hypothèse.

La détermination de la structure de la phase $NaV_2O_4F\alpha'$ dans laquelle le vanadium est également au seul état tétravalent a permis en revanche de confirmer le bien-fondé de l'hypothèse relative au nombre de positions du vanadium : celui-ci occupe un seul type de sites (D_{2h}^{13}).

L'ensemble de ce travail structural fera l'objet d'une publication détaillée dans une revue spécialisée.

En résumé les domaines d'existence des phases $Na_xV_2O_{5-x}F_x\beta$ et α' ont été précisés et leurs structures déterminées; elles constituent les premiers exemples de bronzes oxyfluorés.

Ce travail est étendu à l'heure actuelle sur le plan chimique, radiocristallographique et celui des propriétés physiques à l'ensemble des bronzes

$M_xV_2O_{5-y}F_y$, dans lesquels apparaît simultanément un mécanisme d'insertion d'ions M^{n+} et de substitution de l'oxygène par le fluor.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD et A. CASALOT, *Mat. Res. Bull.*, 1 (I), 1966, p. 45.

(2) P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD et A. CASALOT, *Mat. Res. Bull.*, 1 (II), 1966, p. 95.

(3) J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, *Séminaires de Chimie de l'État solide*, I, C. D. U., 1966-1967.

(4) M. POUCHARD, A. CASALOT, J. GALY et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1967, p. 4343.

(5) M. POUCHARD, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Bordeaux, 1967.

(6) J. GALY, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Bordeaux, 1966.

(7) A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 695.

(8) J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1055.

(9) J.-C. BOULOUX et J. GALY, Communication privée.

(Service de Chimie minérale
et structurale
de la Faculté des Sciences de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)

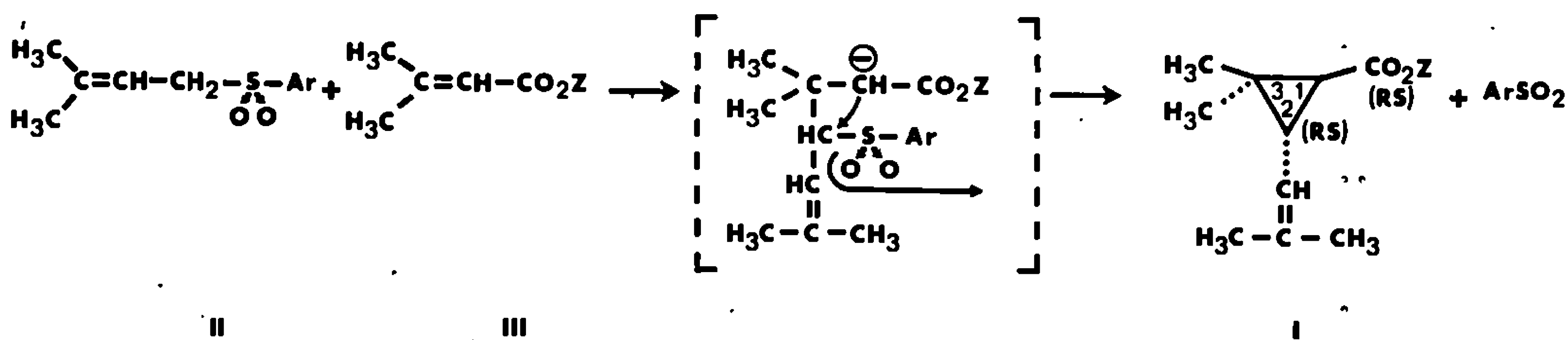
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'analogues de l'acide* trans-*chrysanthémique.* Note (*) de MM. **Léon Velluz**, Membre de l'Académie, **Jacques Martel** et **Gérard Nominé**.

Par extension de la synthèse précédemment décrite pour l'acide *trans*-chrysanthémique, on a préparé des acides cyclopropanecarboxyliques diversement substitués en position 3, ou porteurs de différentes chaînes éthyléniques en position 2. L'acide *trans*-« éthanochrysanthémique » ([1]) issu de cette étude fournit des esters dont les effets insecticides sont plus intenses que ceux des *trans*-chrysanthémates correspondants.

Certains *dl-cis-trans*-chrysanthémates synthétiques (1 RS, 2 SR + 1 RS, 2 RS) ([2]) et, plus encore, les esters *d-trans*-chrysanthémiques naturels (1 R, 2 R) provenant des fleurs de *Chrysanthemum cinerariæfolium* R. Vis. sont considérés, à juste titre, comme de remarquables insecticides inoffensifs pour l'Homme et les animaux à sang chaud.

On a décrit ([3]) une méthode originale permettant d'accéder facilement au seul isomère *dl-trans*-chrysanthémique (1 RS, 2 RS), I (Z = H), par réaction d'une prénylarylsulfone, II, sur un ester β, β-diméthylacrylique III (*a*). L'énantiomère *d-trans* est extrait du racémate *dl-trans* par l'emploi de la base lévogyre IV ([4]).

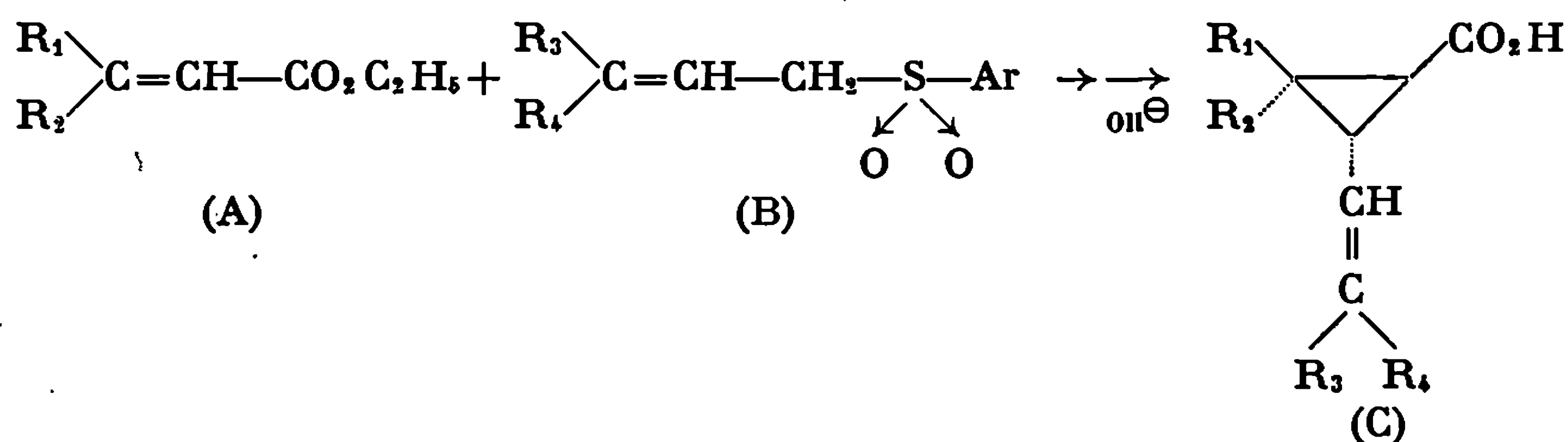
(*a*)



L'extension de la synthèse aux allylarylsulfones autres que II et aux systèmes conjugués autres que III devait conduire à de nombreux analogues originaux ([5]). Les deux classes de dérivés qui ont été examinées font l'objet de la présente Note.

Analogues au carbone 3 de l'acide chrysanthémique. — Ces variations sont introduites dans la molécule de l'acide chrysanthémique, I (Z = H), en choisissant l'accepteur α, β-insaturé qui sera opposé à la prénylarylsulfone, II. Les esters conjugués portant en β des substituants identiques entraînent les moindres complications stéréochimiques. Les autres conduisent, finalement, à un mélange de dérivés cyclopropaniques

TABLEAU I.



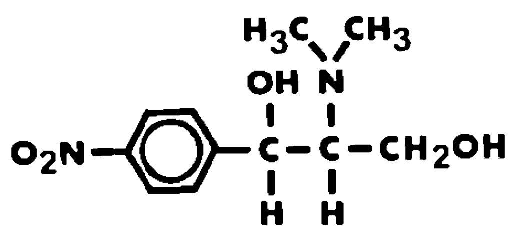
	R_1.	R_2.	R_3.
1........	H CH_3	CH_3 H	CH_3 CH_3
2........	H C_6H_5	C_6H_5 H	CH_3 CH_3
3........	$CH_3—CH_2—CH_2$	$CH_3—CH_2—CH_2$	CH_3
4........	(cyclohexylidène)		CH_3
5........	CH_3	CH_3	$CH_3—CH_2$
6........	CH_3	CH_3	$CH_3—CH_2—CH_2$
7........	CH_3	CH_3	$(CH_3)_2CH$
8........	CH_3	CH_3	$(CH_3)_2CH—CH_2$
9........	CH_3	CH_3	C_6H_5

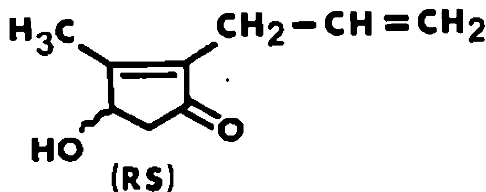
	R_4.	Sulfone B.	Acide C.
1........	CH_3 CH_3	F 56° (1 à 4)	É$_{0,01}$ 82° (*)
2........	CH_3 CH_3		F 104° (*)
3........	CH_3		É$_{0,1}$ 116°
4........	CH_3		F 80°
5........	$CH_3—CH_2$	É$_{0,02}$ 125°	É$_{0,01}$ 94° F 37°
6........	$CH_3CH_2CH_2$	Huile (non distillée)	É$_{0,05}$ 116°
7........	$(CH_3)_2CH$	F 50°	F 135°
8........	$(CH_3)_2CH—CH_2$	É$_{0,15}$ 145-150°	F 74°
9........	C_6H_5	F 106°	F 115°

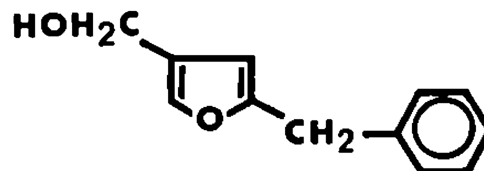
(*) Mélange de diastéréoisomères.

diastéréoisomères. Les acides *trans* (1 RS, 2 RS)-cyclopropane-carboxyliques 1 à 4 (tableau I) représentent quelques analogues typiques de l'acide *dl-trans*-chrysanthémique. L'activité insecticide des esters obtenus par combinaison de ces acides avec la *dl*-alléthrolone, V, apparaît inférieure à celle de la *dl-trans*-alléthrine.

ANALOGUES AU CARBONE 2 DE L'ACIDE CHRYSANTHÉMIQUE. — La chaîne aliphatique fixée en position 2 sur le cyclopropane est apportée par la sulfone, que l'on condense avec le β, β-diméthyl acrylate, III. L'emploi d'allylarylsulfones dialcoylées ou diarylées en γ permet d'introduire des restes contenant la même insaturation que celle qui figure dans l'acide



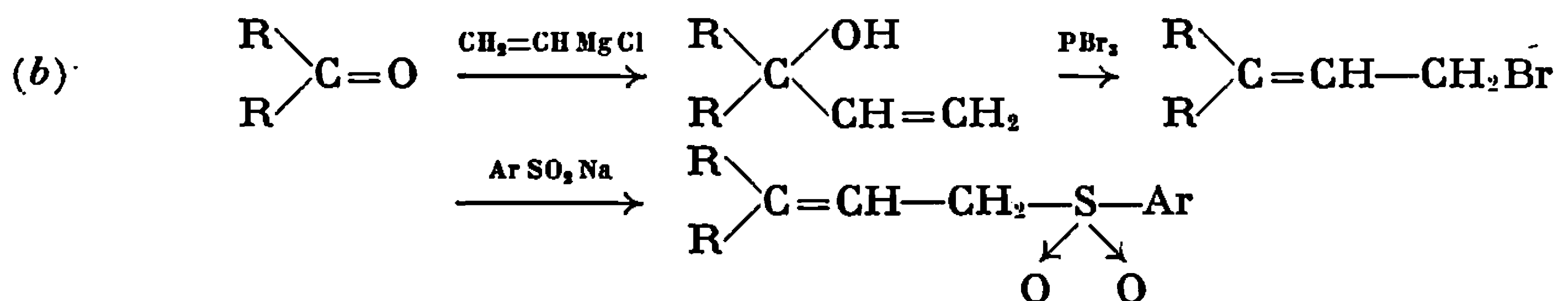




IV. D(−)-threo V. VI.

chrysanthémique. L'isomérie éthylénique qui découlerait de l'utilisation d'allylarylsulfones portant en γ deux substituants différents nous a fait préférer des sulfones permettant d'éviter cet inconvénient. Sauf exception, on a pu les préparer en suivant le schéma général (*b*).

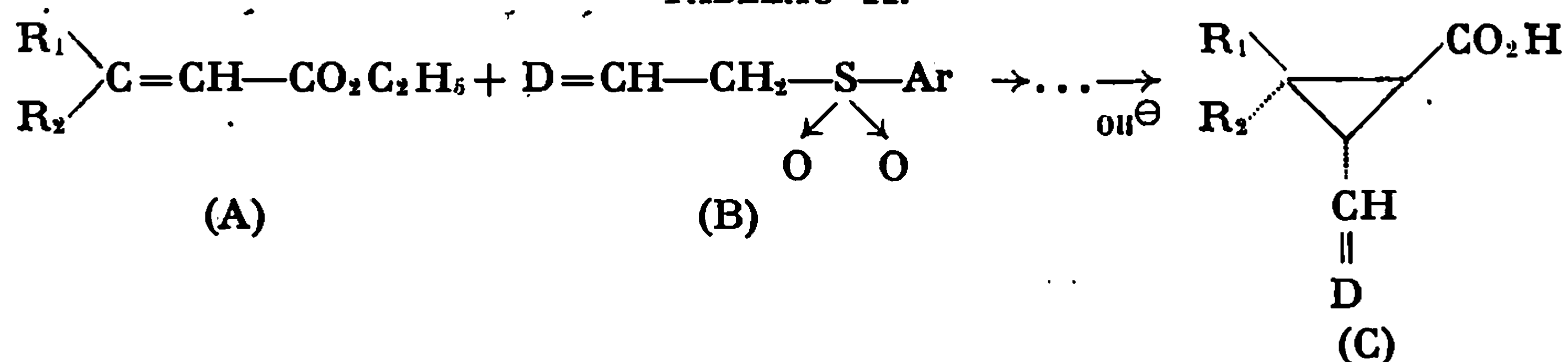
(*b*)



En opérant selon le schéma (*a*) avec le β, β-diméthyl acrylate d'éthyle III ($Z = C_2H_5$) et la sulfone appropriée, on a d'abord préparé les acides 5 à 9 (tableau I), puis leurs esters avec la *dl*-alléthrolone, V.

L'étude des propriétés insecticides révèle que, si l'ester issu de 5 reste sensiblement aussi actif que le *dl-trans*-chrysanthémate correspondant, l'efficacité semble diminuer ensuite à mesure qu'augmente l'encombrement stérique des groupes occupant la position 2. A l'inverse, il s'est montré avantageux d'engager les deux alcoyles géminés R_3 et R_4 (tableau I) dans une structure cyclique telle que celle de l'acide 12 (tableau II). Toutefois, on a dû constater que la présence de restes méthyles sur le système cyclohexylidénique (*cf.* 13, 14 et 15, tableau II), ou l'introduction d'un hétéroatome (*cf.* 16, tableau II) affaiblissait l'activité insecticide. Puisque c'est l'acide 12 qui paraît le plus intéressant au sein du groupe cyclohexylidénique, la recherche de la dimension optimale du cyclo-alcoylidène nécessitait seulement la préparation des termes les plus simples et, selon toute vraisemblance, de ceux qui permettraient d'obtenir une réduction de l'encombrement stérique. On a été ainsi conduit aux acides 10 et 11 (tableau II).

TABLEAU II.



	R_1.	R_2.	D.	Sulfone B F (°C).	Acide C F (°C).
10.......	CH_3	CH_3		76-78	98
11.......	CH_3	CH_3		68	59
12.......	CH_3	CH_3		70	89
13.......	CH_3	CH_3		96	96
14.......	CH_3	CH_3		110	96
15.......	CH_3	CH_3		58	116
16.......	CH_3	CH_3		68	103

La comparaison des effets insecticides des esters alléthroloniques des acides 10, 11 et 12 nous a révélé que l'acide *dl-trans*-« éthanochrysanthémique » 11 fournissait le composé le plus actif et que son efficacité dépassait celle du *dl-trans*-chrysanthémate (*dl-trans*-alléthrine). Avec les mêmes acides cyclopropanecarboxyliques et l'alcool VI, découvert et utilisé précédemment par Elliott et coll. ([6]), nous avons parallèlement obtenu une

série d'esters dotés d'un pouvoir insecticide considérablement accru. L'avantage est ici encore en faveur du dérivé de l'acide 11.

Après dédoublement des acides racémiques, on accède aux esters *d-trans* (1 R, 2 R) qui, en général, s'avèrent environ deux fois plus puissants que ceux des formes racémiques (1 RS, 2 RS). L'ordre d'efficacité insecticide en série *d-trans* reflétant assez fidèlement ce qu'il était en série *dl*, le *d-trans*-éthanochrysanthémate de benzyl-5 furylméthyle-3 (ester de l'acide 11 avec l'alcool VI) vient ainsi en tête des insecticides du type pyréthroïde qu'il nous a été possible d'examiner [7].

(*) Séance du 2 juin 1969.

[1] En raison de la complexité de la nomenclature dans ce groupe, nous utilisons, par commodité, cette dénomination pour désigner l'acide diméthyl-3,3 cyclopentylidène-méthyl-2 cyclopropane *trans*-carboxylique-1 correspondant au composé 11 du tableau II.

[2] On a conservé ici la numérotation du cycle utilisée par L. Crombie et M. Elliott, *Forschriite der Chemie organischer Naturstoffe*, Springer Verlag, Vienne, 19, 1961, p. 120. Les configurations absolues suivent les règles de R. S. Cahn, C. K. Ingold et V. Prelog, *Experientia*, 12, 1956, p. 81; *Angew. Chemie*, Int. Ed., 5, 1966, p. 385; *J. Chem. Educ.*, 41, 1964, p. 116 et 508 et *Nachr. Chem. Tech.*, 14, 1966, p. 167 et 288.

[3] J. Martel et Ch. Huynh, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 985.

[4] Brevet français (Addition) 92.748, Roussel-Uclaf, 1967.

[5] Avec la collaboration technique de Ch. Huynh.

[6] M. Elliott, A. W. Farnham, N. F. Janes, P. H. Needham et B. C. Pearson, *Nature*, 213, 1967, p. 493.

[7] Les résultats d'ordre biologique obtenus par J. Lhoste et F. Rauch (Département de Biologie appliquée, Procida, Marseille) seront publiés dans ces *Comptes rendus*.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf,*
B. P. n° 9,
93 - *Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction polarographique de quelques dérivés halogénés allyliques aromatiques en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Pierre Martinet, Jacques Simonet, Henri Doupeux** et Mlle **Danièle Bretelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Les bromo-3 phényl-1 propène-2, chloro-3 phényl-1 propène-2, bromo-3 diphényl-1.1 propène-2 et chloro-3 diphényl-1.1 propène-2 ont été réduits à l'électrode à goutte de mercure en milieu eau-éthanol (70-30 %) et en milieu eau-dioxanne (25-75 %).

Il apparaît expérimentalement une différence fondamentale entre le comportement polarographique de ces halogénures dans chacun de ces milieux.

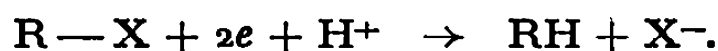
1. En milieu eau-éthanol. — En milieu hydroalcoolique, une seule vague à 2 F est obtenue aussi bien pour les dérivés bromés que pour les dérivés chlorés (*fig.* 1).

Le potentiel de demi-vague ne dépend pas de la nature du substituant halogéné (Cl ou Br) :

— en série cinnamyle : $E_{1/2} = -1{,}57$ V;

— en série diphényl-allyle : $E_{1/2} = -1{,}53$ V.

Le mécanisme global conformément aux données bibliographiques [1] peut s'écrire



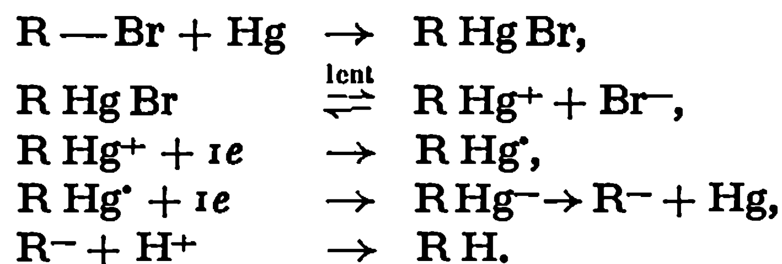
$$R{-}X + 2e + H^+ \rightarrow RH + X^-.$$

L'étude de ces dérivés halogénés dans un milieu organique différent permet d'expliciter davantage le mécanisme de réaction.

2. En milieu eau-dioxanne. — Les courbes $I = f(E)$ obtenues sont fondamentalement différentes et dépendent de la nature de l'halogène.

a. Dérivés bromés. — Deux vagues cathodiques à caractère cinétique assez marqué sont observées à des potentiels peu négatifs et peuvent être attribuées à la réduction en deux stades à 1 F du dérivé mercurique formé à la surface de l'électrode (*fig.* 2).

La formation d'un dérivé mercurique est assez classique et a été montrée pour certains dérivés halogénés allyliques [2] ou benzyliques [3]. Sa réduction peut être représentée par la suite de réactions



$$\begin{array}{lll} R{-}Br + Hg & \rightarrow & RHgBr, \\ RHgBr & \overset{\text{lent}}{\rightleftarrows} & RHg^+ + Br^-, \\ RHg^+ + 1e & \rightarrow & RHg^{\bullet}, \\ RHg^{\bullet} + 1e & \rightarrow & RHg^- \rightarrow R^- + Hg, \\ R^- + H^+ & \rightarrow & RH. \end{array}$$

Il a été montré [4] que le stade lent est celui de la dissociation du dérivé mercurique. On peut donc attribuer l'existence des deux vagues cinétiques observées lors de l'étude polarographique de composés du type RHgBr à la réduction du dérivé mercurique formé.

Il faut noter que le stade d'oxydation de l'anion Br^- peut être mis en évidence, constatation qui est en accord avec le mécanisme proposé.

b. Dérivés chlorés. — Une étude comparable montre que les dérivés chlorés allyliques aromatiques se réduisent en deux stades à 1 F avec un premier stade à caractère particulièrement « irréversible » (*fig.* 2).

L'inhibition très marquée qui suit le second stade paraît liée à la nature du cation alcalin apporté par le sel de fond.

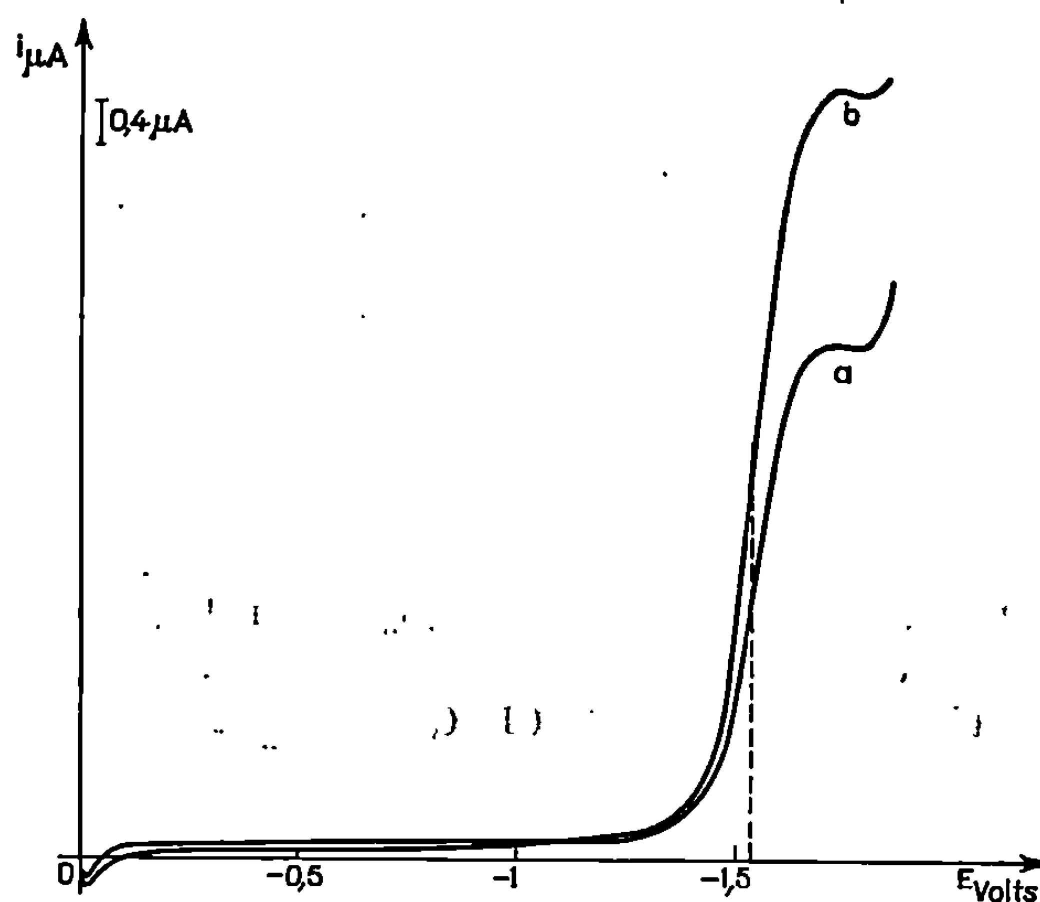
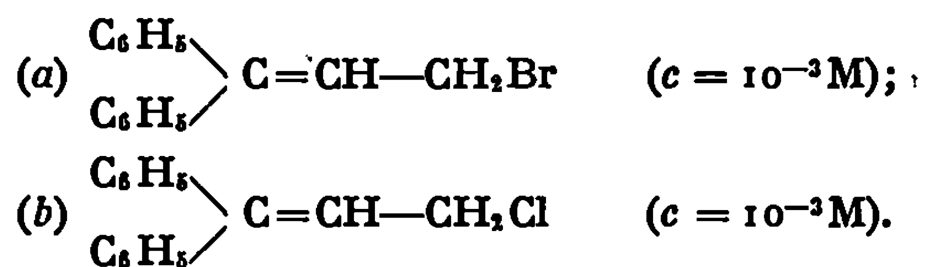


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel.
Solvant : eau-alcool (70-30 %).
NaCl (1,25 N), méthyl-cellulose (0,05 %).



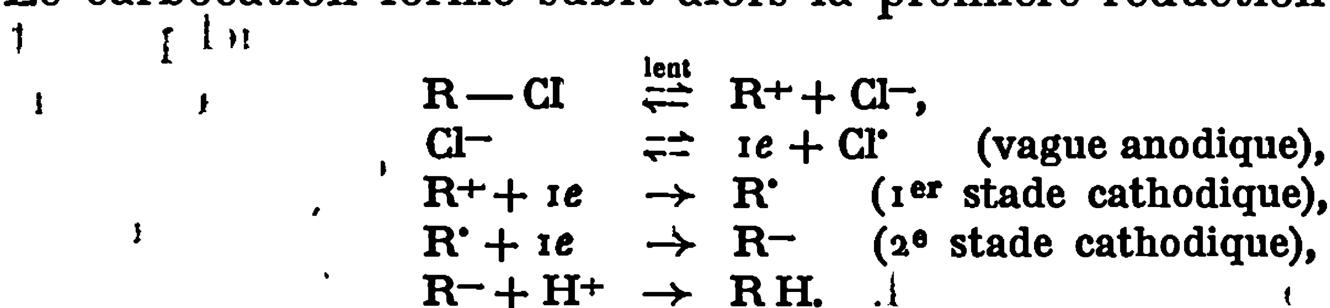
(*a*) $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2Br$ $(c = 10^{-3}M)$;

(*b*) $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_2Cl$ $(c = 10^{-3}M)$.

Elle disparaît quand on emploie comme électrolyte indifférent un sel d'ammonium quaternaire.

Un supresseur de maximums (méthyl-cellulose) employé à la concentration de 0,01 à 0,07 % modifie le polarogramme, mais les deux vagues dont les potentiels ont varié sensiblement restent toujours visibles.

Dans ces conditions il est possible d'admettre que la réduction s'effectue selon un schéma réactionnel de type SN_1, et non selon un mécanisme SN_2. Le carbocation formé subit alors la première réduction :



$$R{-}Cl \overset{\text{lent}}{\rightleftarrows} R^+ + Cl^-,$$

$$Cl^- \rightleftarrows 1e + Cl^{\bullet} \quad \text{(vague anodique)},$$

$$R^+ + 1e \rightarrow R^{\bullet} \quad \text{(1}^{\text{er}}\text{ stade cathodique)},$$

$$R^{\bullet} + 1e \rightarrow R^- \quad \text{(2}^{\text{e}}\text{ stade cathodique)},$$

$$R^- + H^+ \rightarrow RH.$$

Le carbocation R^+ serait donc plus facilement réductible que le radical $R^\bullet$.

Le passage par un radical intermédiaire $R^\bullet$ enclin à la dimérisation peut être montré par l'évolution des potentiels de demi-vague des deux stades avec la concentration $E_{1/2}(1') - E_{1/2}(2')$ augmente avec celle-ci d'après Koutecky [5] et Mairanovskii [6].

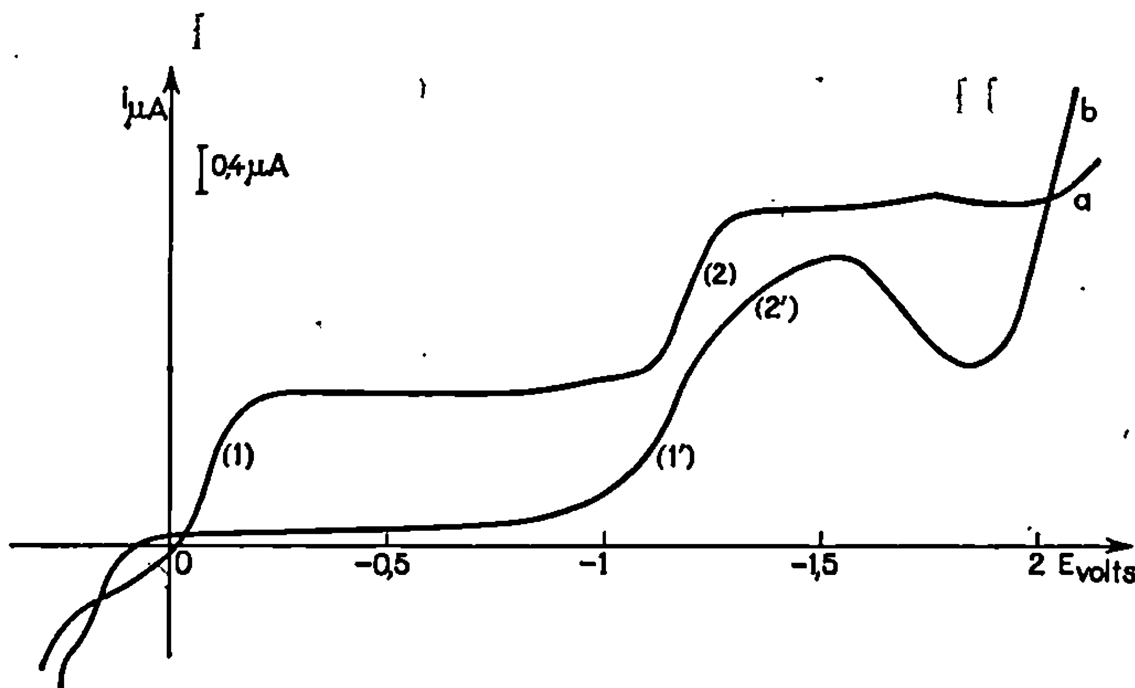


Fig. 2. — Courbes intensité-potentiel.
En solvant eau-dioxanne (25-75 %). $LiClO_4$ (0,1 M).
(*a*) $C_6H_5—CH=CH—CH_2Br$ ($c = 10^{-3}$M);
(*b*) $C_6H_5—CH=CH—CH_2Cl$ ($c = 10^{-3}$M).

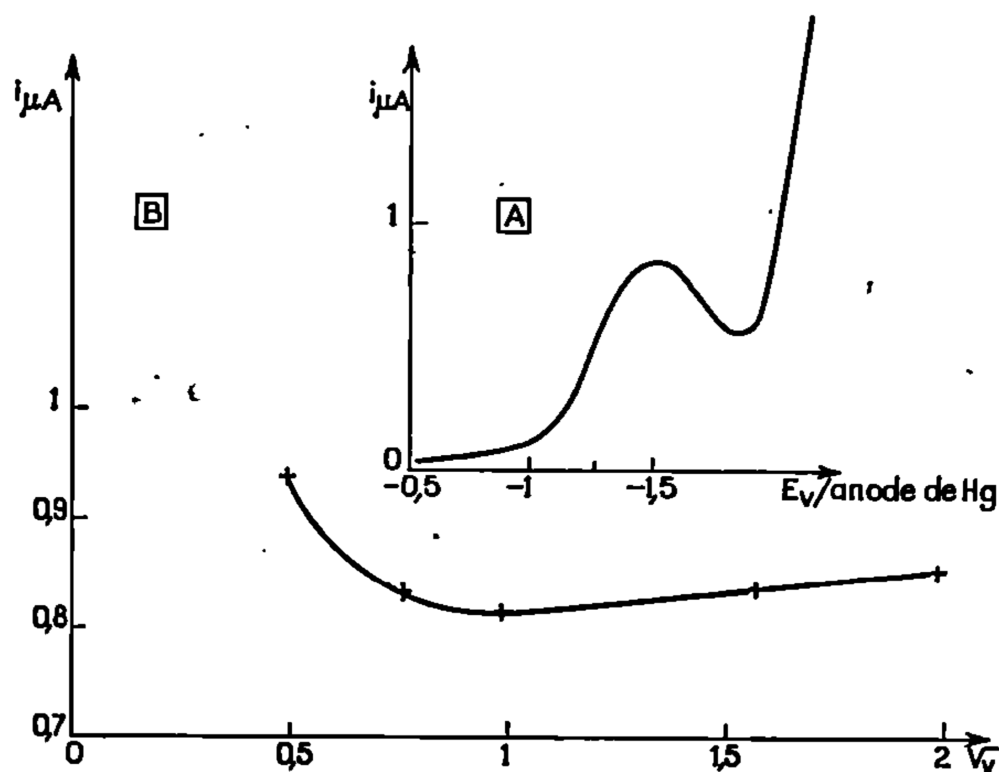


Fig. 3. — Voltamétrie à variation linéaire de tension
de $C_6H_5—CH=CH—CH_2Cl$ ($c = 10^{-3}$M).
dans eau-dioxanne (25-75 %), $LiClO_4$(0,1 M).
(A) $i = f(E)$ pour $v = 0{,}6$ V/s;
(B) $i_p = f(\sqrt{v})$.

L'utilisation de la voltamétrie à variation linéaire de potentiel permet de compléter l'étude du mécanisme de réduction. Le courant total du pic ainsi obtenu (*fig.* 3) reste sensiblement identique quand la vitesse de balayage croît, ce qui apporte une preuve sérieuse quant à la réaction antécédente de dissociation de R—Cl.

La différence fondamentale existant entre les deux milieux étudiés paraît donc liée à la teneur en eau du solvant hydro-organique utilisé. La formation et la stabilité du dérivé mercurique semblent dépendre du caractère protique du milieu.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) L. G. Feoktistov, S. I. Zhdanov, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Oid Khim Nauk*, 12, 1962, p. 2127.

(2) A. Kirrmann et M. Kleine Peter, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 894.

(3) S. Wawzonek, R. C. Duty et J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem.*, 111, 1964, p. 74.

(4) K. P. Butin, I. P. Beletskaya, A. N. Ryabtsev et O. A. Reutov, *Elektrokhim*, 3, n° 11, novembre 1967, p. 1318.

(5) J. Koutecky et V. Hanus, *Coll. Chem. Czech. Chem. Comm.*, 20, 1955, p. 124.

(6) S. G. Mairanovskii, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk*, 12, 1961, p. 2140.

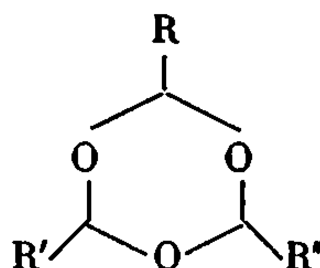
(Faculté des Sciences,
Laboratoire Chimie organique V,
Groupe de Recherche
sur les Systèmes insaturés,
71, *boulevard Côte - Blatin,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la présence de dérivés trialcoyl-trioxannes dans les produits d'autoxydation des acides gras polyinsaturés* [1]. Note [*] de MM. **Maurice Loury** et **Michel Forney**, présentée par M. Georges Champetier.

Identification dans les produits d'autoxydation des acides gras polyinsaturés des acides gras polyinsaturés des trialcoyl-trioxannes qui résultent de la combinaison de trois aldéhydes formés par dégradation des chaînes grasses suivant un mécanisme déjà décrit.

On connaît la propriété que possèdent les aldéhydes aliphatiques inférieurs de donner en présence des acides minéraux des trimères tels le trioxyméthylène à partir du formol, le paraldéhyde ou 2.4.6-triméthyl-1.3.5-trioxanne à partir de l'éthanal [2]. Cette trimérisation a lieu également avec les aldéhydes supérieurs tels que l'aldéhyde stéarique par exemple [3].

Plus récemment Horvat et coll. [4] ont montré qu'un mélange d'aldéhydes de poids moléculaire moyen est susceptible en présence d'acide formique de former des trialcoyl-trioxannes mixtes de formule générale



R, R′, R″ étant des radicaux aliphatiques différents.

Or dans les produits résultant de l'autoxydation des chaînes grasses et dont nous avons ici même décrit le mécanisme de formation [5], on trouve à la fois de l'acide formique et des aldéhydes aliphatiques de poids moléculaire moyen. Les conditions sont ainsi réalisées pour obtenir des produits hétérocycliques du type trioxanne. Effectivement, les auteurs précédents ont identifié dans les produits d'autoxydation du linoléate de méthyle les 2.4-dibutyl-6-pentyl-1.3.5-trioxanne, 2.4-dipentyl-6-butyl-1.3.5-trioxanne et le 2.4.6-tripentyl-1.3.5-trioxanne, qui résultent d'une réaction de trimérisation entre le pentanal et l'hexanal.

Nous-mêmes, en analysant les produits volatils de l'autoxydation d'un mélange des acides linoléique et linolénique avons identifié quelques homologues inférieurs correspondant aux précédents, à savoir :

le 2.4-diéthyl-6-propyl-1.3.5-trioxanne;
le 2.4-diéthyl-6-butyl-1.3.5-trioxanne;
le 2.4-diéthyl-6-pentyl-1.3.5-trioxanne.

Ces produits résultent de la combinaison de 2 molécules de propanal avec respectivement une molécule de butanal, pentanal et hexanal. Or nous avons montré [6] que ces aldéhydes se trouvent régulièrement dans les produits volatils de l'autoxydation des acides polyinsaturés à côté de quantité notable d'acide formique qui favorise la trimérisation.

La microanalyse élémentaire de ces produits isolés à partir de leur pic chromatographique montre qu'ils contiennent 3 atomes d'oxygène dans leur molécule. Le spectre infrarouge indique des enchaînements du type acétal (bandes à 3,34, 3,38, 3,45 et 3,50 μ) et d'éther cyclique supérieur (bandes à 8,56 et 9,11 μ). Le spectre de masse donne, pour le premier ($M = C_{10}H_{20}O_3 = 188$), les fragments ioniques suivants :

m/e : 173 (M-CH_3); 145 (M-C_3H_7); 117 (M-C_3H_7Co); 58 (C_2H_5CHO); 57 (C_2H_5CO); 43 (C_3H_7); 29 (C_2H_5);

pour le troisième ($M = C_{12}H_{24}O_3 = 216$) :

m/e : 201 (M-CH_3); 171 (M-C_3H_7); 145 (M-C_5H_{11}); 99 ($C_5H_{11}CO$); 71 (C_5H_{11}); 58 (C_2H_5CHO); 57 (C_2H_5CO); 43 (C_3H_7).

Quant au second dérivé on n'a pu l'isoler en quantité suffisante pour en faire une analyse complète mais son identification a été possible par interpolation des indices de rétention de Kovats [6].

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) Travail subventionné par l'U. S. Department of Agriculture (Washington D. C.).

(2) Conf. A. ÉTIENNE, *Traité de Chimie organique de Grignard*, XXI, p. 637 et suiv.

(3) H. P. KAUFMANN, *Fette Seifen*, 64, 1962, p. 115.

(4) R. J. HORVAT et coll., *J. Amer. Oil Chemist Soc.*, 42, 1965, p. 1112.

(5) M. LOURY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2870 et 258, 1964, p. 238; M. LOURY et A. PRÉVOT, *Ibid.*, 266, série C, 1968, p. 560.

(6) M. LOURY et M. FORNEY, *Rev. franç. Corps gras*, 15, 1968, p. 367 et 663; 16, 1969, p. 167.

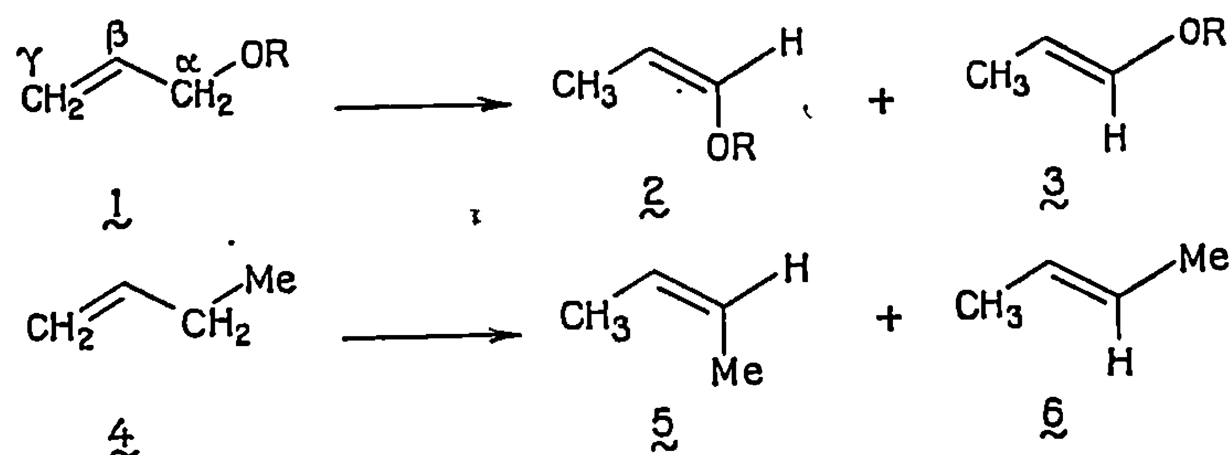
(Institut d'Études et de Recherches sur les Corps gras, 5, boulevard Latour-Maubourg, 75-Paris, 7e.)

 C. R. Acad. Sc. Paris, t. 268 (23 juin 1969).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'isomérisation en éthers d'énol de quelques éthers allyliques sous l'action du tertiobutylate de potassium.* Note (*) de Mme IRÈNE ELPHIMOFF-FELKIN et M. JACK HUET, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les méthoxy-3 phényl-1 propènes-1 *cis* et *trans* conduisent respectivement aux méthoxy-1 phényl-3 propènes-1 *trans* et *cis*. Le méthoxy-3 phényl-1 butène-1 *trans* conduit à un mélange en parties égales des méthoxy-3 phényl-1 butènes-2 *cis* et *trans*.

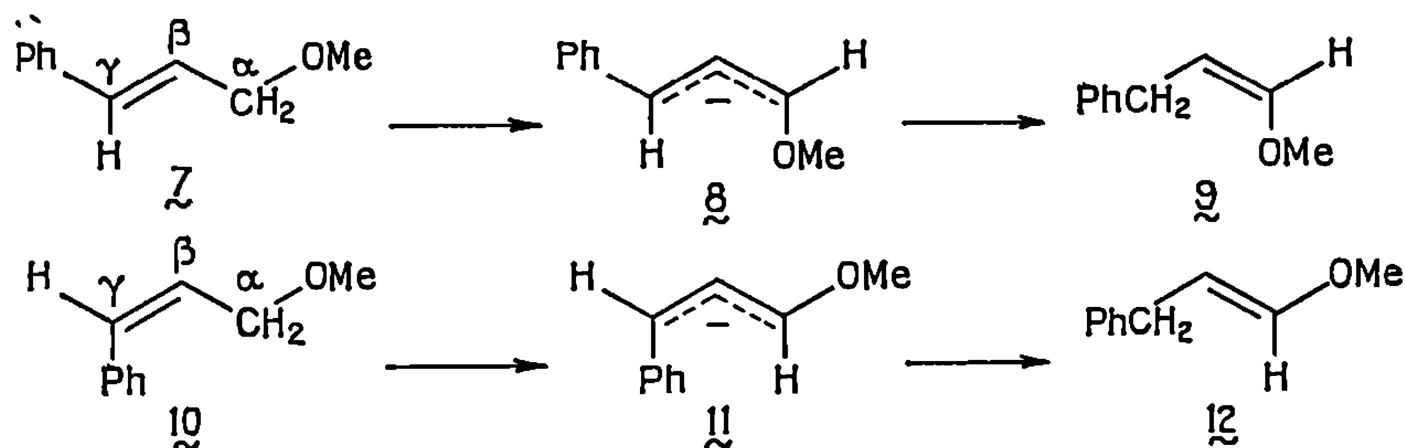
L'isomérisation, sous l'action des bases fortes, des éthers 1 de l'alcool allylique est très stéréosélective; elle mène préférentiellement aux éthers d'énol *cis* 2 (2/3 > 50) [(1), (2), (3)].



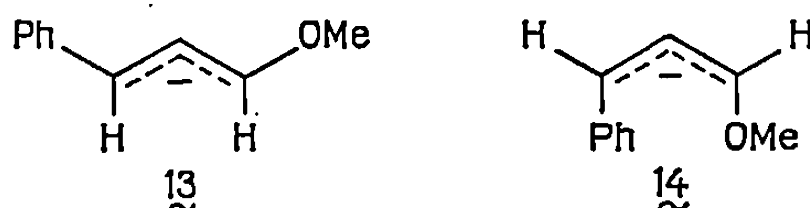
On observe le même phénomène dans l'isomérisation des oléfines; le butène-1 4, par exemple, conduit préférentiellement au *cis* butène-2 5 (5/6 ∼ 30) [(3), (4)]. On peut penser que la formation préférentielle de composés *cis* dans ces réactions, qui se font par l'intermédiaire d'anions allyliques, est due à ce que les anions *cis* (et les états de transition qui y mènent) sont plus stables que leurs isomères *trans* [(4), (5), (6)].

Nous nous sommes proposés de voir comment le déroulement stérique de cette réaction serait influencé par la substitution sur les carbones α ou γ dans l'éther allylique 1 (7).

La substitution sur le carbone γ crée une isomérie dans l'éther allylique de départ, et l'anion intermédiaire peut exister sous quatre formes isomères (*cf.* 8, 11, 13, 14). Nous avons constaté que l'isomérisation de l'éther cinnamique *trans* 7 dans le diméthoxyéthane à 25° au moyen du *t*-butylate

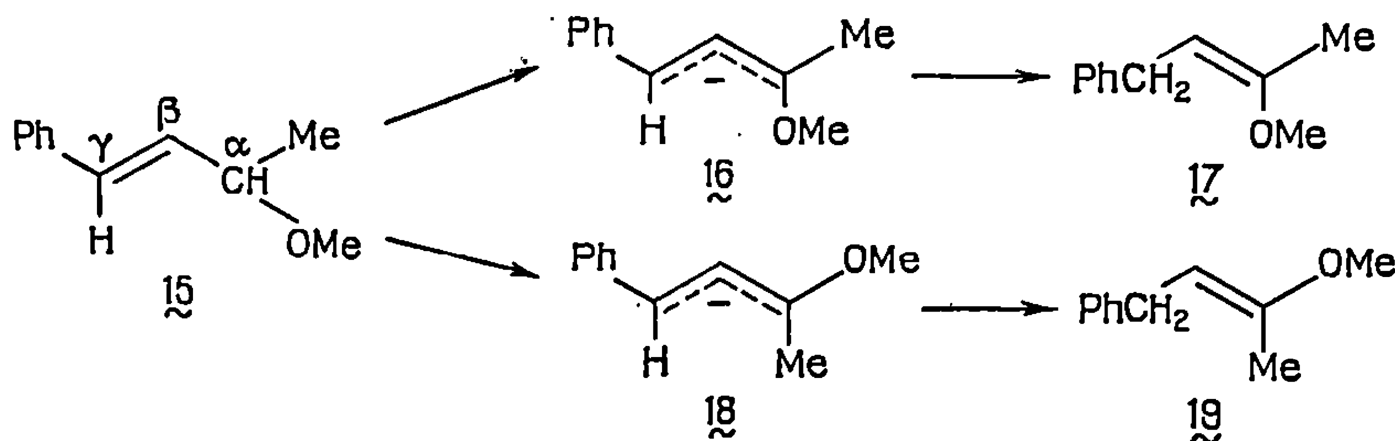


de potassium (0,5 mole) conduit stéréosélectivement à l'éther d'énol *cis* 9 (9/12 ∼ 10); l'isomérisation de l'isomère *cis* 10 est également très stéréosélective, mais le produit formé préférentiellement est l'éther d'énol *trans* 12 (12/9 ∼ 25) [(8), (9)]. Il s'ensuit que l'anion *trans-cis* 8, dans lequel le méthoxyle est *cis* par rapport au carbone γ, est plus stable que l'anion *trans-trans* 13 cependant moins encombré, alors que l'anion *cis-cis* 14 (où le méthoxyle est également *cis*) est *moins* stable que l'anion *cis-trans* 11.



Ceci doit sans doute être attribué à l'encombrement stérique très important dans l'anion 14. La situation est donc tout à fait analogue à celle que l'on observe dans le cas des octènes-3, où l'isomère *trans* conduit stéréosélectivement au *cis* octène-4, alors que l'isomère *cis* conduit au *trans* octène-4 (10).

Considérons maintenant le cas de l'éther allylique 15, qui possède un méthyle sur le carbone α. Cet éther peut se comporter soit comme l'éther allylique 1, en conduisant à l'éther d'énol 17 dans lequel le méthoxyle est *cis* par rapport au benzyle, soit comme le butène-1 4, en conduisant à l'éther d'énol 19 dans lequel c'est le méthyle qui est *cis* par rapport au benzyle. Traité par le *t*-butylate de potassium (0,5 mole) dans le DMSO à 25°, l'éther 15 conduit en fait à un mélange en parties égales des deux éthers d'énol 17 et 19. Il s'agit là du mélange « cinétique »; à l'équilibre,



dans les mêmes conditions, on trouve un mélange dans lequel l'isomère (17 ou 19) le moins retenu en chromatographie gazeuse est quatre fois plus abondant que l'autre [(8), (11)]. Il s'ensuit que les anions 16 et 18 sont de stabilité égale, ce qui correspond à une égale propension du méthyle et du méthoxyle à être *cis* par rapport au carbone γ de l'anion.

Ces résultats font ressortir l'analogie de comportement des oléfines et des éthers allyliques lors de leur isomérisation en milieu basique; ils renforcent donc l'hypothèse selon laquelle l'origine de la formation préférentielle de composés *cis* dans toutes ces réactions est la même. Il est possible que les anions allyliques *cis* dérivant des éthers et des amines

allyliques ([3]) sont plus stables que leurs isomères *trans* à cause d'une interaction stabilisante entre un doublet libre de l'hétéroatome et le carbone γ, tout comme les anions allyllques *cis* dérivant des oléfines seraient stabilisés par une interaction entre une orbitale C—H et le carbone γ ([6]).

(*) Séance du 9 juin 1969.

([1]) T. J. Prosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1701.

([2]) C. C. Price et W. H. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1773.

([3]) Pour la bibliographie, *voir* D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, p. 193-196.

([4]) S. Bank, A. Schriesheim et C. A. Rowe, Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3244.

([5]) R. Hoffmann et R. A Olofson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 943.

([6]) H. Kloosterziel et J. A. A. Van Drunen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 87, 1968, p. 1025.

([7]) Une partie des résultats a fait l'objet de la *Thèse de 3e cycle* de J. Huet (Orsay, avril 1967).

([8]) Les analyses des mélanges réactionnels ont été faites par C. P. G. sur colonne cyanosilicone.

([9]) A l'équilibre, le mélange contient 48 % de 12, 29 % de 9, 22 % de 7 et ~ 0,2 % de 10. Les éthers d'énol ont été identifiés par hydrolyse en phényl-3 propanai, et leurs configurations ont été établies par spectrométrie infrarouge et R. M. N.

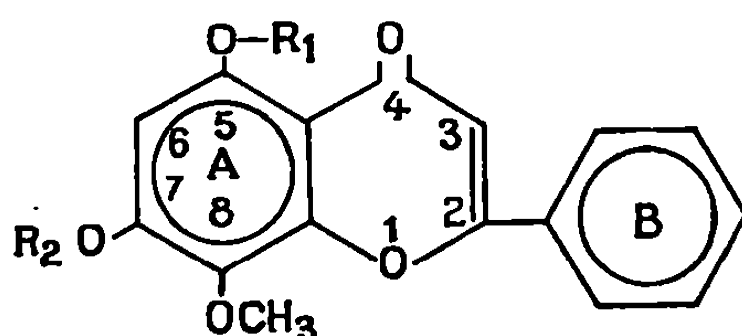
([10]) M.D. Carr, J. R. P. Clarke et M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 333.

([11]) A l'équilibre, le mélange contient 54 % de 17 et 19, 36 % de méthoxy-2 phényl-4 butène-1, et 10 % de 15 (I. Elphimoff-Felkin et J. Huet, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1933). Les éthers d'énol ont été identifiés au moyen de leurs temps de rétention, par comparaison à des échantillons authentiques préparés à partir de la benzylacétone.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de la wogonine.* Note (*) de MM. **Pierre Rivaille** et **Charles Mentzer** †, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Cette flavone naturelle a été synthétisée par une condensation thermique de benzoylacétate d'éthyle sur le diméthoxy-2.5 résorcinol suivie d'une déméthylation sélective en 5 de la méthoxy-5 wogonine ainsi obtenue.



(I) $R_1 = R_2 = H$;
(II) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$;
(III) $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3—CO—$;
(IV) $R_1 = R_2 = CH_3—CO—$;
(V) $R_1 = R_2 = CH_3$.

La wogonine à qui sont reconnues certaines propriétés diurétiques ([1]) et antibactériennes ([2]) est la dihydroxy-5.7 méthoxy-8 flavone (I). Nommée tout d'abord scutellarine, elle a été découverte en 1899 par Takahashi dans les racines d'une Labiée, source de drogues en Orient : *Scutellaria baïcalensis* Georgi.

Shibata et coll. en établirent la structure ([4]) en 1923, et, pour éviter toute confusion avec le glycoside de la scutellaréine que Molisch et coll. avaient extrait de *Scutellaria altissima* et appelé aussi scutellarine ([5]), ils nommèrent cette flavone wogonine, de Wogon, nom japonais de la drogue. Hattori en confirma définitivement la structure et réalisa la première synthèse de la triméthoxy-flavone correspondante ([6]). La première synthèse totale a été effectuée par Shah et coll. ([7]) qui, suivant la méthode d'Allan-Robinson ([8]), condensaient la dihydroxy-2.4 diméthoxy-3.6 acétophénone sur l'anhydride benzoïque pour aboutir à la méthyl-5 wogonine. Une déméthylation partielle en 5 par le chlorure d'aluminium dans le nitrobenzène conduisait sans isomérisation à la wogonine. Mais la méthode d'Allan-Robinson appliquée à la dihydroxy-2.4 diméthoxy-3.6 acétophénone ne semble pas être toujours sûre. En effet, l'anisoylation de cette acétophénone a curieusement abouti à la dihydroxy-5.7 diméthoxy-6.4′ flavone ([9]).

Seshadri et coll. ont proposé deux synthèses partielles où le noyau flavonique est déjà créé. Pour la première ces auteurs partent de la chry-

sine dont ils benzylent l'hydroxyle en 7, oxydent en 8 par le persulfate, méthylent l'hydroxyle ainsi créé et éliminent enfin le groupe benzyle en 7 ([10]).

La seconde méthode est analogue excepté l'étape d'oxydation qui est inutile puisque les auteurs emploient la norwogonine ou trihydroxy-5.7.8 flavone comme produit de départ dont ils benzylent sélectivement l'hydroxyle en 7 ([11]).

La méthode des condensations thermiques de Mentzer ([12]) était une autre voie d'accès à cette flavone. Déjà par cette méthode, Molho et coll. avaient obtenu de la wogonine. Mais ces auteurs condensaient le benzoyl-acétate d'éthyle sur l'iretol qui, par les deux cyclisations possibles, conduisait à un mélange d'oroxyline A et de wogonine, inséparables par cristallisation ([13]). En remplaçant l'iretol par le diméthoxy-2.5 résorcinol préparé selon la méthode de Gardner et coll. ([14]), nous avons pu éliminer les risques d'une cyclisation ambiguë.

Dans une Note précédente, nous avions signalé que l'adjonction de poudre de verre au mélange réactionnel favorisait par transposition au cours de la réaction la formation d'oroxyline A ([15]). Mais si on omet la poudre de verre, il se forme principalement de la méthyl-5 wogonine (II) dont on élimine le groupement méthyle en 5 par le chlorure d'aluminium dans l'acétonitrile à ébullition selon la méthode de Seshadri ([16]).

Une étude par R. M. N. de la réaction d'échange entre les protons aromatiques du noyau A et le deutérium en milieu alcalin (NaOD) ([17]) a permis de préciser les déplacements chimiques respectifs des protons en 3 et 6 de la wogonine et de ses dérivés (tableau).

TABLEAU (*).

	CH_3	H_3.	H_6.	OH.	$CH_3-C{\gg}O$ –.
Wogonine (I) (acétone)	4,00	6,80	6,35	12,5	–
Diméthyl-5.7 wogonine ($CDCl_3$) (V)	3,95 3,97	6,68	6,47	–	–
Méthyl-5 acétyl-7 wogonine ($CDCl_3$) (III)	4,02 4,00 3,99	6,58	6,75	–	2,40
Diacétyl-5.7 wogonine ($CDCl_3$) (IV)	4,02	6,65	6,80	–	2,38 2,43

(*) Valeurs données par rapport au T. M. S. pris comme référence interne.

Les variations des déplacements chimiques de ces protons entre les dérivés acétylés et non acétylés sont conformes aux résultats que donnent Massicot et coll. ([18]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Méthyl-5 wogonine* (II). — 2 g de benzoyl-acétate d'éthyle sont ajoutés lentement et sous courant d'azote à 2 g de diméthoxy-2.5 résorcinol contenus dans un ballon muni d'un défleg-mateur. Après 6 h de chauffage à 210°, l'excès de diméthoxy-2.5 résorcinol

est éliminé par un lavage à l'eau chaude et le résidu repris par de l'éther éthylique. Le précipité : la méthyl-5 wogonine, est essoré, puis recristallisé dans l'éthanol après avoir été décoloré sur noir végétal. Rdt 40 %. Aiguilles blanches, F 287-288° [Litt. (7) : 287-288°].

Analyse : calculé %, C 68,45, H 4,73; trouvé %, C 68,15; H 4,70.

Wogonine. — 100 mg de méthyl-5 wogonine sont traités dans 20 cm³ d'acétonitrile à reflux par 100 mg de $AlCl_3$ pendant 5 h. L'excès de chlorure d'aluminium est détruit par HCl à 5 %. Le précipité est filtré et le filtrat est concentré jusqu'à élimination de l'acétonitrile. Le précipité obtenu alors est essoré puis recristallisé dans l'éthanol. Rdt 60 mg. Aiguilles jaunes, F 200-201° [Litt. (6), F 201°].

Analyse : calculé %, C 67,60; H 4,26; trouvé %, C 67,23; H 4,45.

Ultraviolet (EtOH) : 220, 260 et 320 nm.

Infrarouge (KBr) : 3 000, 1650, 1600, 1575, 1500, 1450, 1400, 1340, 1250, 1160, 1100, 1020, 980, 945, 850, 785, 770, 730 et 690 cm^{-1}.

Méthyl-5 acétyl-7 wogonine (III). — 100 mg de méthyl-5 wogonine, 150 mg d'acétate de sodium fondu et 2,5 cm³ d'anhydride acétique sont portés à ébullition sous reflux pendant 7 h. On verse alors le mélange réactionnel dans l'eau glacée, filtre le précipité et le recristallise dans l'éthanol. Rdt 100 mg. Aiguilles blanches, F 180°.

Analyse : calculé %, C 64,76; H 4,54; trouvé %, C 64,73; H 4,50.

Diacétyl-wogonine (IV). — 16 mg de wogonine sont chauffés avec 2 ou 3 gouttes de pyridine et un excès d'anhydride acétique pendant 5 h au bain-marie. Le produit de réaction est versé dans l'eau glacée et le précipité formé est filtré, puis recristallisé dans l'éthanol. Rdt 10 mg. Aiguilles incolores, F 152-153° [Litt. (6), F 152-153°].

Di-méthoxy-wogonine (V). — 100 mg de wogonine, 300 mg de K_2CO_3, 5 cm³ d'iodure de méthyle sont portés à reflux pendant 24 h dans 20 cm³ d'acétone; puis la solution est filtrée et l'acétone est évaporée. Le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol. Rdt 80 mg. Aiguilles incolores, F 167-168° [Litt. (6), F 167-168°].

Analyse : calculé %, C 69,22; H 6,16; trouvé %, C 69,40; H 5,28.

M. le Professeur Charles Mentzer fut l'instigateur de ce travail.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) S. Hirano, K. Ittyoda et T. Kadonaga, *Proc. Japan Pharmacol. Soc.*, 12, 1938, p. 113-115.

(2) Hung-Yuan Hsu, *J. Taiwan Pharm. Assoc.*, 6, 1954, p. 2-6; *C. A.*, 50, p. 1217 *d.*

(3) D. Takahashi, *Chem. Zent.*, 2, 1889, p. 620.

(4) K. Shibata, S. Iwata et N. Nakamura, *Acta Phytochem.*, 1, 1923, p. 105.

(5) H. Molisch et G. Goldschmidt, *Chem. Zent.*, 2, 1901, p. 1078.

(6) S. Hattori, *Acta Phytochem.*, 5, 1930, p. 99; *Chem. Zent.*, 1, 1931, p. 1760 et 1, 1932, p. 2043.

(7) R. C. Shah, C. R. Mehta et T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1555.

(8) J. Allan et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 2192.

(9) F. Wessely et G. Moser, *Monatsh. chem.*, 56, 1930, p. 97.

(10) K. RAO, V. RAO et T. R. SESHADRI, *Proc. Ind. Acad. Se.*, 26 A, 1948, p. 13-17.
(11) D. K. BHARDWAJ, S. NEELAKANTAN et T. R. SESHADRI, *Current Sci.* (India), 34 (17), 1965, p. 506-507.
(12) C. MENTZER, P. VERCIER et D. MOLHO, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1488.
(13) D. MOLHO et M. C. GERPHAGNON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 607.
(14) TH. S. GARDNER, E. WENIS et J. LEE, *J. Org. Chem.*, 1950, p. 841-849.
(15) P. RIVAILLE et C. MENTZER, *Comptes rendus*. 260, 1965, p. 2243.
(16) H. G. KRISHNAMURTHY et T. R. SESHADRI, *J. Sci. Industr. Res.*, 19 B, 1960, p. 271.
(17) J. MASSICOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2204.
(18) J. MASSICOT, J. P. MARTHE et S. HEITZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2712.

(*Muséum National d'Histoire Naturelle,*
Laboratoire de Chimie,
63, *rue Buffon*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'étude structurale du ditertiobutyl-2.6 paracrésol et de quelques phénols apparentés : effet de l'encombrement stérique sur les spectres infrarouges, R. M. N., ultraviolet, et d'autres propriétés physiques.* Note (*) de M. **Dang Quoc Quan** et Mlle **Ludmilla Cobian**, présentée par M. Henri Normant.

On a étudié pour le BHT et quelques phénols apparentés, la différence de fréquence $\Delta\nu_{OH}$ entre le OH libre et le OH associé en infrarouge, le R_f en chromatographie sur couches minces de silice, la variation $d\delta/dc$ du déplacement chimique de O<u>H</u> en fonction de la concentration dans CCl_4 en R. M. N., les λ_{max} des phénols et ions phénolates en ultraviolet, et le pK_a déduit du spectre ultraviolet. Ces divers phénomènes dépendent essentiellement de l'encombrement stérique en ortho de la fonction phénol.

Récemment ont été étudiés dans notre laboratoire pour divers alkylphénols, la fréquence d'élongation du OH en infrarouge et le R_f en chromatographie sur couches minces [1]. Il a été montré comment ces phénomènes sont liés à l'encombrement stérique de la molécule de phénol.

Nous étendons ici notre étude au BHT (butylated hydroxytoluene), ou ditertiobutyl-2.6 paracrésol et à quelques phénols apparentés, ainsi qu'à d'autres propriétés, notamment spectrométrie R. M. N., ultraviolet et pK_a. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

En infrarouge et en chromatographie sur couches minces, $\Delta\nu_{OH}$, R_f, α varient comme prévu [1] : quand l'encombrement stérique en <u>o</u> de OH croît, $\Delta\nu_{OH}$ décroît, α décroît.

Notations :

$\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH}^{CCl_4} - \nu_{OH}^{liq}$; $\nu_{OH}^{CCl_4}$ en solution étendue, ν_{OH}^{liq} à l'état liquide;

R_f : en chromatographie sur couche mince de silice, éluant C_6H_6— MeOH, 95/5 [1];

$K\alpha = 1/R_f - 1$; α coefficient de partage du phénol entre la phase hydratée fixe (silice) et la phase organique mobile, K constante dépendant du support [1];

δ_{OH} ($c \to 0$) : déplacement chimique du proton de l'hydroxyle à dilution infinie dans CCl_4 en parties par millions (tétraméthylsilane interne);

$d\delta/dc$ variation pour $c = 0$ du déplacement chimique du proton de OH en fonction de la concentration comptée en molécules par litre. [7].

λ_m phénol : longueur d'onde d'absorption maximale en millimicrons, de la bande benzénoïde, en solution aqueuse acide (ou neutre);

λ_m ion phénolate : en solution aqueuse alcaline.

[a] En solution MeOH : 1 %; H_2SO_4 0,1 N : 99 %.

[b] En solution MeOH : 1 %; NaOH 0,1 N : 99 %.

[c] En solution MeOH : 50 %; H_2SO_4 0,1 N : 50 %.

(Spectres ultraviolets effectués sur « Beckman » DK 2.)

pK_a déduit des spectres ultraviolets suivant Sprengling et coll. [2].

Composés.	Infrarouge. $\Delta\nu_{OH}$.	C. C. M. R_f.	C. C. M. K_a.	R. M. N. δ_{OH} $(c \to 0)$.	R. M. N. $\frac{d\delta}{dc}$ $(c \to 0)$.	Ultraviolet. $\lambda_m(\varepsilon)$ phénol.	Ultraviolet. $\lambda_m(\varepsilon)$ ion phénolate.	pK_a.
OH	270	0,45	1,22	–	–	270 (1450)	287 (2600)	10,0
OH	225	–	–	~4,30	~3,70	–	–	–
OH	60	0,70	0,43	4,40	0,14	268 ([a]) (1500)	287 ([b]) (3600)	10,6
OH	40	0,80	0,25	4,65	0,03	268 ([a]) (1900)	290 ([b]) (4250)	11,0
OH	65	0,64	0,56	4,41	0,25	–	–	11,4
OH	~0	0,85	0,18	–	–	–	–	–
OH	~0	0,90	0,11	4,99	~0	275 ([c]) (1670)	–	–

En R. M. N., à mesure que croît l'encombrement, le déplacement chimique du proton hydroxylique δ_{OH} à dilution infinie croît légèrement, tandis que la variation $d\delta/dc$ en fonction de la concentration décroît. Ceci est surtout net dans la série homogène des dialkyl-2.6 phénols.

Ceci peut s'expliquer ainsi : δ_{OH} à dilution infinie se rapporte à la molécule de phénol non associée; à mesure que croît la grosseur des groupements alkyl, l'effet donneur d'électron de ces groupements croît, enrichissant la densité électronique du noyau, d'où un déblindage croissant par anisotropie diamagnétique ([3]). Par contre la variation $d\delta/dc$ avec la concentration reflète l'association moléculaire par liaison hydrogène qui est favorisée par la concentration; la liaison hydrogène produit un déblindage du proton hydroxylique [([3]), ([4])]; $d\delta/dc$ est fort quand la liaison hydrogène est plus facile à réaliser, c'est-à-dire avec des groupements alkyl en ortho moins encombrants. $d\delta/dc$ diminue au fur et à mesure que croît l'encombrement en ortho de OH, et est pratiquement nulle pour le BHT, qui possède deux groupements *t*-Bu en ortho et n'est pratiquement pas associé.

En *ultraviolet*, en milieu aqueux basique (ion phénolate) le λ_{max} et l'intensité d'absorption sont plus fortes qu'en milieu aqueux neutre ou acide (phénol); ce fait a été expliqué ([5]) par une participation à la résonance plus facile (plus grande disponibilité électronique) des groupements alkyl, dans le cas de l'ion phénolate que dans le cas du phénol. Le coefficient moléculaire d'absorption de cet ion croît du phénol au diméthyl-2.6 phénol, puis au diisopropyl-2.6 phénol : les groupements alkyle plus encombrants permettent une hyperconjugaison plus facile ([5]).

Des spectres ultraviolets, à différents pH, on déduit la valeur du pK_a ([2]). A mesure que croît l'encombrement stérique en ortho du phénol, le pK_a augmente : la dissociation ionique du phénol devient plus difficile. Pour le cas du BHT avec deux groupements très encombrants en ortho, cette dissociation n'est pratiquement pas décelable : absence de λ_{max} caractéristique de l'ion phénolate. A tous les pH de 1 à 13, nous n'avons observé pratiquement que le même λ_{max} 275 mμ correspondant au phénol non dissocié. La non dissociation ionique du BHT peut s'expliquer par un effet stérique direct : les *t*-Bu encombrants protégeant le groupement OH de l'approche des réactifs capteurs de protons (H_2O ou OH^-), soit un effet indirect, les *t*-Bu empêchant la coplanéité de OH avec le noyau, ce qui réduit le pouvoir donneur de protons ([6]).

(*) Séance du 28 mai 1969.

([1]) F. Caujolle, Dang quoc Quan et F. Fauran, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1499 et réf. citées.

([2]) G. R. Sprengling et C. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5709.

(3) R. M. SILVERSTEIN et G. C. BASSLER, *Identification spectrométrique des composés organiques* (traduction française), Masson, Paris, 1968, p. 102-103.

(4) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High resolution nuclear magnetic resonance*, Mac Graw Hill, 1959, p. 412 et réf. citées.

(5) A. E. GILLAM et E. S. STERN, *Electronic absorption spectroscopg*, E. Arnold, London 1958, p. 140-141.

(6) L. HUNTER, *Progress in Stereochem.*, 1, 1954, p. 223.

(7) Spectres R. M. N. enregistrés sur « Perkin-Elmer » R 10 par M. G. Jugie, au laboratoire de M. le Professeur J. P. Laurent, Faculté des Sciences de Toulouse.

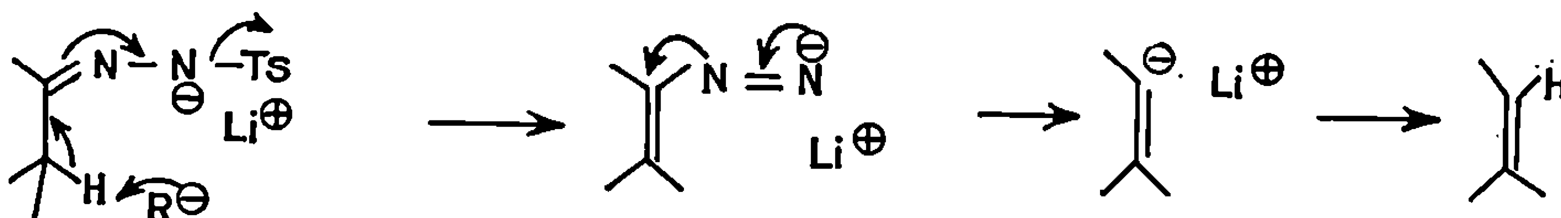
(*Service de Chimie organique,*
Centre de Recherches sur les Toxicités,
205, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'hydrocarbures bicyclo-*(3.1.1) *hepténiques.* Note (*) de Mme **Yvonne Bessière-Chrétien** et M. **Jean-Pierre Bras**, présentée par M. Henri Normant.

La décomposition de tosylhydrazones de cétones bicyclo-(3.1.1) hepténiques sous l'action du méthyllithium conduit aisément aux oléfines désirées, en particulier aux *cis* et *trans* δ-pinènes (I) et (II), et à l'orthodène optiquement actif (III).

Dans le but d'étudier les époxydes d'hydrocarbures bicyclo-(3.1.1) hepténiques [en particulier *cis* et *trans* δ-pinènes (I) et (II), orthodène (III)] nous avons cherché des préparations simples de ces hydrocarbures.

La réaction des tosylhydrazones, possédant un atome d'hydrogène en α, avec deux équivalents d'organolithien, permet d'obtenir l'oléfine la moins substituée, sans transposition. Grâce à cette méthode récente [(1), (2), (3)], beaucoup plus sélective que les décompositions de tosylhydrazones sous l'action de bases (4) ou d'hydrure de lithium (5), nous avons préparé aisément les oléfines désirées.

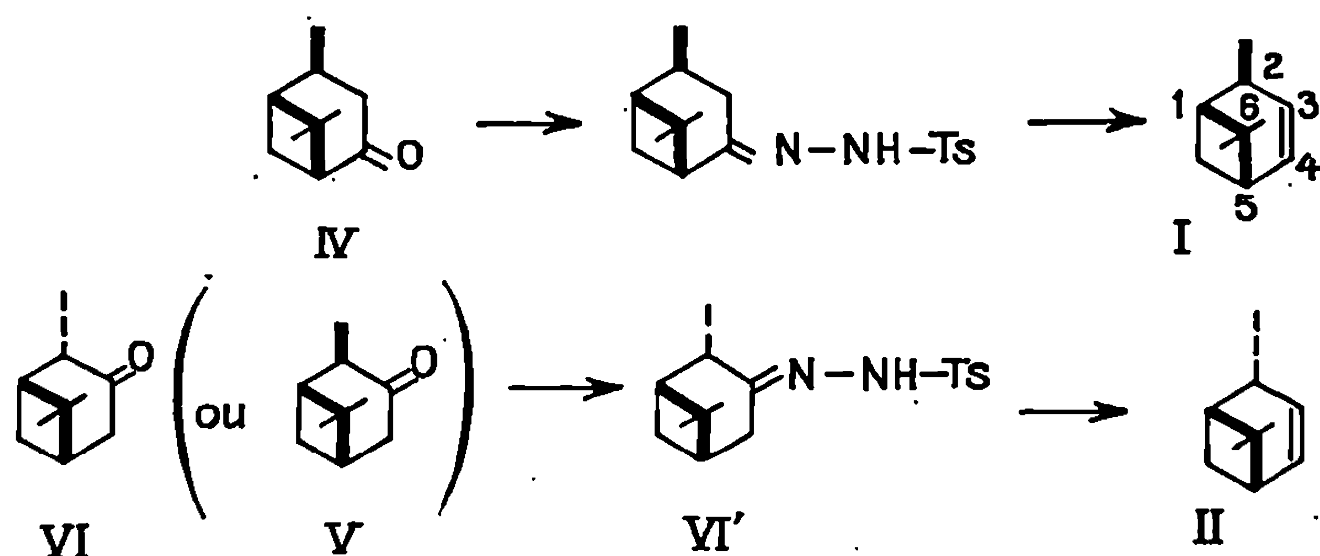


Cis *et* trans *δ-pinènes,* (I) et (II) (triméthyl-2.6.6 norpinène-3). — Les préparations décrites des *cis* et *trans* δ-pinènes (6), (7), (8)] sont longues et délicates, et les rendements sont faibles.

La désomposition de la tosylhydrazone de la *cis*-verbanone (IV) selon (3) donne le *cis* δ-pinène (I).

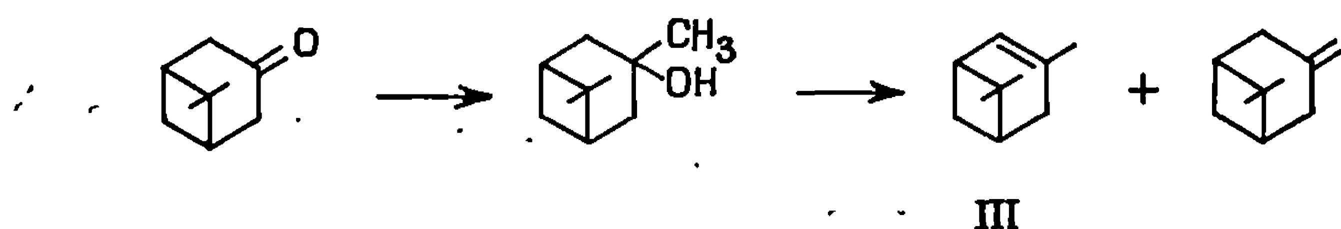
A partir des pinocamphones *cis,* (V) (produit d'hydroboration-oxydation de l'α-pinène) et *trans,* (IV) [isomère le plus stable obtenu par isomérisation en milieu acide ou basique de (V)], on obtient du *trans* δ-pinène (II), contenant 18 % de l'isomère *cis* (I). Les tosylhydrazones ayant été préparées en milieu légèrement acide, il y a un équilibre des formes *cis* et *trans* à ce stade. On peut donc utiliser la pinocamphone de l'essence d'hysope qui contient un mélange des deux isomères (V) et (VI) dans la proportion 80/20.

La réaction du méthyllithium sur la tosylhydrazone (VI') est exothermique. Si on laisse la température s'élever jusqu'au reflux de l'éther, il se forme une petite quantité d'α-pinène (2 %). On évite cette réaction secondaire en prenant soin d'opérer à une température inférieure à 15°.

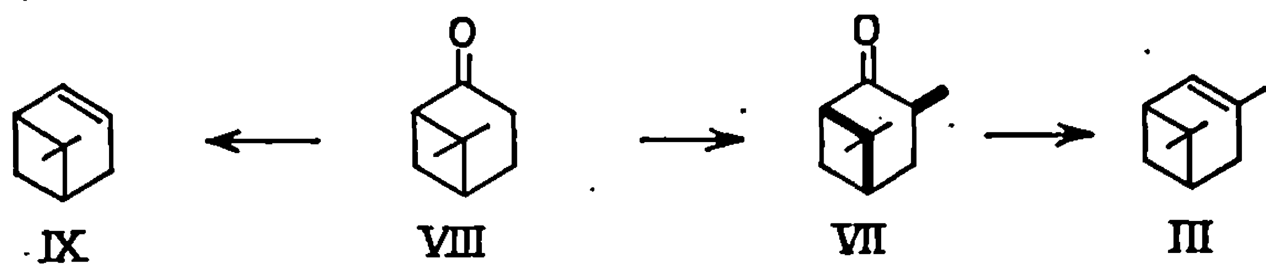


Les structures des *cis* et *trans* δ-pinènes sont confirmées par l'hydroboration-oxydation conduisant respectivement à la *cis*-pinocamphone et à la *trans*-pinocamphone (contenant une petite quantité de *trans*-verbanone).

Orthodène (III) (triméthyl-3.6.6 norpinène-2). — Cet isomère de l'α-pinène a été récemment synthétisé de la même façon par deux équipes de chercheurs [(9), (10)]. Le principal inconvénient de leur méthode réside dans la dernière étape : déshydratation d'un alcool tertiaire en un mélange de deux hydrocarbures et, de plus, obtention d'un orthodène (III) racémique.



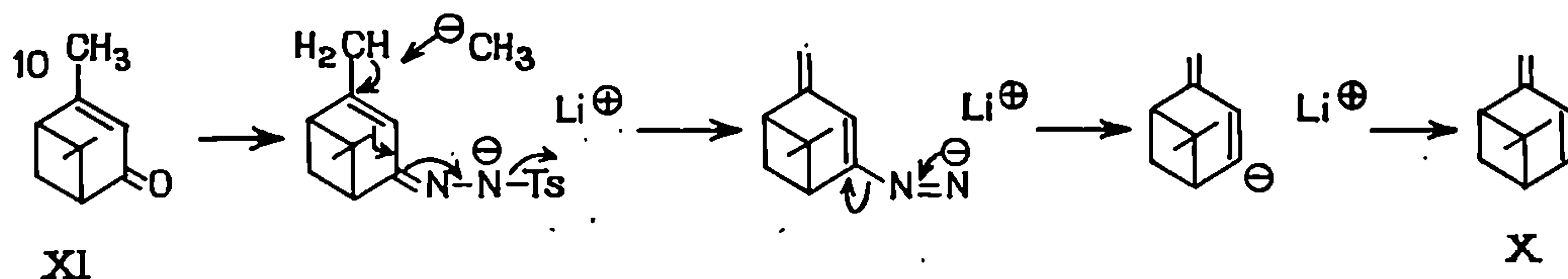
Nous obtenons l'orthodène pur, optiquement actif, par décomposition de la tosylhydrazone de la *cis*-méthylnopinone (VII). Celle-ci est très facilement préparée à partir de la nopinone (VIII) (11).



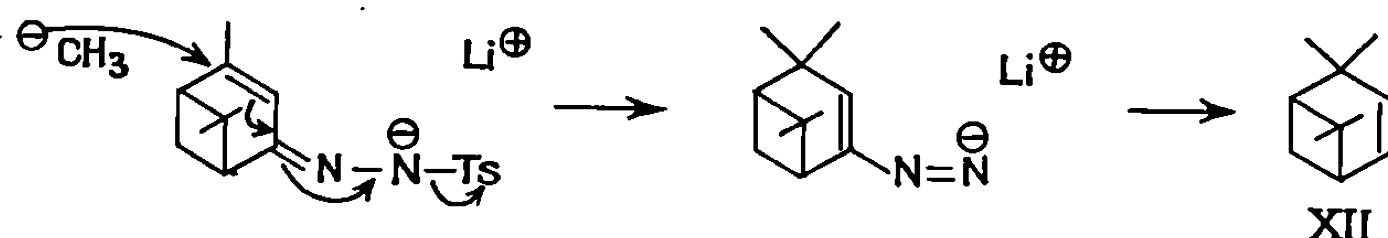
Apopinène (IX) (diméthyl-6.6 norpinène-2). — L'apopinène (IX) est le produit de réaction de la tosylhydrazone de la nopinone avec le méthyllithium. Mais ce n'est qu'une simple application de la méthode : la préparation de (IX) par décarbonylation du myrténal (12) est en effet plus intéressante.

Verbénène (X) (diméthyl-6.6 méthylène-2 norpinène-3). — Dans le cas de la tosylhydrazone de la verbénone (XI), l'arrachement du proton sous l'action de méthyllithium ne pourra se faire que sur le méthyle 10.

Après migration de la double liaison, on devrait obtenir le verbénène (X), selon le mécanisme indiqué :



En fait on observe, à côté de cette réaction et en proportion pratiquement équivalente, une addition du lithien conduisant au méthyl δ-pinène (XII) (tétraméthyl-2.2.6.6 norpinène-3). Cet hydrocarbure est identique à un échantillon authentique ([13]).



Caractéristiques des hydrocarbures. — Les pouvoirs rotatoires sont mesurés avec un appareil « Perkin-Elmer » 141, à 25°, 589 nm, dans le cyclohexane, la concentration *c* étant exprimée en grammes pour 100 cm^3. Les spectres infrarouges sont effectués avec un « Infracord Perkin-Elmer » et les spectres de R. M. N. avec un appareil « Varian » A 60, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne, le tétrachlorure de carbone comme solvant et les déplacements chimiques étant exprimés en parties par million.

Cis. *δ-pinène* (I) :

(α) — 55° (*c* 5).

Infrarouge : 1 620 et 727 cm^{-1}.

R. M. N. : $2CH_3$, 1 et 1,3; $1CH_3$, doublet centré à 1,05 (J = 7 c/s); 1 H(C-3—H), doublet centré à 5,45 (J_{34} = 9 c/s) : chaque pic du doublet a l'aspect qu'un quintuplet, J_{32} 2,5 c/s, J_{35} et J_{31} de l'ordre de 1,25 c/s [ces valeurs sont attribuées d'après les valeurs indiquées dans la littérature ([14]) pour des produits de même géométrie]; 1 H(C-4—H), multiplet vers 6,05.

Trans *δ-pinène* (II) :

(α) + 122° (*c* 5).

Infrarouge : 1620, 720 et 712 cm^{-1}.

R. M. N. : $2CH_3$, 0,93 et 1,28; $1CH_3$, doublet centré à 0,98 (J = 7 c/s); 1 H(C-3—H), doublet à bandes larges centré à 5,37 (J_{34} = 9 c/s; 1 H(C-4—H), multiplet vers 6,1.

C. P. L. V. : sur colonne de tricyanoéthoxypropane, le *trans* δ-pinène (82 %) est élué plus rapidement que le *cis* (18 %).

Orthodène (III) :

(α) — 45° (*c* 5).

Infrarouge : 1655 et 800 cm^{-1} [(9), (10)].

R. M. N. : $2CH_3$, 0,83 et 1,25; $1CH_3$ 1,65; 1 H (C-2—H), bande large à 5,83 (9).

Apopinène (IX).

(α) — 54° (*c* 5); cet échantillon est préparé à partir de nopinone (VIII), provenant de l'ozonolyse du β-pinène (α) — 20°. On obtient (α) — 45° pour un échantillon préparé par décarbonylation du myrténal, obtenu par oxydation sélénieuse de l'α-pinène (α) — 45°.

Verbénène (X).

Il est séparé de (XII) par chromatographie en phase vapeur sur colonne de tricyanoéthoxypropane; ordre d'élution : (XII), (X).

Infrarouge : 1628, 1580, 885 et 663 cm^{-1}.

R. M. N. : $2CH_3$, 0,84 et 1,35; 2H (CH_2=), singulet à 4,62; 2H(C-3—H et C-4—H), ensemble de cinq pics vers 6,15 (7).

Tétraméthyl-2.2.6.6 *norpinène*-3 (XII) :

Infrarouge : 1620 et 723 cm^{-1}.

R. M. N. : $4CH_3$, 0,96, 1,01, 1,04 et 1,3; 1 H, doublet dédoublé, δ_{C_3H} 5,31 (J_{34} = 9 c/s; J_{35} = 2 c/s; 1 H, quadruplet, δ_{C_4H} 6 (J_{43} = 9 c/s; J_{45} = 6 c/s).

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) R. H. Shapiro et M. J. Heath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5734.

(2) J. Meinwald et F. Uno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 800.

(3) W. G. Dauben, M. E. Lorber, N. D. Vietmeyer, R. H. Shapiro, J. H. Duncan et K. Tomer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4762.

(4) W. Kirmse, B. G. von Bülow et H. Schepp, *Ann.*, 691, 1966, p. 41; J. H. Bayless, L. Friedman, F. B. Cook et H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 531; R. H. Shapiro, *Tetr. Letiers*, 1966, p. 3401.

(5) L. Caglioti, F. Grasselli et A. Selva, *Gazz. Chim. Ital.*, 94, 1964, p. 537; L. Caglioti et M. Magi, *Tetr. Letters*, 1962, p. 1261.

(6) H. Schmidt, *Chem. Ber.*, 80, 1947, p. 520.

(7) G. Zweifel et C. C. Whiting, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4178.

(8) Mme Y. Chrétien-Bessière et M. Barthélémy, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 710.

(9) A. W. Burgstahler et R. E. Sticker, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2435.

(10) E. Klein et W. Rojahn, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1902.

(11) Mme Y. Bessière-Chrétien et B. Meklati (à paraître).

(12) H. E. Eschinazi et H. Pines, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1369.

(13) Mme Y. Bessière-Chrétien et C. Grison (à paraître).

(14) M. A. Cooper, J. R. Salmon, D. Whittaker et U. Scheidegger, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 1259; F. Kaplan, C. O. Schulz, D. Weisleder et C. Klopfenstein, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1728; R. B. Bates et V. P. Thalacker, *Ibid.*, 33, 1968, p. 1730; P. Teisseire, R. Rouillier et A. Galfré, *Recherches*, décembre 1967, n° 16, p. 68.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration absolue du tétralol*-1 *et de l'amino*-1 *tétrahydro*-1.2.3.4-*naphtalène.* Note (*) de MM. **Robert Weidmann** et **Jean-Paul Guetté**, présentée par M. Henri Normant.

Par filiation chimique à partir de l'acide R (+)-tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-1, on démontre que la configuration du tétralol-1 et celle de l'amino-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène sont R [(—)-benzène].

Au cours de recherches concernant la réduction asymétrique de cétones aromatiques [1], nous avons été amenés à préparer quelques alcools tétrahydronaphtaléniques optiquement actifs. Pour discuter le déroulement stérique des réductions asymétriques, il nous fallait connaître la configuration absolue de ces alcools et en particulier du plus simple d'entre eux : le tétralol-1. Or curieusement, si la configuration absolue de l'indanol-1 a été déterminée par plusieurs auteurs [[2], [3], [4]], celle du tétralol-1 restait inconnue. Nous présentons ici nos résultats concernant la détermination de la configuration absolue du tétralol-1 ainsi que celle de l'amino-1-tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène.

Tétralol-1 (IV). — Nous avons relié la configuration absolue du tétralol-1 à celle de l'acide tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-1 qui avait été déterminée par Westman [5]. Cet auteur a montré, en effet, que l'acide S (+) (AcOEt) α-phénylglutarique conduit par cyclisation à l'acide S (—) (AcOEt) céto-4 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-1. La réduction selon Clemmensen de cet acide cétonique donne l'acide S-tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-1 lévogyre (benzène).

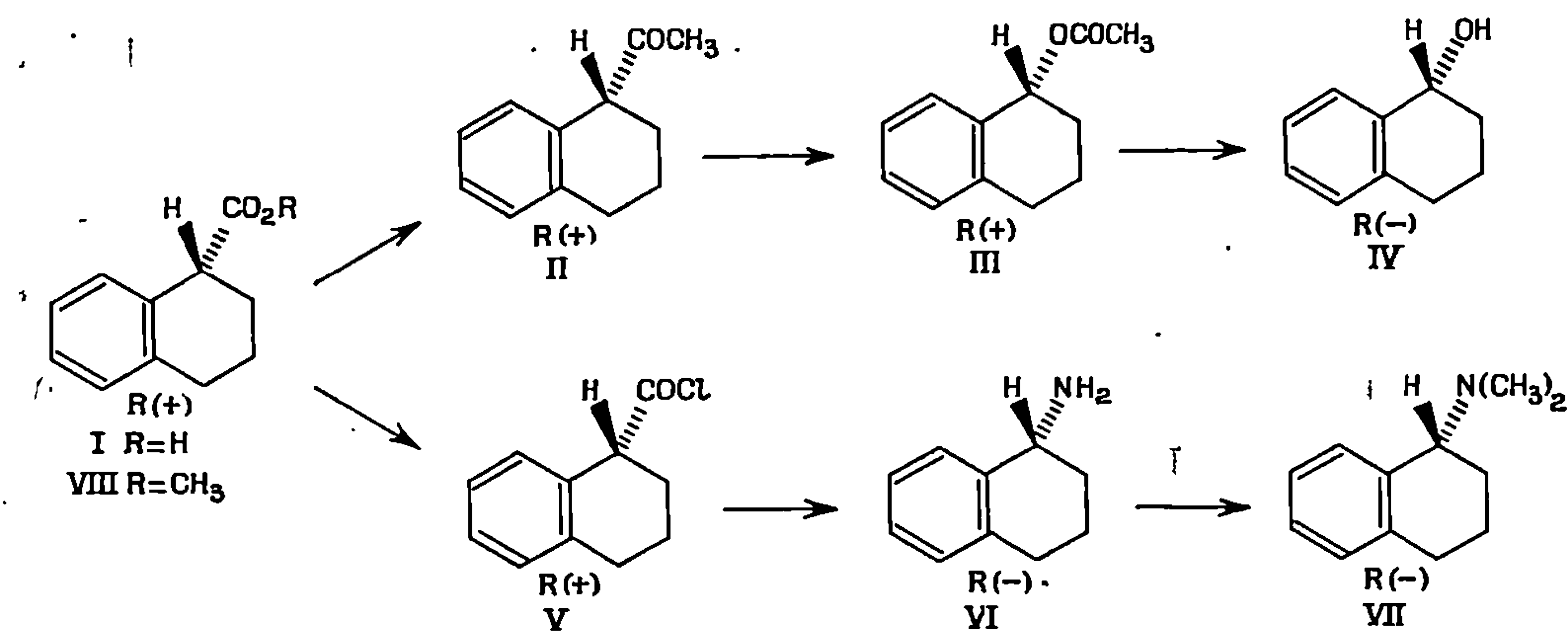
Nous avons choisi cet acide comme point de départ d'une corrélation analogue à celle qui fut utilisée avec succès pour déterminer la configuration absolue de l'indanol-1 [[2], [3]].

L'acide tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-1 (I), R (+) optiquement pur ($[\alpha]_D^{22}$ + 64°, c = 2,1, benzène) est converti en acétyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (II), R (+) ($[\alpha]_D^{22}$ + 36°,3, c = 2,8, benzène) par action du méthyl-lithium. L'oxydation de cette cétone selon Baeyer-Villiger [6], à l'aide de l'acide perbenzoïque dans le chloroforme pendant cinq jours, donne l'acétate du tétralol-1 (III), R (+) ($[\alpha]_D^{22}$ + 75°,7, c = 3,2, benzène). La saponification de ce dernier conduit au tétralol-1 (IV), qui est purifié par chromatographie sur alumine. L'ensemble des réactions s'effectuant avec rétention de configuration [6], le tétralol-1 lévogyre ($[\alpha]_D^{22}$ — 26°,2, c = 2,6, benzène) possède donc la configuration R.

Le pouvoir rotatoire maximal du tétralol que nous avons obtenu au terme de cette suite de réactions est — 26°,2. Mais, comme en série indanique [2], il est difficile d'éviter une certaine racémisation de la cétone (II) lors de son isolement et dans plusieurs expériences nous avons obtenu un carbinol présentant un pouvoir rotatoire nettement inférieur à 26°. Aussi, nous

avons donc voulu vérifier que cette valeur correspond au pouvoir rotatoire de l'énantiomère pur. Pour cela nous avons utilisé la méthode de détermination de la pureté optique proposée par Mislow ([7]). Un échantillon de tétralol-1 ($[\alpha]_D^{22}$ + 9°,8, c = 5,1, benzène) est estérifié par le chlorure de l'acide α-méthoxyphénylacétique optiquement pur dans les conditions décrites récemment par Mosher ([8]). Le mélange de diastéréoisomères obtenu est dosé par R. M. N. d'une solution benzénique. La comparaison des signaux correspondant aux protons benzyliques en α du méthoxy (différence de déplacement chimique, 7 Hz à 100 MHz) permet de calculer la pureté optique de l'échantillon utilisé 37 ± 3 %. Le pouvoir rotatoire d'un énantiomère pur est donc égal à 26°,5 ± 2,5. Toutes nos tentatives de vérification de cette valeur par dédoublement complet ont échoué, le phtalate ou le succinate acide du tétralol-1 ne nous ayant pas donné de sel avec les bases chirales habituellement utilisées.

AMINO-1 TÉTRAHYDRO-1.2.3.4 NAPHTALÈNE (VI). — L'énantiomère dextrogyre de cette amine ($[\alpha]_D^{22}$ + 30°,1, c = 5, benzène) est obtenu par réaction de Curtius à partir du chlorure de l'acide tétrahydro-1.2.3.4-naphtoïque-1 (V), S, lévogyre ($[\alpha]_D^{22}$ — 41°,6 pour l'acide, pureté optique 65 %). La réaction de Curtius s'effectue avec rétention de configuration et sans racémisation ([9]). On peut donc déduire que l'amine (VI) dextrogyre possède la configuration S et que le pouvoir rotatoire d'un énantiomère pur est 46°. L'amine (VI) dextrogyre est aisément transformée en N, N-diméthyl-amino-1-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène (VII), de même configuration S (pouvoir rotatoire d'un énantiomère pur, $[\alpha]_D^{22}$ 151°,5, c = 5, benzène).



Dichroïsme circulaire.

	(I) (R).	(IV) (R).	(VI) (R).	(VII) (R).	(VIII) (R).
$[\alpha]_D^{22}$ (benzène)	+64° c = 2,1	—26°,5 c = 5,1	—46° c = 5	—151°,5 c = 5	– –
Δε (isooctane)	+0,0510 c = 4	+0,1498 c = 1	+0,1898 c = 1,07	+0,2433 c = 1,04	+0,0431 c = 4
λ (nm)	274	264	272,5	242	274

Dichroisme circulaire. — Nous avons mesuré les courbes de dichroïsme circulaire des composés (I), (IV), (VI), (VII) et (VIII). Les résultats sont portés dans le tableau. Nous observons que les composés de même configuration absolue présentent un dichroïsme circulaire de même signe correspondant à la transition ^1L_b du chromophore aromatique. Cette observation rejoint celle de Brewster ([3]) en série indanique; elle permet d'assurer que les substituants OH, NH_2, $N(CH_3)_2$, CO_2H ou CO_2CH_3 adoptent la même position pseudoéquatoriale dans les composés étudiés, chacun entraînant une perturbation asymétrique de même nature pour le chromophore aromatique.

(*) Séance du 9 juin 1969.

([1]) P. Briaucourt, J. P. Guetté et A. Horeau (à paraître).
([2]) D. Battail et D. Gagnaire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3076.
([3]) J. H. Brewster et J. G. Buta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2233.
([4]) W. G. Dauben et P. Baumann, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 565.
([5]) L. Westman, *Arkiv för Kemi*, 12, 1958, p. 161.
([6]) K. Mislow et J. Brenner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2318.
([7]) M. Raban et K. Mislow, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3961.
([8]) J. A. Dale et H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3732.
([9]) A. Campbell et J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 25.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcellin-Berthelot, 75-Paris,* 5e.)

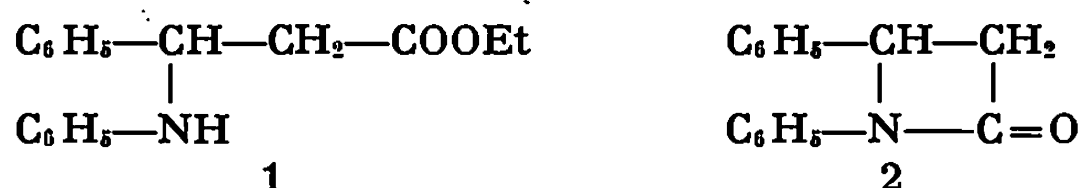
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des métalliques intermédiaires de Reformatsky vis-à-vis de la fonction imine.* Note (*) de MM. **François Dardoize**, **Jean-Louis Moreau** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction entre les bases de Schiff de type $C_6H_5—CH=N—C_6H_5$ ou $R—CH=N—C_6H_5$ et les métalliques intermédiaires de Reformatsky peut être facilement arrêtée au stade amidure-ester; après hydrolyse, les β-aminoesters correspondants sont obtenus. Par contre, dans les mêmes conditions, les imines purement aliphatiques conduisent uniquement aux β-lactames.

La condensation de Reformatsky a été, à plusieurs reprises [(1) à (7)], étendue aux imines, soit dans un but synthétique, soit pour chercher à élucider le mécanisme et la stéréochimie de la réaction. Il faut toutefois remarquer que les auteurs obtiennent les β-lactames à la place des β-amino-esters normalement attendus.

Afin de préciser les étapes conduisant à ces lactames et dans le cadre d'une étude d'ensemble sur la réactivité des métalliques intermédiaires de Reformatsky, nous avons opposé les ziciques issus d'α-bromesters et d'α-bromamides à différentes imines. L'identité des produits obtenus a été vérifiée par analyse carbone-hydrogène-azote, par spectrographie infrarouge et par R. M. N.

Suivant les conditions expérimentales, la condensation de la N-benzylidène aniline avec le zincique (8) du bromacétate d'éthyle conduit, toutes opérations terminées, soit au β-aminoester 1 pur, soit à un mélange de ce dernier avec le β-lactame 2 :



Nos différents essais sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Réaction de $BrCH_2—COOEt$ *avec* $C_6H_5—CH=N—C_6H_5$.

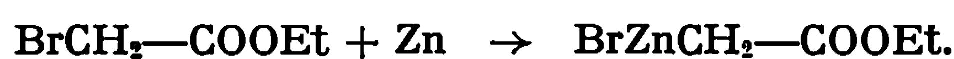
Température réactionnelle (°C).	Temps réactionnel (h).	β-aminoester (%).	β-lactame (%).
20	48	37	18
	3	63	–
	1	53	–
10	1	48	–
0	48	75	8
—10	48	85	–

Nos résultats confirment donc ceux de J. L. Luche et H. B. Kagan [(6), (7)], ces auteurs ayant montré que la réaction de Reformatsky sur une base

de Schiff se faisait vraisemblablement par une attaque nucléophile du réactif sur la liaison C=N, puis par cyclisation de l'amidure-ester formé en β-lactame.

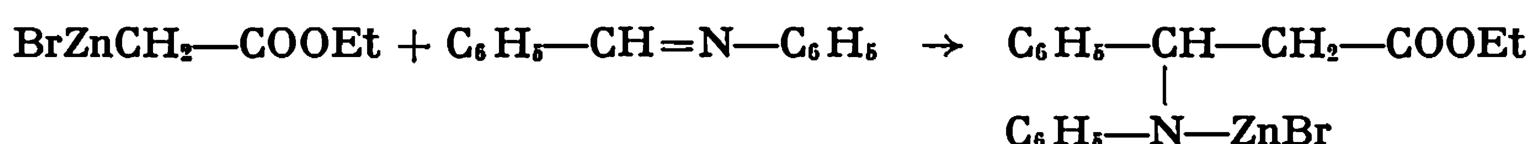
Compte tenu de la structure sans doute C-métallé des zinciques [8] issus des α-bromesters [10] nous pensons que, dans les conditions classiques de Reformatsky, le β-lactame formé résulte d'une réaction en trois étapes pouvant être schématisées ainsi :

a. Formation du métallique :



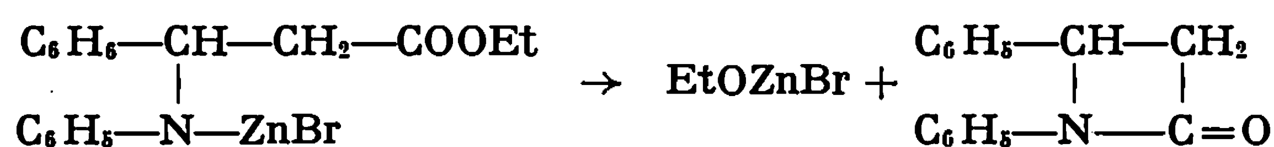
$$BrCH_2—COOEt + Zn \rightarrow BrZnCH_2—COOEt.$$

b. Addition de ce dernier sur la liaison C=N :



$$BrZnCH_2—COOEt + C_6H_5—CH=N—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—CH(—CH_2—COOEt)—N(C_6H_5)—ZnBr$$

c. Libération du lactame :



$$C_6H_5—CH(—CH_2—COOEt)—N(C_6H_5)—ZnBr \rightarrow EtOZnBr + \text{lactame } C_6H_5—CH—CH_2 / C_6H_5—N——C=O$$

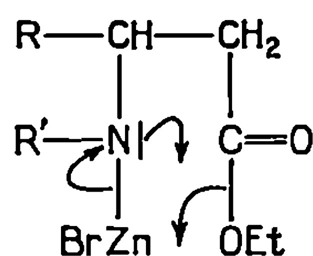
Cette dernière réaction commencerait à intervenir à partir d'un seuil de température voisin de 0°.

Dans le but d'une généralisation éventuelle, nous avons utilisé des imines de type R—CH=N—R′. Lorsque les groupes R et R′ sont aliphatiques, il n'a pas été possible de s'arrêter au stade amidure-ester. Par contre, cet arrêt ne pose pas de problème quand R′ est aromatique. Ces essais sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Imine R—CH=N—R′.	Bromester.	β-aminoester (%).	β-lactame (%).
R = $(CH_3)_2CH$, R′ = CH_3	$BrCH_2—COOC_2H_5$	–	34
R = $(CH_3)_2CH$, R′ = n-C_4H_9	»	–	67
R = $(CH_3)_2CH$, R′ = C_6H_5	$BrCH_2—COOCH(CH_3)_2$	48	–

Ces résultats ne sont pas surprenants : la cyclisation en β-lactame résultant vraisemblablement d'une attaque nucléophile interne du doublet libre de l'azote sur le carbone porteur de la fonction ester, cette attaque



doit être plus facile quand ce doublet n'est pas en résonance avec un noyau aromatique. Nous avons, de plus, vérifié que la nature du groupe

ester (Me, Et, *i*-Pr ou *t*-Bu) n'avait pas une importance considérable sur la facilité de la cyclisation.

La généralisation aux α-bromamides a été abordée; le zincique du N-diéthylbromacétamide, condensé avec la N-benzylidène aniline (48 h à 0°), conduit uniquement au β-aminoamide attendu, à l'exclusion du β-lactame, avec un rendement de 82 %.

En conclusion, la réaction en deux temps à température contrôlée apporte la démonstration directe de la formation d'un amidure-ester issu de la réaction entre le zincique et l'imine; de plus, notre protocole opératoire se prête parfaitement bien à l'étude de l'influence des facteurs sur la stéréochimie. Nous travaillons actuellement dans ce sens.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) H. Gilman et M. Speeter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2255.

(2) F. F. Blicke et W. A. Gould, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1102.

(3) H. B. Kagan, J. J. Basselier et J. L. Luche, *Tetrahedron Letters*, 16, 1964, p. 941.

(4) H. E. Audier, M. Fetizon, H. B. Kagan et J. L. Luche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2297.

(5) J. L. Luche, H. B. Kagan, R. Parthasarathy, G. Tsougaris, C. de Rango et C. Zelwer, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 1275.

(6) J. L. Luche et H. B. Kagan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1680.

(7) J. L. Luche, *Thèse*, Paris, 1968.

(8) M. Gaudemar et M. Martin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1053.

(9) Zincique préalablement préparé au sein du méthylal.

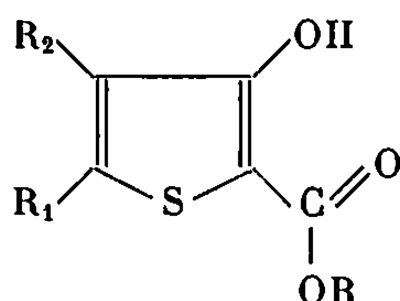
(10) Ces résultats structuraux viennent d'être étendus aux zinciques issus des α-bromamides et des α-bromonitriles.

(*Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Faculté des Sciences, Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

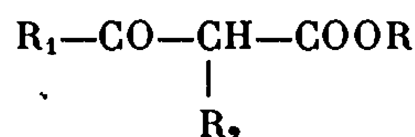
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action de* P_4S_{10} *sur des esters d'acides hydroxy-3 thénoïques-2 substitués par des radicaux aliphatiques.* Note (*) de MM. **Joseph Brelivet**, **Pierre Appriou** et **Jean Teste**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs ont soumis à l'action de P_4S_{10} dans le xylène des esters d'acides hydroxy-3 thénoïques-2 substitués par des radicaux aliphatiques. Dans chaque cas étudié, il a été possible d'isoler la thiéno-[3.2-*c*] dithiole-1.2 thione-3 correspondante et un composé phosphoré qui serait une alkoxy-2 thiéno-[2.3-*e*] oxathiophosphorinne-1.3.2 P^V-dithione-2.4.

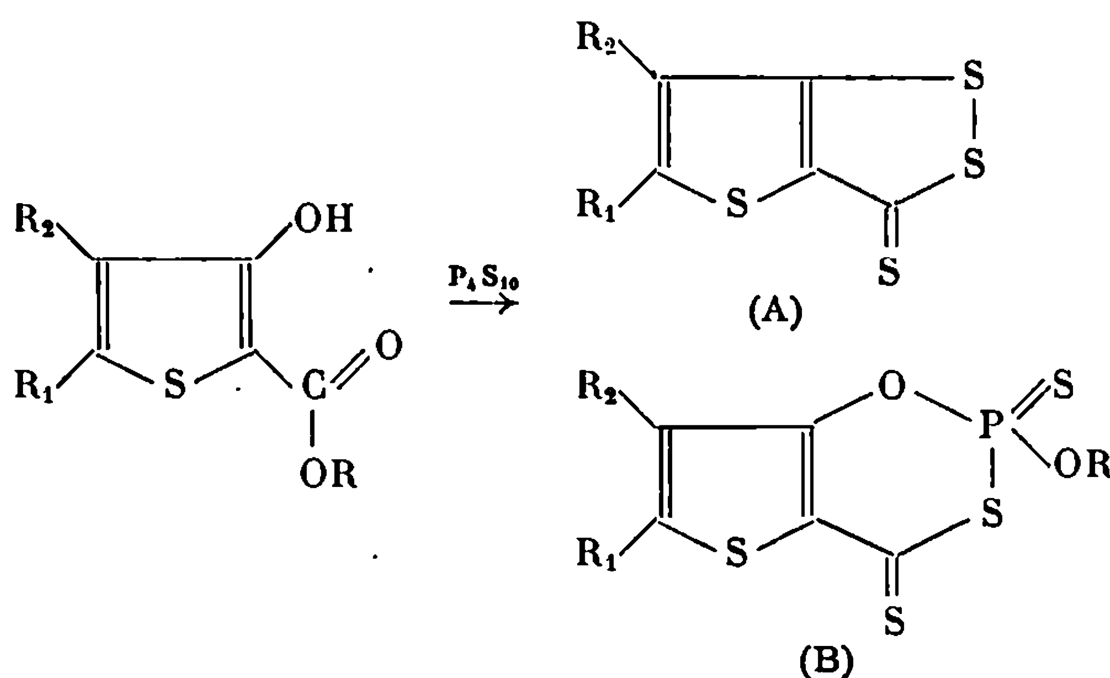
Au cours de l'étude systématique de la préparation des thiéno-[3.2-*c*] dithiole-1,2 thiones-3 diversement substituées [1], nous avons été amenés à faire réagir P_4S_{10} sur des esters d'acides hydroxy-3 thénoïques-2 du type



où R_1 et R_2 sont des radicaux aliphatiques ou de l'hydrogène. Ces composés sont aisément accessibles à partir des esters β cétoniques correspondants [2] :



D'une manière générale l'action de P_4S_{10} en grand excès sur ces esters thiophéniques conduit à deux types de dérivés : la thiéno-[3.2-*c*] dithiole-1.2 thione-3 attendue (A), et un composé phosphoré qui serait une alkoxy-2 thiéno-[2.3-*e*] oxathiophosphorinne-1.3.2 P^V-dithione-2.4 :



La structure probable de (B), composé de type non encore décrit a été déterminée à l'aide des spectres de masse et de R. M. N. Ces résultats sont en accord avec ceux d'une récente étude de L. Legrand et N. Lozac'h [3] concernant les aryl-1 alkoxy-2 benzothiazaphosphorine-3.1 P^V-dithiones-2.4.

SPECTRES DE R. M. N. :

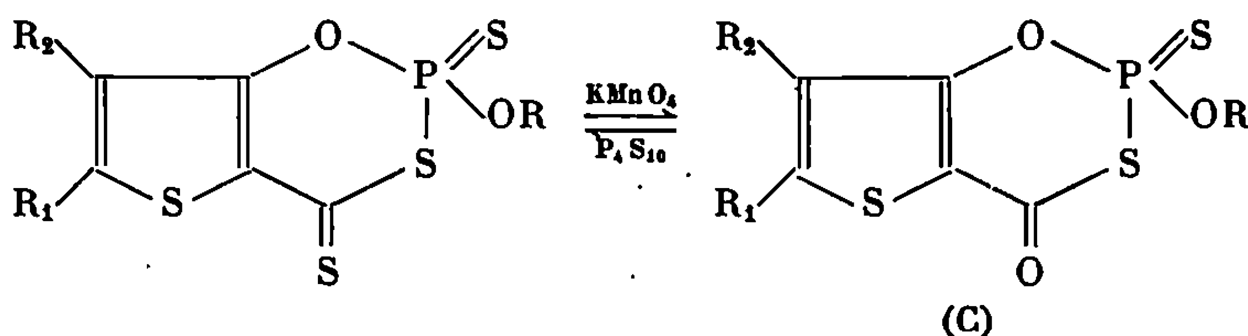
Composé I B : R = CH_3 ($\delta = 3,89.10^{-6}$, 1 doublet, J = 16 Hz); $R_1 = CH_3$ ($\delta = 2,52.10^{-6}$, 1 doublet, J = 1 Hz); R_2 = H ($\delta = 6,82.10^{-6}$, 1 quadruplet, J = 1 Hz).

Composé II B : R = CH_3 ($\delta = 3,90.10^{-6}$, 1 doublet, J = 16 Hz) $R_1 = CH_3$ ($\delta = 2,52.10^{-6}$, 1 singulet); $R_2 = CH_3$ ($\delta = 2,2.10^{-6}$, 1 singulet).

Composé III B : R = CH_3 ($\delta = 3,87,.10^{-6}$ 1 doublet, J = 16 Hz); $R_1 = CH_3$ ($\delta = 2,43.10^{-6}$, 1 singulet); $R_2 = C_2H_5$ ($\delta = 1,16.10^{-6}$, 1 triplet, J = 7,75 Hz; $\delta = 2,6.10^{-6}$, 1 quadruplet, J = 7,75 Hz).

Nous remarquons dans ces spectres de R. M. N. le dédoublement des protons quand R = CH_3. Ceci est en accord avec des résultats connus concernant des composés qui présentent un radical alkyloxy directement lié au phosphore [[3], [4]].

Les composés du type (B) sont très sensibles aux agents alcalins et à la lumière. Ils sont oxydés par le permanganate de potassium en solution acétonique en oxo-4 alkyloxy-2 thiéno-[2.3-*e*] axothiophosphorinne-1.3.2 P^V-thiones-2 (C).



Il ne semble pas possible de passer du composé (B) au composé (A) par chauffage ou par action d'un agent de sulfuration.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — On ajoute 10 g d'ester thiophénique à 40 g de P_4S_{10} en suspension dans 250 ml de xylène anhydre bouillant. Le chauffage est poursuivi pendant une heure. La solution xylénique est lavée uniquement avec une solution saturée de NaCl, puis séchée sur chlorure de calcium.

Après évaporation du solvant sous vide on obtient des cristaux qui repris par du benzène, sont chromatographiés sur colonne de gel de silice. La fraction de tête, fortement colorée en rouge à l'élution fournit des cristaux rouges vif de composé (B), la solution jaune que l'on élue ensuite donne (A).

(A) et (B) sont en général recristallisés dans un mélange chloroforme-méthanol. Les caractéristiques des composés (A) et (B) et (C) sont rassemblées dans le tableau suivant :

Composés.	T_F (°C).	Couleur.	Rdt %.
I A	116	Jaune	5
II A	155	»	7,2
I B	125	Rouge	87
II B	115	Rouge orangé	72
III B	123	Rouge	82
III C	224	Jaune	45

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) J. Brelivet, P. Appriou et J. Teste, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1010.
(2) H. Fiesselmann et F. Thoma, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1907.
(3) L. Legrand et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1173.
(4) T. H. Siddall et C. A. Pohaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2502.

(*Faculté des Sciences de Brest,
Laboratoire de Synthèse organique,
avenue Le Gorgeu,* 29 *N-Brest, Finistère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'identité de l'acide daniellique avec l'acide illurinique de Tschirch et Keto.* Note (*) de MM. **René Lombard** et **Jean Haeuser**, présentée par M. Henri Normant.

La comparaison de l'acide daniellique (I) avec l'acide illurinique décrit par Tschirch et Keto montre que ces corps sont identiques. L'acide isomère obtenu par ces auteurs possède la structure (II).

En étudiant dans notre laboratoire la composition de l'oléorésine de la césalpiniée africaine *Daniellia oliveri*, Criqui a isolé à partir de cette résine un acide diterpénique apparemment nouveau, de formule brute $C_{20}H_{28}O_3$ ([1]). Cet acide, que nous avons appelé *acide daniellique*, possède la structure (I) comme nous l'avons montré par la suite [([2]), ([3])], la stéréochimie absolue telle qu'elle ressort de cette formule ayant été établie par Lederer et Ourisson ([3]). Plus récemment, Bevan, Ekong et Okogun ont identifié l'acide daniellique dans l'extrait éthéropétrolique du bois de la même espèce ([4]).

Or, dans un travail sur les baumes de copaïva, Tschirch et Keto ont décrit en 1901 un acide cristallisé de même formule brute, $C_{20}H_{28}O_3$, qu'ils ont isolé à partir du baume de Maracaïbo ainsi que du baume d'illurin (appelé aussi baume de copaïva africain), et qu'ils ont appelé *acide illurinique* [([5]), ([6])]. Ils lui ont attribué une double insaturation, mais à l'exception de quelques sels métalliques et d'un produit d'isomérisation ils n'ont pu obtenir aucun produit défini à partir de cet acide. Son étude ne semble pas avoir été reprise par la suite.

Étant donné l'identité des formules brutes des acides daniellique et illurinique, il nous a paru intéressant de comparer la description donnée par Tschirch et Keto des propriétés de l'acide illurinique avec celles de l'acide daniellique. Ainsi pour les constantes physiques nous avons :

Acide illurinique : F 128-129°C; $[\alpha]_D^{18}$ — 54°,89 (EtOH).

Acide daniellique : F 129-130°C; $[\alpha]_D^{20}$ — 55°,5 (EtOH).

La forme des cristaux d'acide daniellique correspond aussi à la description cristallographique de l'acide illurinique : on observe soit des plaquettes hexagonales soit des rhomboèdres tronqués perpendiculairement à l'axe ternaire, selon le degré de pureté et la vitesse de cristallisation.

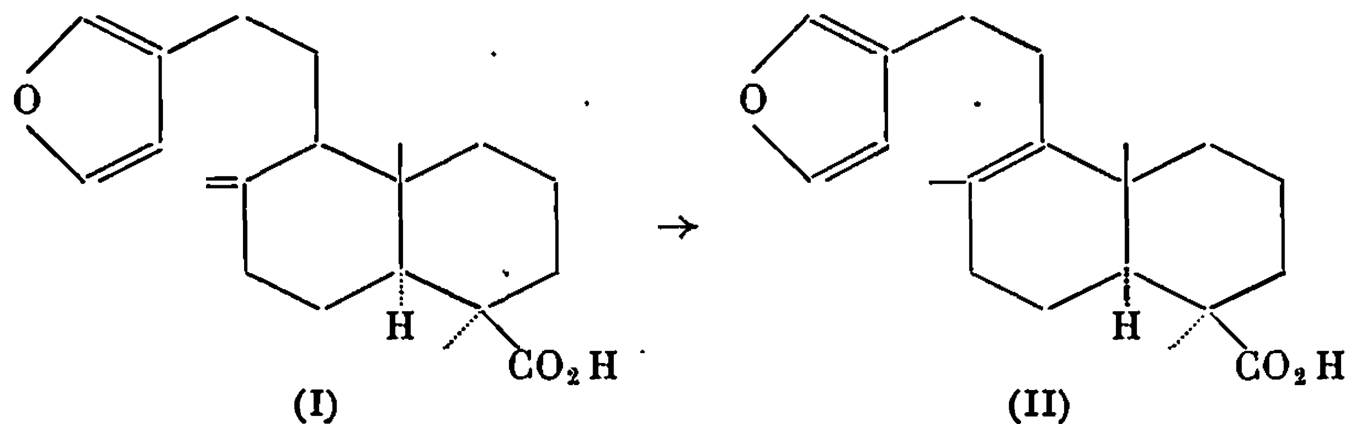
Nous avons ensuite préparé à partir de l'acide daniellique les sels de plomb et de baryum et constaté que l'aspect des cristaux et leurs caractères de solubilité sont identiques à ceux décrits par Tschirch et Keto pour les sels correspondants de l'acide illurinique; en particulier le sel de baryum, dont ces auteurs affirment qu'il est le plus caractéristique pour l'acide illurinique, se présente sous la forme d'aiguilles très fines, longues et enchevêtrées.

Tschirch et Keto avaient obtenu un isomère cristallisé par action à chaud de l'acide chlorhydrique gazeux sec sur une solution d'acide illurinique dans l'éthanol absolu. Cet isomère, isolé des produits de la réaction avec un rendement de 6 à 8 % par l'intermédiaire de son sel de sodium, fondait à 108-109°C.

Nous avons donc effectué cette même expérience sur l'acide daniellique, en modifiant légèrement le procédé d'isolement : 5 g d'acide daniellique ont été dissous à chaud dans 50 ml d'éthanol absolu, et dans la solution encore chaude (65-70°C) nous avons fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux pendant 20 mn. La solution est versée dans beaucoup d'eau et le produit est extrait à l'éther; après lavage répété à l'eau, séchage sur sulfate de sodium et évaporation partielle de l'éther, nous avons chromatographié le produit sur silice. Le mélange éther de pétrole-éther 2 : 1 a élué 0,40 g d'un produit incolore, qui n'a pas pu être amené à cristalliser. Nous l'avons donc traité par une solution saturée de carbonate de sodium (25 ml); après un repos de plusieurs jours un sel a cristallisé en fines aiguilles. Nous l'avons filtré et dissous dans l'eau. En acidifiant la solution on précipite un acide sous la forme de flocons blancs très volumineux, que l'on filtre et cristallise dans l'éthanol aqueux.

F 108-109°C; $[\alpha]_D^{20}$ — 112°,8 ($CHCl_3$); — 114°,5 (EtOH).

Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire montrent qu'ils s'agit de l'acide isomère (II) :



Le spectre infrarouge est très proche de celui de l'acide daniellique mais ne renferme plus les bandes à 1 645 et 895 cm^{-1} caractéristiques de la double liaison exocyclique. Par contre nous retrouvons les bandes que l'on peut attribuer au noyau furannique : 873, 1022, 1065, 1165, 1497, 1560 et 1600 cm^{-1} [$CHCl_3$].

Dans le spectre de R. M. N. on remarque la disparition des signaux des protons du groupe $C{=}CH_2$ de l'acide daniellique, et l'apparition d'un signal à τ 8,38.10^{-6} (3 H, *s.*). Les deux autres groupes méthyle ont leurs signaux à 8,75 et 9,12.10^{-6}. Les signaux des trois protons du noyau furannique se retrouvent à τ 2,71; 2,82 et 3,75.10^{-6} (à 60 Mc; référence interne: tétraméthylsilane).

Étant donné que l'acide daniellique ne présente aucune propriété qui ne concorde avec les caractères indiqués pour l'acide illurinique, il est raisonnable de conclure qu'il s'agit en fait d'un seul et même corps.

Nous proposons cependant, bien que la dénomination d'acide illurinique soit antérieure à celle d'acide daniellique, de conserver ce dernier nom puisqu'il est maintenant attaché à la structure de ce diterpène et qu'il est passé dans l'usage. En effet, hormis les références citées, on ne retrouve aucune mention de l'acide illurinique dans la littérature.

Si l'on compare en outre les caractères de l'oléorésine de *Daniellia oliveri* avec la description par Tschirch du baume d'illurin, on constate encore une concordance remarquable : en particulier l'acide illurinique formait dans le baume un dépôt cristallisé, phénomène assez rare en dehors des résines de conifères, mais que nous observons aussi dans nos échantillons de résine de *Daniellia oliveri*. Nous sommes donc portés à croire que cette dernière et le « baume d'illurin » proviennent de la même espèce botanique, d'autant plus que l'origine géographique est sensiblement la même (Afrique occidentale, bassin du Niger) ; Tschirch indique pour le baume d'illurin, qui était un produit commercial à l'époque de ses recherches, *Oxystigma mannii* Harms (*Hardwickia mannii* Oliver) comme origine botanique possible, mais non certaine. Notons que *Hardwickia*, *Oxystigma* et *Daniellia* font partie de la même famille des légumineuses césalpiniées [(7), (8)]. Il serait donc intéressant d'analyser un échantillon de résine de *Oxystigma mannii* Harms prélevé sur un arbre identifié avec certitude.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) A. Criqui, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1956.
(2) J. Haeuser, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1447.
(3) J. Haeuser, R. Lombard, F. Lederer et G. Ourisson, *Tetrahedron*, 12, 1961, p. 205.
(4) C. W. L. Bevan, D. E. U. Ekong et J. I. Okogun, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 1063.
(5) A. Tschirch et E. Keto, *Arch. d. Pharm.*, 239, 1901, p. 561; cf. *Zentralblatt*, 72, 1901, II, p. 886 et 1227.
(6) A. Tschirch, *Die Harze*, 3e éd., Berlin, 1936, p. 1408.
(7) C. W. L. Bevan, D. E. U. Ekong et J. I. Okogun, *J. Chem. Soc.* (C), 1968, p. 1067.
(8) J. Hutchinson, *The Genera of Flowering Plants*, I, Oxford University Press, 1964.

(*Institut de Chimie,*
1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *La normalisation des produits sidérurgiques d'usage courant en France et dans le monde.* Note (*) de M. **Georges Delbart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré l'importance de la normalisation dans le monde contemporain; la présente Note a pour objet de faire savoir comment en France on a réussi à occuper une position avancée dans la normalisation des produits en acier d'usage courant.

Le travail de normalisation des aciers et des produits sidérurgiques est souvent précédé d'un travail de rationalisation c'est-à-dire d'un choix logique des nuances et qualités des aciers et d'une définition plus rationnelle des formes et dimensions des produits laminés. Ces deux opérations se conjuguent tellement que pour simplifier ce rapport nous ne les traiterons pas séparément. La France était chargée sur le plan international de rédiger les projets destinés à faire l'objet de recommandations internationales de l'I. S. O. ([2]) pour le choix des aciers de construction. A ce titre elle prépara des projets dont le premier, concernant les aciers de construction métallique, fut adopté en 1964 lors de la réunion mondiale qui eut lieu à la Nouvelle-Delhi; le second concernant les aciers de construction mécanique fut adopté à Moscou en 1966. Ces deux projets avaient pris comme base de départ la norme française qui avait été publiée en 1963. Il faut ici remarquer l'importance exceptionnelle pour notre pays de l'adoption par l'industrie du monde entier de ces projets, tant du point de vue du prestige national que du point de vue de notre économie.

La norme française de 1963 était une première étape et il convenait de la dépasser en tenant compte des souhaits des constructeurs et des connaissances nouvelles acquises en sidérurgie. La deuxième étape qui, semble-t-il, sera satisfaisante pour longtemps, fut franchie en 1967, date de la publication d'une norme remise à jour dont l'influence sur la normalisation mondiale est déjà et sera encore considérable.

La norme française de 1963 avait la qualité d'être claire, mais elle était un peu sommaire; la norme de la C. E. C. A. ([3]) était d'une grande complication. Cette complication résultait de la multiplication du nombre de qualités par nuance d'acier, qualités qui correspondaient implicitement aux procédés de fabrication disparates, tels que procédés Thomas, Martin,

électrique, à l'oxygène pur, etc. Le procécé Thomas qui consiste à décarburer la fonte liquide par soufflage d'air sous pression était lui-même subdivisé en plusieurs procédés dits améliorés, et par exemple au moyen de l'enrichissement en oxygène de l'air soufflé. Le soufflage d'air à travers la fonte liquide dans le procédé Thomas augmente la teneur en azote de l'acier fabriqué et cet élément, lorsqu'il est allié au fer, provoque le phénomène de vieillissement. Celui-ci résulte de la précipitation aux joints de grains, en fonction du temps, de nitrure de fer, précipitation qui est accompagnée d'un durcissement et d'une fragilisation de l'acier.

L'azote est allié au fer dans les aciers non alliés; il est, dans le cas le plus général des aciers calmés, combiné à de l'aluminium. Le nitrure d'aluminium étant insoluble dans le fer α est à l'état précipité, et le phénomène de vieillissement n'a alors pratiquement plus lieu.

Pour réaliser une norme simple et logique, il convenait de faire disparaître toute référence directe ou indirecte aux procédés d'élaboration; il fallait distinguer les aciers effervescents et les aciers calmés. Il convenait enfin de faciliter la compétitivité des constructeurs en leur garantissant des propriétés mécaniques plus grandes, notamment une limite d'élasticité plus élevée et une résistance aux chocs améliorée et, dans le cas des aciers de construction métallique, une plus grande soudabilité.

La suppression de la référence aux procédés d'élaboration ne pouvait être obtenue qu'en définissant mieux les propriétés mécaniques et d'emploi des aciers et en garantissant une plus grande pureté dans la composition chimique, c'est ce qui fut réalisé par une nouvelle norme, notamment pour l'abaissement des teneurs maximales garanties en phosphore et en soufre, et, dans le cas des aciers effervescents, par la limitation de la teneur maximale en azote.

Depuis 1963, les aciéries françaises avaient établi des statistiques concernant leurs fabrications et basées à partir d'un grand nombre de coulées. Ces statistiques permirent d'abaisser la teneur en carbone maximale garantie, ce qui assure une meilleure garantie de soudabilité, tandis que — mais cela peut paraître contradictoire — une limite d'élasticité plus grande pouvait être garantie grâce à une meilleure connaissance du niveau moyen des fabrications.

D'autre part, un échelonnement plus judicieux des nuances peut être établi grâce à l'introduction d'un acier à 30 kg/mm² de limite d'élasticité, ce qui était souhaité notamment par l'admisnistration des Ponts-et-Chaussées. Cette nouvelle norme doit permettre aux aciers français de se montrer compétitifs sur le marché mondial, car celle-ci propose des caractéristiques sensiblement supérieures à celles des aciers analogues fournis par les autres pays, tant du point de vue de la composition chimiques que des caractéristiques mécaniques et d'emploi. Les avantages de cette norme peuvent se résumer ainsi : soudabilité plus grande, limite d'élasticité plus élevée et risque de rupture fragile moindre.

Dans le domaine de la rationalisation des dimensions des produits laminés, notre pays qui avait beaucoup travaillé la question fut récemment chargé à la C. E. C. A. (3) du groupe de travail relatif aux poutrelles. Ici s'affrontaient les produits européens et anglo-saxons, libellés les uns d'après le système métrique, les autres d'après le système duodécimal. Un projet, à la veille d'être admis et déjà approuvé par le plus grand nombre des intéressés, fait le pont entre ces deux systèmes de mesures. Ce projet aura l'intérêt de faciliter nos exportations et également de préparer l'accès des pays anglo-saxons au système métrique.

(*) Séance le 23 juin 1969.
(1) G. Delbart, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2049.
(2) I. S. O. : International Standardization Organisation.
(3) C. E. C. A. : Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier.

(G. D. : 35, *rue de Lorraine,*
78-*St-Germain-en-Laye, Yveline.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Changement de phase du clathrate d'hydroquinone-méthanol. Propriétés diélectriques et spectres d'absorption infrarouge.* Note (*) de Mme **Madeleine Jaffrain**, MM. **Jean-Louis Siémons** et **André Lebreton**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'étude des propriétés diélectriques du clathrate d'hydroquinone-méthanol (4 à 293°K, 10^2 à 10^6 Hz) met en évidence une transition de phase à 66°K, liée à une brusque diminution des pertes diélectriques. L'incidence de cette transition sur le spectre d'absorption infrarouge a été recherchée (4000-400 cm^{-1}).

Par recristallisation de l'hydroquinone α dans le méthanol, on obtient l'hydroquinone dite β, composé du type clathrate : chaque cavité formée par le réseau d'hydroquinone renferme, au plus, une molécule de méthanol [(1), (2), (3)]. Les molécules incluses, quasi isolées, peuvent se réorienter à température ordinaire [(4), (5)]. Une transition de phase a été observée à basse température (66°K) par analyse thermique différentielle (6). Étant intéressés par les relations entre mouvements moléculaires et transitions de phase [(7), (8)], nous avons étudié ce composé en utilisant deux techniques (diélectrique, infrarouge) pouvant fournir des données complémentaires.

Propriétés diélectriques. — *Dispositif expérimental.* — Pour mesurer jusqu'à 4°K la permittivité diélectrique complexe (10^2 à 10^6 Hz), nous avons dû mettre au point un dispositif nouveau comprenant un cryostat en verre et une tête de mesure métallique (réalisée par l'un de nous). Le condensateur est fixé dans une boîte en laiton à l'extrémité d'un tube mince et étroit en acier inoxydable (servant également de passage pour les amenées de courant). Le condensateur est thermiquement et électriquement isolé de l'enceinte en laiton; la fermeture de celle-ci s'effectue par soudure à l'alliage de Wood. Ce montage simple nous a permis de remonter de 4 à 100°K à la vitesse moyenne de 10°K/h.

Résultats expérimentaux (*fig.* 1). — La permittivité diélectrique de l'hydroquinone α (non clathratée) est sensiblement indépendante de la température et de la fréquence entre 10 et 293°K. Il n'en est pas de même pour le clathrate d'hydroquinone-méthanol : la partie réelle de la permittivité complexe (représentée sur la figure 1 par $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_{\text{clathrate}} - \varepsilon'_{\text{hydr.}\,\alpha}$) varie brusquement vers 66°K. Le phénomène est réversible. Les variations de $\text{tg}\,\delta(T)$ montrent que le domaine d'absorption basse fréquence — qui serait le prolongement du domaine haute fréquence observé à température ordinaire (4) — est coupé par la transition.

SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE. — Les spectres d'absorption infrarouge (4 000-400 cm^{-1}) ont été obtenus en collaboration avec J. Le Brumant ([13]). Nous les avons enregistrés à plusieurs températures, tant pour l'hydroquinone α que pour le clathrate de méthanol.

Température ordinaire. — Des travaux antérieurs [([9]), ([10]), ([11])] ont montré que le spectre à 300°K d'un clathrate d'hydroquinone diffère du spectre de l'hydroquinone α par l'absence des bandes : 1256, 916, 806

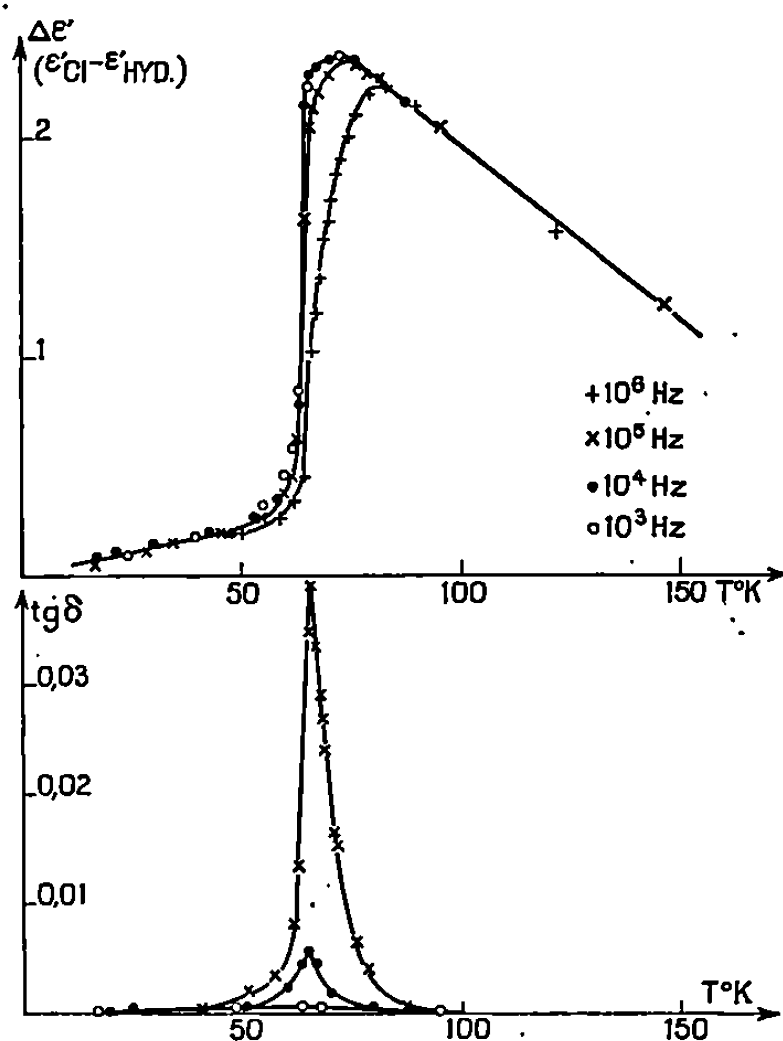


Fig. 1. — Clathrate d'hydroquinone-méthanol : ε*(ν, T).

et 700 cm^{-1}. Nous avons, en outre, noté l'absence des bandes : 610 et 515 cm^{-1}. Le méthanol inclus est caractérisé par la bande ν_{OH} à 3 623 cm^{-1} (et la bande ν_{CO} à 1022 cm^{-1}) (*fig.* 2).

Basse température. — Nous avons étudié les spectres jusqu'à 10°K : celui de l'hydroquinone est plus complexe que celui du clathrate, surtout entre 1000 et 400 cm^{-1} (*fig.* 2). D'autre part, la comparaison des spectres du clathrate à 293 et 10°K montre, outre l'affinement des raies, l'apparition de bandes larges entre 800 et 700 cm^{-1}; ces bandes ne semblent pas directement liées à la transition, car nous les avons observées à 80°K et au-dessus, et il en existe également plusieurs dans l'hydroquinone α. Dans le clathrate, la seule étude effectuée jusqu'à présent à basse température signalait une bande large, repérée à 790 cm^{-1} pour 120°K ([11]). Nous avons pu préciser que cette bande se déplace en fonction de la température (*fig.* 3) de 779 cm^{-1} (150°K) à 798 cm^{-1} (10°K) (le déplacement de la bande correspondante de l'hydroquinone α est de 13 cm^{-1}).

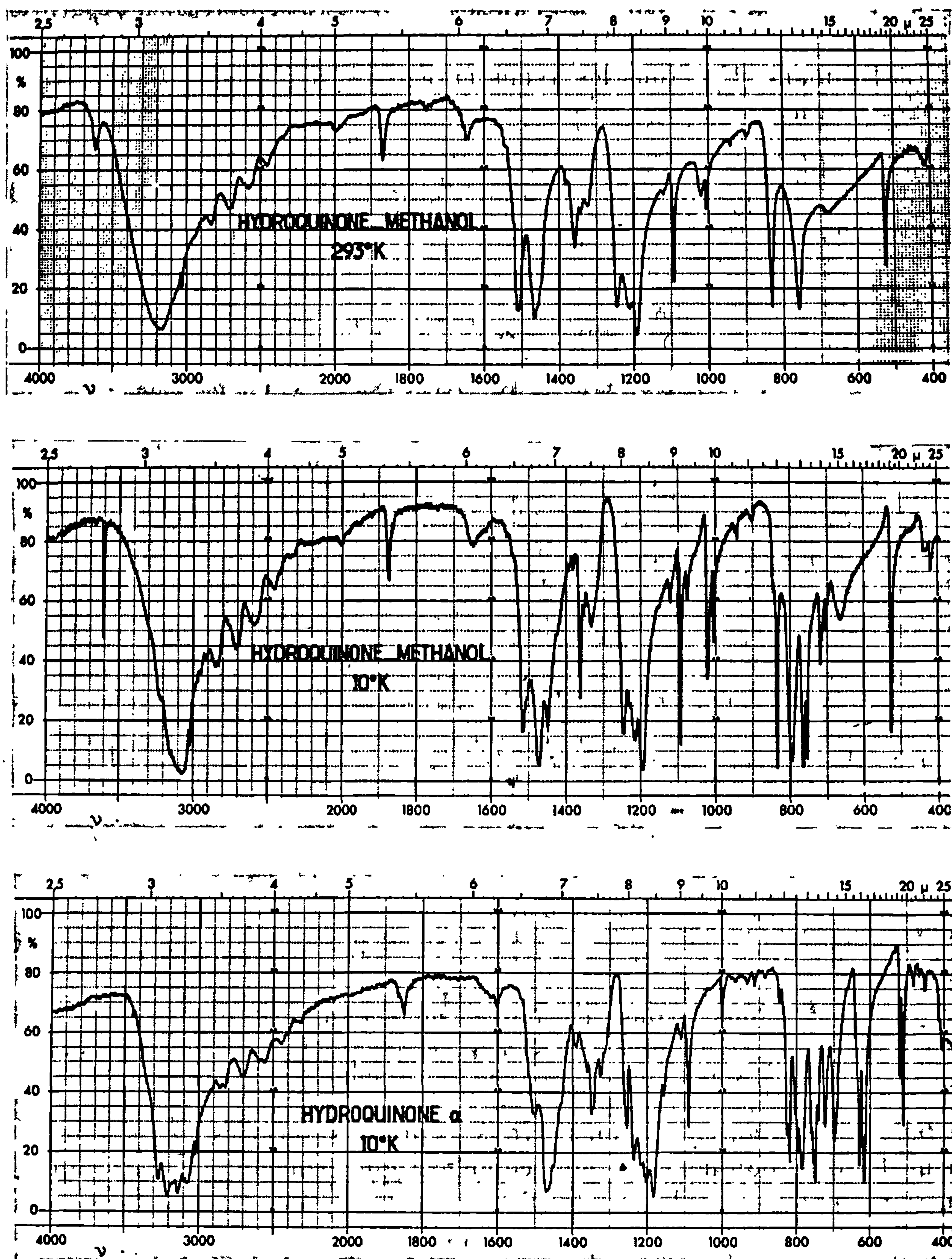


Fig. 2.

En ce qui concerne le méthanol, la bande ν_{OH} passe de 3 623 cm^{-1} (293°K) à 3 617 cm^{-1} (80°K) et 3 613 cm^{-1} (10°K); la largeur de raie à mi-hauteur est de 37 cm^{-1} (293°K), 10 cm^{-1} (80°K), 8 cm^{-1} (10°K).

En conclusion, il semble que ces premiers résultats expérimentaux soient divergents : la transition est brusque d'après les mesures diélec-

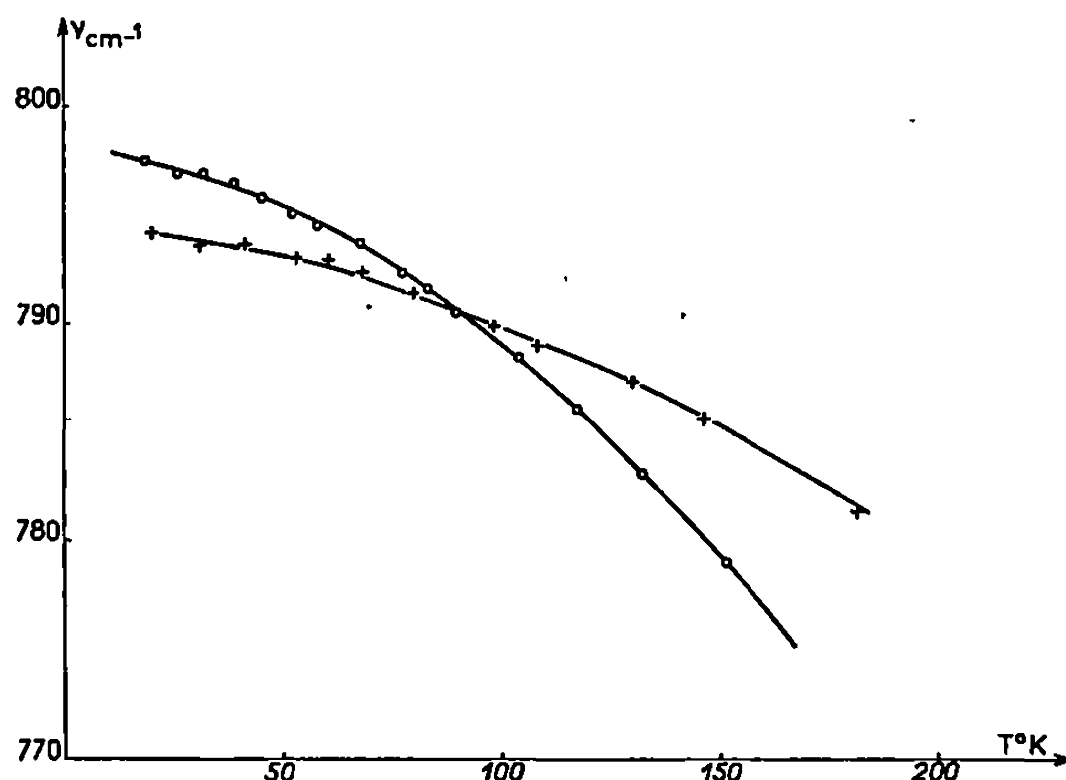


Fig. 3.
—o— hydroquinone-méthanol; —+— hydroquinone α.

triques, alors que l'évolution du spectre infrarouge apparaît continue. Nous pensons, cependant, pouvoir proposer l'hypothèse suivante : étant donné que la transition se traduit par une disparition de la polarisation d'orientation (blocage des molécules de méthanol), on pourrait rechercher l'origine de ce blocage dans la contraction continue (suggérée par le spectre infrarouge) du réseau formant les cages. [Cette contraction est également possible, à un degré moindre, dans l'hydroquinone α ([12]).]

(*) Séance du 9 juin 1969.

([1]) W. A. Caspari, *J. Chem. Soc.*, 130, 1927, p. 1093.
([2]) D. E. Palin et H. M. Powell, *Nature*, 156, 1945, p. 334.
([3]) D. E. Palin et H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 571.
([4]) J. S. Dryden, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1333.
([5]) J. P. Tague, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 47.
([6]) T. Matsuo, H. Suga et S. Seki, *J. Phys. Soc. Japan*, 22, 1967, p. 677.
([7]) M. Jaffrain et J. L. Siemons, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 1323.
([8]) M. Jaffrain et P. Schuster, *Compte rendus*, 267, série B, 1968, p. 1011.
([9]) R. M. Hexter et T. D. Goldfarb, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 1957, p. 171.
([10]) D. F. Ball et D. C. Mc Kean, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 933.
([11]) M. Davies et W. C. Child, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1195.
([12]) H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 61.
([13]) Les techniques utilisées sont décrites dans la Thèse de J. Le Brumant (*Thèse*, Paris, à paraître).

(*Laboratoire de Physique expérimentale moléculaire,*
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la structure des alliages zirconium-cuivre sur leur résistance à l'oxydation dans le gaz carbonique aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Raymond Darras** et **Henri Loriers**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après avoir subi un traitement de trempe depuis la phase β suivi d'un revenu, leur communiquant une structure particulière, les alliages zirconium-cuivre titrant 1,6 à 2,5 % de cuivre développent, dans le gaz carbonique à 600°C, des couches d'oxyde plus compactes et beaucoup moins sensibles à la fissuration.

Dans une Note précédente [1], il a été montré que les alliages zirconium-cuivre titrant 1,6 à 3 % en poids de cuivre s'oxydent nettement moins vite que le zirconium non allié dans le gaz carbonique entre 600 et 700°C, et qu'ils présentent de ce fait un intérêt pratique certain. Le rôle bénéfique de l'addition de cuivre étant ainsi mis en évidence, il était permis de supposer que son importance pourrait dépendre notablement du mode de répartition de cet élément dans les alliages.

Nous avons donc tout d'abord expérimenté, dans des conditions analogues aux précédentes [1], des alliages à 1,6 et 2,5 % de cuivre dans lesquels les précipités du composé Zr_2Cu avaient des dimensions moyennes différentes, ce résultat étant obtenu grâce à des traitements mécaniques et thermiques convenables [2]. En fait, l'influence de ce facteur s'est avérée faible et peu systématique, du moins dans l'intervalle de 1 à 20 μ exploré.

Par contre, l'effet d'un traitement de trempe à l'huile depuis 1050°C, c'est-à-dire depuis la phase β, s'est avéré beaucoup plus intéressant. On obtient alors une structure en étoiles [3] ou en rosaces [4], la phase Zr_2Cu se présentant sous forme de lamelles très fines, ces dernières ayant une taille moyenne de $0,1 \times 0,5$ μ [3].

Cependant, afin d'assurer à l'alliage une bonne ductilité, la trempe doit en pratique être complétée par un revenu à 700-750°C pendant 1 h; après ce revenu, on observe une fine précipitation de Zr_2Cu autour des étoiles et aux joints de sous-structure (*fig.* 1) [3].

L'alliage à 1,6 % de cuivre ainsi traité présente une cinétique d'oxydation à 600°C nettement plus favorable que celle du même alliage non trempé, notamment par suite de l'absence de point de transition (*fig.* 2). Parallèlement, bien qu'elle croisse initialement un peu plus vite, la couche d'oxyde formée est alors plus régulière et exempte de fissures, ce qui accroît ses qualités protectrices (*fig.* 3).

Il convient de préciser qu'un traitement de recuit en phase β simplement suivi d'un refroidissement lent, conduisant à une structure eutectoïde, ne modifie pas sensiblement le comportement de ces alliages à l'oxydation, par rapport à leur structure globulisée habituelle à l'état simplement corroyé, en accord avec [5]. C'est donc bien la trempe qui est déter-

minante, et nous pensons que son effet favorable doit reposer sur deux raisons principales :

1° *La meilleure résistance au fluage des alliages trempés, liée à leur structure particulière.* — Pour comprendre l'influence de ce facteur, il est tout d'abord nécessaire de proposer un mécanisme probable de fissuration spontanée des couches de zircone formées sur le zirconium ou ses autres alliages au cours d'une oxydation *à long terme*, phénomène qui peut d'ailleurs paraître surprenant à première vue, puisque

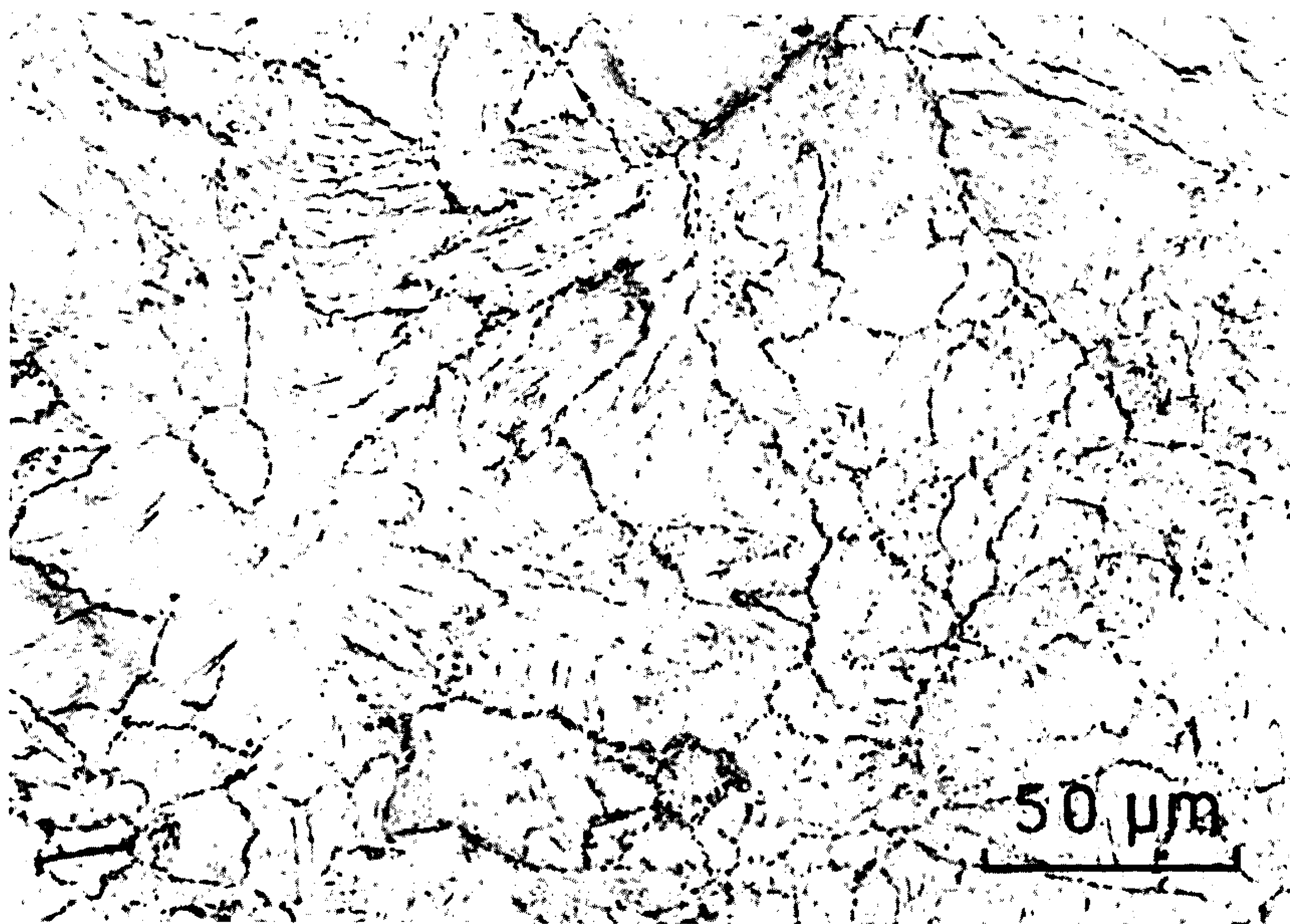


Fig. 1. — Structure micrographique de l'alliage zirconium-cuivre à 1,6 % de cuivre en poids, après trempe à l'huile depuis 1050°C et revenu à 700°C.

le coefficient d'expansion lié à la transformation du métal en oxyde est très supérieur à 1, soit de l'ordre de 1,5.

Or le film de zircone primaire, c'est-à-dire celui qui correspond aux premières étapes de l'oxydation, est bien compact, les contraintes de compression qui tendent à y prendre naissance restant faibles du fait de sa minceur, et pouvant alors se relâcher grâce à sa propre accommodation sur le métal. Mais l'oxydation se poursuivant par diffusion des anions vers l'intérieur, de nouvelles strates d'oxyde apparaissent sous ce film primaire, et il se constitue ainsi une pellicule relativement épaisse qui applique au métal sous-jacent des contraintes suffisamment importantes pour induire un certain fluage de ce dernier; en d'autres termes, c'est alors surtout le métal qui s'accommode à la présence de l'oxyde. Mais ce fluage du support place le film primaire en traction, de sorte qu'il se fissure.

Cette séquence de phénomènes se reproduit évidemment à de nombreuses reprises au cours du développement de la couche d'oxyde, la fissuration prenant naissance dans les régions superficielles, puis s'étendant peu à peu en profondeur, à mesure que de nouvelles strates se trouvent concernées. Cette notion de strates successives paraît d'ailleurs bien en accord avec la présence de fissures longitudinales fréquemment constatée dans les couches d'oxyde épaisses, notamment dans le cas du zirconium non allié [(4), (6), (7)].

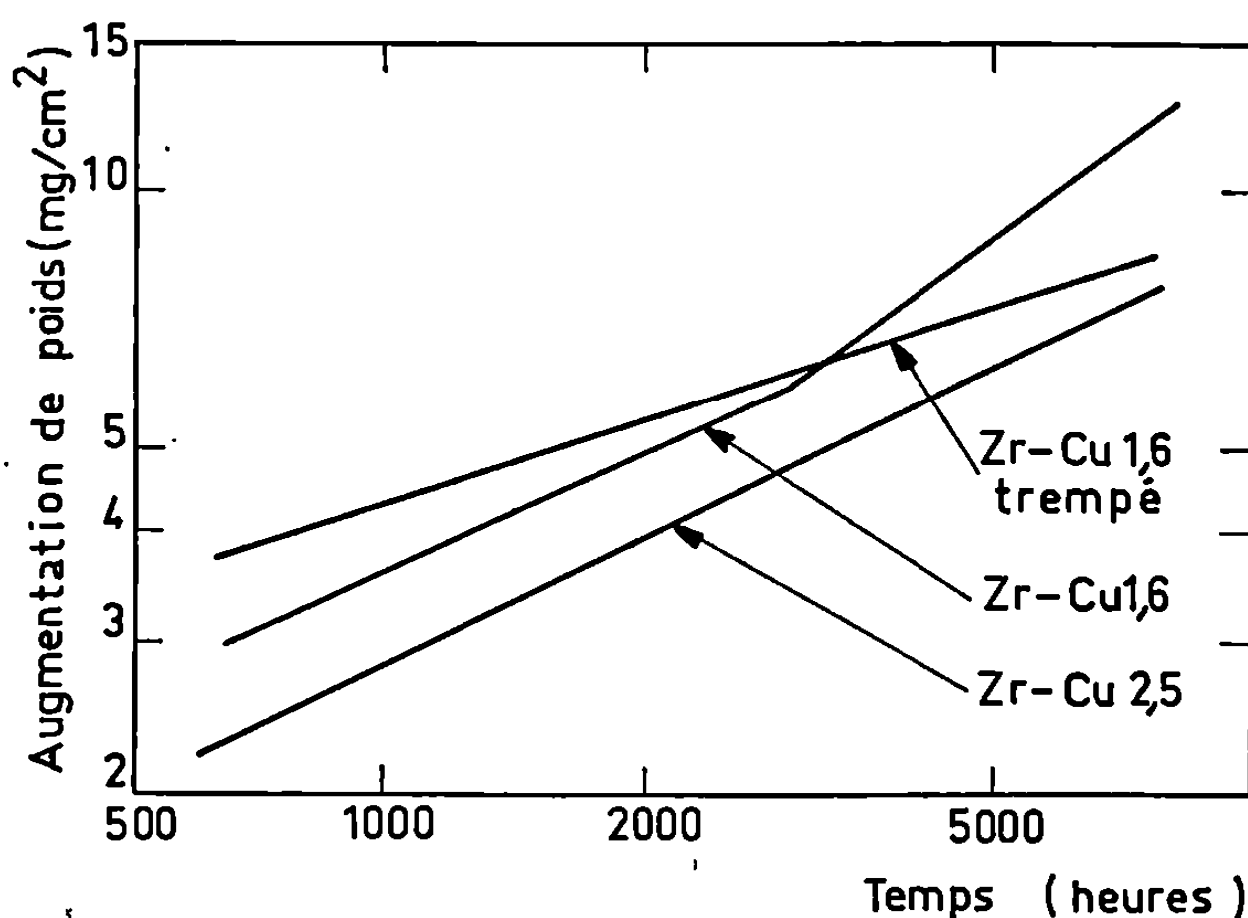


Fig. 2. — Cinétiques d'oxydation des alliages zirconium-cuivre à 1,6 et 2,5 % de cuivre en poids, dans le gaz carbonique sec ($H_2O \leq 50.10^{-6}$ en volume) sous pression de 60 bars à 600°C. Influence d'un traitement de trempe préalable.

Dans cette conception, on voit que la fissuration *spontanée* de la pellicule, c'est-à-dire abstraction faite des cycles thermiques éventuels qui accentuent cette fissuration selon un mécanisme plus complexe [(3), (7)], a pour cause essentielle la déformation de l'alliage support. Elle sera donc d'autant moins importante que la résistance au fluage de ce dernier sera meilleure, comme c'est le cas pour les alliages trempés (3).

2° *La meilleure plasticité de la zircone « cuivrée » issue des alliages trempés.* — On sait qu'une fraction de la concentration en cuivre des alliages zirconium-cuivre passe dans l'oxyde auxquels ils donnent naissance, en restant vraisemblablement à l'état métallique [(4), (6), (7), (8)]. Or, par rapport au cas des alliages simplement corroyés et recuits, la distribution plus fine et plus régulière du cuivre observée dans les alliages trempés (*fig.* 1) doit se retrouver dans la couche de zircone correspondante, dont la plasticité serait de ce fait nettement améliorée et qui pourrait donc plus facilement contribuer au relâchement des contraintes, sans fissuration.

Il faut d'ailleurs remarquer que, si le support métallique trempé est relativement plus résistant au fluage qu'à l'état non trempé, il autorisera un niveau de contraintes plus élevé, à partir duquel il commencera de nouveau à se déformer; mais cette déformation restera moindre et sera évidemment mieux acceptée par un oxyde plus plastique.

En résumé, le traitement de trempe appliqué aux alliages zirconium-cuivre leur permet de supporter sans fluage des contraintes plus élevées,

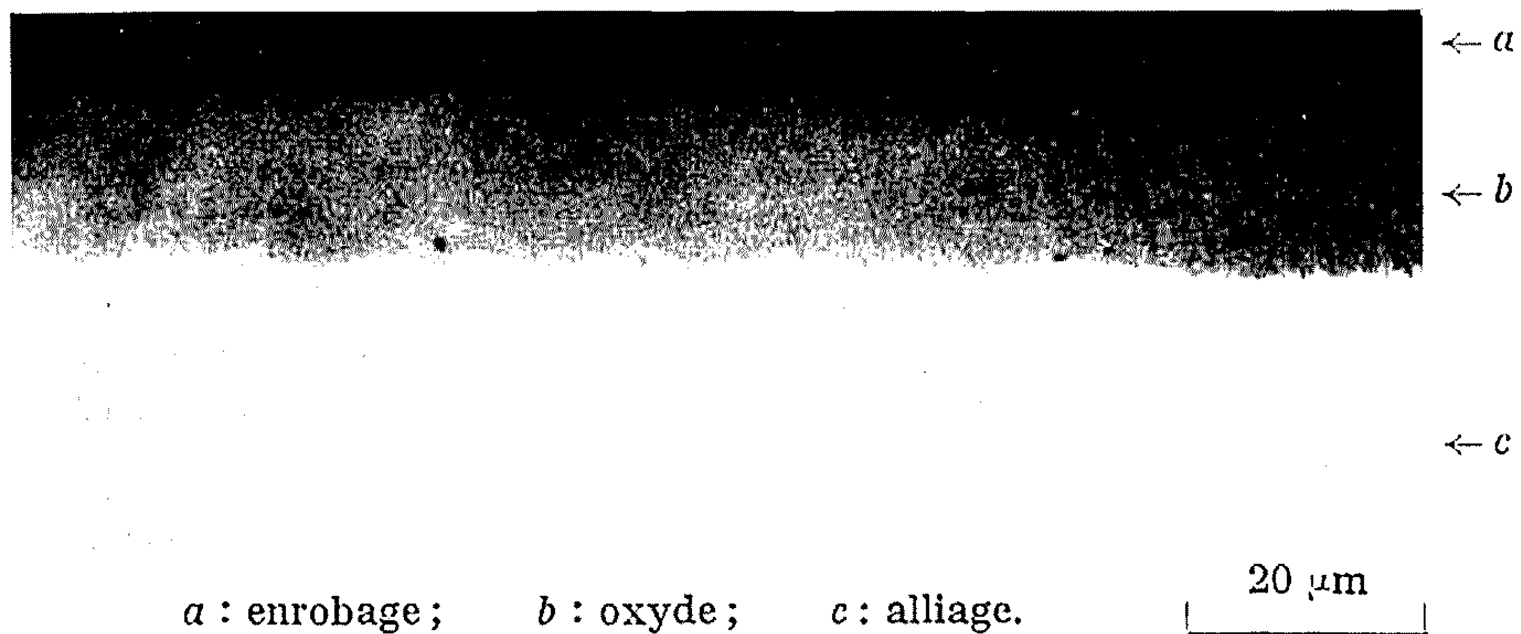


Fig. 3. — Coupe micrographique de la couche d'oxyde formée sur l'alliage zirconium-cuivre à 2,5 % de cuivre, préalablement trempé depuis la phase β et revenu. Oxydation de 1000 h dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars.

c'est-à-dire des couches d'oxydes plus épaisses, ce qui retarde ou même empêche la réalisation des conditions de la fissuration; corrélativement, la vitesse d'oxydation s'en trouve diminuée (*fig.* 2). Ainsi, ces deux effets étant coopératifs, la fissuration n'intervient pratiquement plus, même à très long terme; conséquence particulière, le phénomène de transition, consistant en l'apparition d'une cinétique plus rapide au bout d'une certaine durée d'oxydation et affectant fréquemment les alliages à 1,6 % de cuivre [(1), (7)], se trouve écarté lorsqu'ils ont été trempés.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) R. DARRAS, H. LORIERS et P. BAQUE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1317.
(2) M. ARMAND, H. DEMARS et J. P. GIVORD, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 64, n° 3, 1967, p. 249.
(3) P. BAQUE, J. DECOURS, J. M. FRENKEL, H. LORIERS et M. WEISZ, *J. Mat. Nucl.*, 30, n°s 1-2, 1969, p. 196.
(4) A. COUTERNE, G. CIZERON et P. LACOMBE, *J. Mat. Nucl.*, 27, n° 2, 1968, p. 121.
(5) J. P. GUERLET et P. LEHR, *J. Mat. Nucl.*, 28, n° 2, 1968, p. 152.
(6) L. H. KEYS, G. BERANGER, B. DE GELAS et P. LACOMBE, *J. Less Common Metals*, 14, 1968, p. 181.
(7) R. DARRAS, P. BAQUE, H. LORIERS et J. L. BERRY, *J. Mat. Nucl.*, 28, n° 3, 1968, p. 257.
(8) B. DE GELAS, G. BERANGER et P. LACOMBE, *J. Mat. Nucl.*, 29, n° 1, 1969, p. 1.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Section de la Corrosion par Gaz
et Métaux liquides,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la température sur les constantes de formation des complexes de la glycylglycine et du zinc.* Note (*) de Mme **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de formation des complexes du zinc et de la glycylglycine ont été déterminées à 10, 25, 30, 35 et 40°C. On calcule les variations d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie relatives à la formation de ces complexes.

La glycylglycine étant un agent bidentate et le zinc ayant une coordinance égale à 4, deux complexes de type 1-1 et 1-2 sont à considérer entre l'ion zinc et la diglycine.

La formation des complexes étant soumise à la présence d'ions R^- de la diglycine est liée directement au pH de la solution et les constantes définies ci-dessous ont été calculées par la méthode de la fonction de formation ou méthode de Bjerrum [1] :

$$K'_1 = \frac{(ZnR^+)}{(Zn^{++})(R^-)}, \tag{1}$$

$$K'_2 = \frac{(ZnR_2)}{(Zn^{++})(R^-)^2}. \tag{2}$$

Si l'on désigne par $\bar{n}$ le nombre moyen de groupements complexants lié à un atome de zinc, les deux constantes apparentes globales K'_1 et K'_2 peuvent être déterminées à partir de la courbe $\bar{n} = f[p(R^-)]$, appelée courbe de formation; on démontre que l'équation de la courbe de formation est

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)(R^-)K'_1 + (\bar{n} - 2)(R^-)^2 K'_2 = 0. \tag{3}$$

La résolution d'un système de deux équations à deux inconnues formé à partir de deux points de la courbe de formation peut fournir les constantes K'_1 et K'_2, le détail des calculs a été exposé précédemment [(2), (3)].

Pour chaque température étudiée, on effectue des titrages de mélanges diglycine-nitrate de zinc par la potasse (la quantité de peptide étant au moins 3 fois plus importante que celle du sel de zinc) et l'on mesure le pH après chaque addition de potasse, on a montré [3] que l'on peut à partir de cette mesure déterminer tout au long du titrage la quantité d'ions R^- libres.

On a utilisé un pH-mètre « Radiometer 4 » qui donne le pH à $\pm$ 0,01 unité de pH. L'électrode indicatrice est une électrode de verre « G 202 B », l'élec-

trode de référence est une électrode au colomel, chlorure de potassium saturé, cette dernière électrode et sa jonction liquide sont étalonnées à l'aide de solutions standards de pH connus donnés par le N. B. S., l'agitation au cours du titrage est assurée par un barbotage d'azote.

La température est maintenue constante à 0°,01 près à l'aide d'un thermostat à eau. Le sel de zinc est du nitrate de zinc pur pour analyses et la glycylglycine est un produit biologique de pureté garantie fourni par « Nutritional Biochemicals Corporation ».

Notons que les concentrations étant exprimées en molarité et faites à 20°C (nitrate de zinc, 0,125 M; diglycine, 0,125 M), les valeurs ont été corrigées pour tenir compte de l'effet de température; il a été tenu compte également de la variation avec la température du produit ionique de l'eau et du pH des solutions tampons servant à l'étalonnage de l'électrode de référence et de sa jonction .Les solutions n'ont pas été faites en présence d'un sel neutre, la force ionique moyenne est voisine de 0,14.

Dans le tableau I sont rassemblées les valeurs de log K'_1 et log K'_2 calcul-lées d'après les courbes de formation aux différentes températures.

TABLEAU I.

t (°C)......	10.	25.	30.	35.	40.
log K'_1.....	$3,72 \pm 0,04$	$3,59 \pm 0,02$	$3,48 \pm 0,02$	$3,40 \pm 0,03$	$3,27 \pm 0,02$
log K'_2.....	$7,06 \pm 0,04$	$6,56 \pm 0,02$	$6,41 \pm 0,02$	$6,27 \pm 0,03$	$6,06 \pm 0,02$

La connaissance des constantes de formation à différentes températures permet le calcul des variations d'enthalpie ΔH_0, d'enthalpie libre ΔG_0, et d'entropie ΔS_0 relatives à la formation des deux complexes, ces valeurs sont considgnées dans le tableau II.

TABLEAU II.

	ΔH_0 (kcal/mole).	ΔG_0 (kcal/mole).	ΔS_0 (cal/mole/degré).
$R^- + Zn^{++} \rightleftharpoons ZnR^+$.....	$-6,6 \pm 0,1$	$-4,9 \pm 0,1$	$-6 \pm 0,6$
$2R^- + Zn^{++} \rightleftharpoons ZnR_2$.....	$-13,2 \pm 0,2$	$-8,9 \pm 0,1$	-14 ± 1

Le tableau ci-dessus permet de constater que chaque étape de la complexation semble mettre en jeu la même variation d'enthalpie, car la variation d'enthalpie pour le complexe 1-2 est le double de celle du complexe 1-1, cette observation a déjà été faite pour différents complexes de l'ion Ni^{++} (4) ainsi que pour les complexes de la diglycine et de l'ion Cd^{++} (5). On peut donc supposer qu'il n'est pas plus difficile de remplacer 2 molécules d'eau fixées à l'ion Zn^{++} par un groupement glycylglycine qu'il y ait ou non déjà un groupement glycylglycine fixé.

On peut penser avec Davies, Singer et Stavely [6] que la diminution d'entropie observée pourrait être due à une diminution du degré de liberté dans le mouvement de la molécule de diglycine quand elle entre dans le complexe.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) J. Bjerrum, *Metal amine formation in aqueous solution*, Haase and Son, Copenhague, 1941.
(2) J. Curchod, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 125, 182, 241 et 256.
(3) S. Morazzani-Pelletier et S. Meriaux, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 278.
(4) S. Pelletier, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 306.
(5) J. Vaissermann et M. Quintin, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 731.
(6) T. Davies, S. S. Singer et L. A. Stavely, *J. Chem. Soc.*, Londres, 1954, p. 2304.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
de la Faculté des Sciences,
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dissociation et solvatation du paranitrophénol et du* trans-*hydroxy-4 nitro-4′ stilbène dans les solvants eau-méthanol.* Note (*) de M. **Jean Juillard**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans deux Mémoires récents [(1), (2)], nous avons insisté sur l'intérêt que pouvait présenter l'étude conjointe dans une série de solvants donnés de la dissociation et de la solubilité des acides faibles. Il est possible, à partir de ces données, de calculer (2) l'enthalpie libre de transfert d'un milieu à un autre de l'anion et de la molécule d'acide pour peu que l'on connaisse celle du proton. Une étude critique nous a conduit à choisir parmi les valeurs proposées pour les facteurs de transfert du proton dans les mélanges eau-méthanol celles données par de Ligny et Alfenaar (3).

Les résultats rapportés ici concernent le paranitrophénol et l'hydroxy-4 nitro-4′ stilbène. Ce travail a été entrepris à la suite de l'étude faite par Veschambre (4) de la réactivité des hydroxystilbènes et de la transmission des effets électroniques dans ces molécules. La dissociation de ces deux phénols a été étudiée par la méthode de dosage spectrophotométrique dans le visible de la concentration anionique dans différents tampons de pH. Les modalités expérimentales sont conformes à celles précédemment décrites (1). Les résultats obtenus dont on estime la précision à au moins 0,02 unité pK sont groupés dans le tableau I. Ces valeurs de pK sont liées à l'échelle molale des activités. La solubilité de l'hydroxy-4 nitro-4′ stilbène dans l'eau à 25°C est beaucoup trop faible ($2,8.10^{-6}$ moles.l^{-1}) pour permettre l'étude de sa dissociation. Nous utiliserons une valeur extrapolée : $9,39 \pm 0,05$.

TABLEAU I.

Dissociation à 25°C (pK_A).

% poids MeOH	20.	40.	60.	80.	100.
Paranitrophénol	7,34	7,57	7,93	8,46	11,07
Hydroxy-4 nitro-4′ stilbène	9,54	9,81	10,27	10,78	13,11
$\delta_R pK$	2,20	2,24	2,34	2,32	2,04

Pour le paranitrophénol, les valeurs de pK obtenues ici ne sont pas trop différentes de celles extrapolées à partir des résultats de de Ligny, Loriaux et Ruyter (5) ou de Gaboriaud (6) correspondant à des mélanges de teneurs différentes en méthanol.

La concentration en *trans*-hydroxy-4 nitro-4′ stilbène des solutions saturées à 25°C dans les mélanges eau-méthanol a ensuite été mesurée par

dosage spectrophotométrique après addition de base. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Solubilité de l'hydroxy-4 nitro-4' stilbène dans les mélanges eau-méthanol à 25°C (en moles.l^{-1}).

% poids MeOH....	0.	20.	40.	60.	80.	100.
Solubilité.......	$2{,}8.10^{-6}$	$2{,}04.10^{-5}$	$2{,}11.10^{-4}$	$2{,}71.10^{-3}$	$1{,}58.10^{-2}$	$2{,}99.10^{-2}$

Ces résultats, compte tenu des mesures de solubilité du paranitrophénol effectuées par Gaboriaud ([6]) hors du domaine de démixtion et des valeurs du facteur de transfert de l'ion H^+ :

$$g_t(H_+) = \frac{\delta \mu^0_{H^+}}{2{,}303\,RT}$$

données par de Ligny ([3]) conduisent aux facteurs de transfert des molécules de phénols et de leurs anions entre l'eau et le mélange considéré, facteurs groupés dans le tableau III.

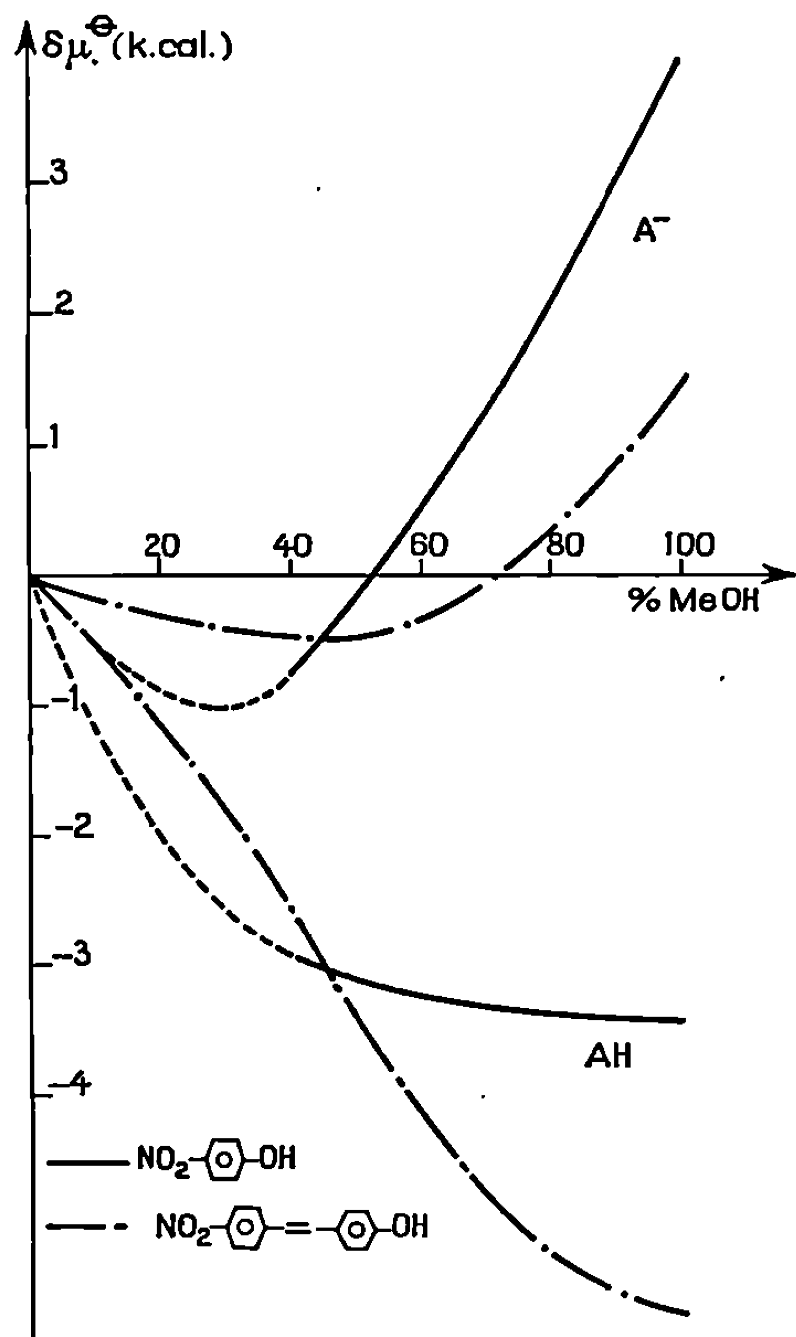
TABLEAU III.

Facteurs de transfert de quelques ions et molécules dans les solvants eau-méthanol.

% poids MeOH.....	20.	40.	60.	80.	100.
Paranitrophénol :					
— Acide................	–	—2,16	—2,36	—2,44	—2,50
— Anion................	–	—0,58	0,46	1,54	2,87
Hydroxy-4 nitro-4' stilbène :					
— Acide................	—0,88	—1,90	—3,04	—3,82	—4,13
— Anion................	—0,25	—0,32	—0,12	0,24	1,04

Sur la figure on a tracé les variations des potentiels chimiques normaux correspondants en fonction de la teneur en méthanol. Les hypothèses avancées par Veschambre ([4]) peuvent être réexaminées à la lumière de ces résultats. L'application des relations linéaires d'enthalpie libre aux hydroxystilbènes substitués avait conduit à attribuer au substituant nitro une constante de Hammet de 1,57 (contre 1,27 dans le cas du paranitrophénol et 0,78, en l'absence de conjugaison entre le substituant et le groupe fonctionnel) et donc à postuler des effets de conjugaison beaucoup plus importants dans l'anion hydroxystilbène que dans le phénate. Cela est en accord avec la variation de solvatation des anions avec le milieu, notée ici. La charge étant plus fortement délocalisée dans l'anion hydroxystilbène que dans le phénate, le premier de ces anions doit être plus fortement polarisable et les interactions liées aux forces de dispersion doivent être plus énergiques en solvant anhydre. La solvatation relative du premier

est effectivement plus forte que celle du second dans le méthanol. La contribution des forces électrostatiques à l'enthalpie libre de solvatation varie en sens inverse; la solvatation du stilbène devrait décroître plus rapidement que celle du phénate avec la teneur en méthanol. La combinaison de ces deux effets, effet de dispersion prépondérant en milieu organique et effet électrostatique prépondérant en milieu aqueux, peut justifier la



Variation des potentiels chimiques normaux du paranitrophénol et du *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène avec la teneur en méthanol.

forme des courbes obtenues. Elles présentent un minimum correspondant au maximum de solvatation des espèces considérées. On notera, d'autre part, l'inversion des solvatations relatives des deux phénates au-delà de 50 % en poids de méthanol.

La solvatation des molécules croît rapidement pour les deux phénols lors du passage de l'eau au méthanol. Là encore une délocalisation des charges plus importantes, donc une polarisabilité plus grande de l'hydroxystilbène que du phénol avait été postulée. La solvatation plus importante du premier dans le méthanol constatée ici est en accord avec cette hypothèse.

La différence δ_R pK entre les pK des deux phénols ne semble varier que faiblement avec le milieu solvant. Son évolution avec la teneur en méthanol traduit l'évolution de la somme algébrique des enthalpies libres de solvatation des deux phénols et de leurs anions. Bien qu'il soit difficile d'en faire une analyse précise, on notera que l'apparente invariance avec le milieu n'est que le fait de la compensation de nombreux effets.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) J. Juillard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1894.
(2) R. Thuaire et J. Juillard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 561.
(3) M. Alfenaar et C. L. de Ligny, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86, 1967, p. 929.
(4) H. Veschambre, G. Dauphin et A. Kergomard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2846,
(5) C. L. de Ligny, H. Loriaux et A. Ruyter, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 80, 1961, p. 725.
(6) R. Gaboriaud, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 201.

*(Faculté des Sciences, Chimie générale.
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermond-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique de l'adsorption d'oxygène sur les oxydes de molybdène et de cérium supportés.* Note (*) de MM. **Michel Dufaux**, **Michel Che** et **Claude Naccache**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les molécules à forte affinité électronique s'adsorbent sur les semi-conducteurs de type *n* en piégeant un électron de la bande de conduction et donnent ainsi des ions radicalaires chargés négativement. La R. P. E. a pu mettre en évidence, en particulier, l'existence d'ions O_2^- et O^- sur des oxydes non stoœhiométriques tels que ZnO ([1]), TiO_2 [([2]), ([3]), ([4])] et SnO_2 [([5]), ([6])]. Cependant, il est fréquemment nécessaire en catalyse de disperser la phase active sur un support considéré comme inerte. Des effets spécifiques au support sont souvent observés. En particulier il a été montré que l'ion métallique supporté est difficile à réduire ([7]). L'objet de la présente Note est d'étudier, par R. P. E., la réduction des oxydes de molybdène et de cérium déposés sur silice ou alumines (γ ou η) ainsi que l'adsorption consécutive d'oxygène.

Les supports sont imprégnés par des solutions de concentration connue de molybdate d'ammonium ou de nitrate céreux, séchés à 120°C et calcinés sous courant d'oxygène à 500°C. Nous avons également préparé des oxydes de molybdène et de cérium par décomposition à 500°C de molybdate d'ammonium et de nitrate céreux; leurs surfaces spécifiques sont respectivement égales à 105 et 1 m^2/g. Les spectres R. P. E. sont enregistrés à l'aide d'un appareil « Varian » V 4502.

Les solides MoO_3, MoO_3/SiO_2 et $MoO_3/Al_2O_3\eta$ traités à 600°C sous un vide de 10^{-6} torr présentent, à température ambiante, un signal R. P. E. dont les caractéristiques varient assez peu d'un échantillon à l'autre. Pour l'alumine η contenant 5,4 % de molybdène on mesure : $g_{\parallel} = 1,912$; $g_{\perp} = 1,955$ et $\Delta H = 72$ Gs. Ce signal a été attribué à la présence d'ions Mo^{5+} ([8]). Si le support est l'alumine η, nous constatons que le nombre d'ions Mo^{5+} formés au cours de la réduction augmente avec la concentration en molybdène. Dans le cas de l'alumine γ, les ions Mo^{5+} ne sont décelés que pour des concentrations en molybdène supérieures à 10 %. L'alumine η est donc plus favorable que l'alumine γ à la formation d'ions Mo^{5+}. Certains auteurs ont également constaté qu'il se forme plus facilement des ions Mo^{5+} avec $Al_2O_3\gamma$ qu'avec $Al_2O_3\alpha$ ([9]). L'oxyde cérique calciné à 600°C sous un vide de 10^{-6} torr, conduit à un signal dont la valeur moyenne du facteur g est égale à 1,963, et qui est dû vraisemblablement aux ions Ce^{3+} formés au cours de la réduction. Traités dans les mêmes conditions les échantillons de CeO_2 supporté présentent un signal R. P. E. attribué également aux ions Ce^{3+}. A l'exception des échantillons $MoO_3/Al_2O_3\gamma$

contenant moins de 10 % de molybdène, l'adsorption d'oxygène à 83°K sous une pression de 10^{-2} torr sur tous les échantillons réduits donne naissance à un signal anisotrope dont les valeurs du facteur g sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU.

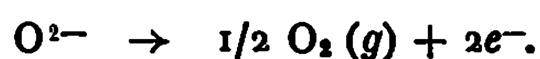
Solides.	g_{zz}.	g_{yy}.	g_{xx}.
MoO_3, $Al_2O_3\gamma$ + 5,5 ou 9 % Mo		Pas de signal	
$Al_2O_3\gamma$ + 12 % Mo	2,0155	2,0102	2,0048
$Al_2O_3\eta$ + 5,4 ou 16,8 % Mo	2,0155	2,0102	2,0048
SiO_2 + 1 ou 5,5 % Mo	2,0173	2,0098	2,0044
CeO_2	2,0185	2,0124	2,0104
$Al_2O_3\gamma$ + 0,5 ou 5 % Ce	2,0246	2,0189	2,0111
SiO_2 + 0,5 ou 5 % Ce	2,0266	2,0178	2,0109

La présence de trois composantes principales du facteur g suggère que l'ion paramagnétique se trouve dans une symétrie orthorhombique. Des signaux semblables ont été observés par adsorption d'oxygène sur différents oxydes et attribués à l'ion O_2^- [(1) à (6)]. Känzig et Cohen (10) ont calculé théoriquement les expressions du facteur g de l'ion O_2^- situé dans une symétrie orthorhombique. Ces expressions tiennent compte de la levée de dégénérescence Δ des orbitales $2p\pi^*$ de l'oxygène sous l'action du champ cristallin. En première approximation on a $g_{zz} = g_e + 2(\lambda/\Delta)$, λ étant la constante de couplage spin-orbite égale pour la molécule d'oxygène à 0,014 eV. Les valeurs expérimentales de g_{zz} mesurées dans le cas des oxydes de molybdène et de cérium supportés nous permettent de calculer Δ, $\Delta = 1{,}87$ eV pour MoO_3 supporté et $\Delta \# 1{,}20$ eV pour CeO_2 supporté. Ces valeurs comparées à celles obtenues pour O_2^- sur zéolithes (11) NaY ($\Delta = 0{,}24$ eV) et BaY ($\Delta = 0{,}51$ eV) et sur silices-alumines irradiées ($\Delta = 1{,}27$ eV) (12) confirment l'hypothèse de Kasaï (11) : la levée de dégénérescence des orbitales $2p\pi^*$ est proportionnelle à la charge du cation.

La formation des ions O_2^- sur les échantillons MoO_3/SiO_2 réduits s'accompagne de la disparition du signal attribué aux ions Mo^{5+}. Par contre, dans les mêmes conditions, avec les échantillons MoO_3/Al_2O_3, le signal des ions Mo^{5+} formés par la réduction diminue d'intensité sans cependant disparaître.

Les alumines de transition ont une structure proche de celle des spinelles et sont constituées par un empilement cubique compact d'atomes d'oxygène. Les atomes d'aluminium occupent une partie des sites octaédriques et tétraédriques formés par les ions O^{2-}. Après l'imprégnation de l'alumine par le sel de molybdène, des ions Mo^{6+} occuperaient des sites octaédriques ouverts (13). De plus, une partie du molybdène se trouverait, comme dans le cas de la silice, dispersée à la surface du support sous forme de MoO_3 (13).

Le départ d'oxygène du réseau de MoO_3 engendre lors de la réduction des lacunes d'oxygène chargées deux fois négativement suivant le schéma



$$O^{2-} \rightarrow 1/2\ O_2(g) + 2e^-.$$

Les électrons de la lacune peuvent conduire à deux types d'ions Mo^{5+}, l'un dans MoO_3 en position réticulaire situé près d'une lacune d'oxygène, l'autre dans le réseau de l'alumine sans lacune d'oxygène voisine, suivant la réaction $Mo^{6+} + e^- \rightarrow Mo^{5+}$.

La lacune d'oxygène est un centre accepteur, car elle possède une charge effective + 2. L'adsorption d'oxygène sur une lacune proche d'un donneur d'électron, l'ion Mo^{5+}, produit un transfert total de l'électron $4d^1$ sur la molécule d'oxygène. Le molybdène est alors oxydé à la valence + 6. Par contre, dans le cas d'un ion Mo^{5+} situé dans un site octaédrique ouvert de l'alumine sans lacune d'oxygène voisine, ce transfert d'électron est seulement partiel, conduisant à une polarisation de la moléucle adsorbée sans oxydation des ions Mo^{5+}.

La formation d'ions O_2^- sur zéolithes n'est possible que sous rayonnement ([11]), ce qui confirme que l'ionisation du centre donneur d'électron par la molécule d'oxygène nécessite une énergie supplémentaire. Celle-ci, de nature électrostatique, est fournie dans le cas de MoO_3 réduit par la présence de lacunes d'oxygène de charge effective + 2.

Conclusion. — Les ions radicalaires O_2^-, décelés par R. P. E., se forment en particulier à la surface des oxydes qu'il est possible de réduire par chauffage sous vide. Nous avons relié ces ions formés par adsorption d'oxygène sur les solides MoO_3/SiO_2, CeO_2/SiO_2 et $CeO_2/Al_2O_3\gamma$ à la présence d'oxyde de cérium ou de molybdène libre dispersé sur le support. Par contre, dans le cas des solides MoO_3/Al_2O_3 (γ ou η), il se forme deux types d'ions Mo^{5+}, soit dans le réseau de MoO_3 près d'une lacune d'oxygène, soit dans le réseau de l'alumine. Seule l'adsorption d'oxygène sur le premier type de site engendre des ions O_2^-.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) E. V. Baranov, V. E. Kholmogorov et A. N. Terenin, *Dokl. Akad. Nauk*, 146, 1962, p. 125.
(2) A. I. Maschenko, G. B. Pariisky et V. B. Kazansky, *Kin. i Kat.*, 8, 1967, p. 853.
(3) R. D. Iyengar, M. Codell, J. S. Karra et J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5055.
(4) M. Che, C. Naccache et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1301.
(5) J. H. C. Van Hooff et J. F. Van Helden, *J. Catalysis*, 7, 1967, p. 199.
(6) M. Che, C. Naccache et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4791.
(7) P. Sondac, Do Quang Kim et F. Marion, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4704.
(8) G. K. Boreskov, V. A. Dzisko, V. M. Emel'yanova, Yu. I. Pecherskaya et V. B. Kazansky, *Dokl. Akad. Nauk*, 150, 1963, p. 829.
(9) J. Masson, B. Delmon et J. Nechtschein, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1257.
(10) W. Känzig et M. H. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 509.
(11) P. H. Kasaï, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3322.
(12) J. Védrine, G. Dalmai et B. Imelik, *Ampère XV*, North Holland, Amsterdam, 1969, p. 304.
(13) M. Dufaux, M. Che et C. Naccache, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Institut de Recherches*
sur la Catalyse, C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône*.)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Initialisation et conservation de la masse dans la détermination automatique de l'équilibre thermodynamique des systèmes chimiques.* Note (*) de M. **Pierre Sutre**, présentée par M. Maurice Letort.

Le calcul automatique des équilibres chimiques complexes se traite facilement grâce aux ordinateurs. L'une des difficultés essentielles du problème reste la vérification des contraintes massiques lors de l'initialisation. La présente Note a pour but d'exposer un algorithme qui résout ce problème.

Introduction. Bref rappel théorique. — Un nouvel algorithme permettant de déterminer automatiquement la composition à l'équilibre thermodynamique des systèmes chimiques soumis à des transformations isothermes et isobares a été récemment décrit [3]. Ce nouveau procédé de calcul reprend une méthode antérieure [1] en l'améliorant en ce qui concerne la stabilité, la convergence, la facilité d'emploi.

La méthode utilisée consiste à minimiser l'enthalpie libre G du mélange en appliquant une méthode de plus grande pente avec comme fonction objet la fonction de Lagrange obtenue à partir du développement au second ordre de G/RT et des contraintes représentant les bilans de matière.

Nous rappelons que la méthode est itérative c'est-à-dire qu'à la $k^{\text{ième}}$ itération les variables recherchées ont pour valeurs initiales $n_i^{(k)}$ et pour valeurs finales $n_i^{(k+1)}$, n_i représentant le nombre de moles du $i^{\text{ième}}$ constituant du système chimique. Le problème consiste à calculer la suite (n_i) qui minimise G/RT. Cette suite représente la composition du système à l'équilibre thermodynamique.

On trouvera un résumé de la méthode théorique *dans une Note* [2] *dont nous conservons les notations.* Le but recherché ici est d'exposer les difficultés apparaissant lors de l'initialisation et de la vérification des bilans de matière et de montrer les nouvelles solutions qui sont apportées à ces problèmes.

Conservation de la masse. — Pour chaque élément intervenant dans la composition du système chimique la conservation de la masse se traduit par une relation de contrainte. L'ensemble de ces relations donne le système suivant :

$$(1) \qquad \sum_{i=1} a_{il} n_i = B_l \qquad (l = 1, \ldots, P).$$

Partant d'une suite $n_i^{(k)}$ satisfaisant ces relations (1) nous obtenons, après résolution d'un système de P + 1 équations linéaires à P + 1 inconnues, une suite $n_i^{(k+1)}$ de valeurs améliorées [résolution du système (2), *cf.* [2]]. Cependant à cause des erreurs de chute des calculs traités sur ordinateur et de l'approximation au deuxième ordre de $G^{(k)}/RT$, les $n_i^{(k+1)}$ ne satisfont pas rigoureusement les bilans de matière (1) et la procédure

étant itérative le calcul ne peut être poursuivi ainsi sans risque de divergence. On peut remédier à cette difficulté des deux façons suivantes :

— *Première méthode.* — Elle consiste en une procédure de réajustement des $n_i^{(k+1)}$. N-P valeurs $n_i^{(k+1)}$ demeurent inchangées et les P espèces chimiques prépondérantes dans le bilan de chacun des éléments sont réajustées par la résolution d'un système de P équations linéaires à P inconnues [(2), (3)].

— *Deuxième méthode.* — Il s'agit d'une variante de la méthode proposée par Levine (4). On suppose que la suite $n_i^{(k)}$ ne satisfait pas rigoureusement les bilans de matière (1) et à chaque itération, on calcule directement des $n_i^{(k+1)}$ par l'intermédiaire du système (2') de P + 1 équations linéaires à P + 1 inconnues obtenu en ajoutant aux seconds membres des P premières équations du système (2) (2) les termes $B_l - B_l^{(k)}$ avec

$$B_l^{(k)} = \sum_{i=1}^{N} a_{li} n_i^{(k)} \qquad (l = 1, \ldots, P),$$

ce qui donne (2') :

$$(2') \quad \left\{ \begin{array}{l} r_{l1}\pi_1 + \ldots + r_{lP}\pi_P + B_l^{(k)} \left(-1 + \dfrac{\sum_i n_i^{(k+1)}}{\sum_i n_i^{(k)}} \right) = \sum_{i=1}^{N} a_{li} \dfrac{G_i^{(k)}}{RT} + (B_l - B_l^{(k)}) \\ \qquad (l = 1, \ldots, P) \\ B_1^{(k)}\pi_1 + \ldots + B_P^{(k)}\pi_P = \dfrac{G^{(k)}}{RT}. \end{array} \right.$$

Le Mémoire de Levine (4) ne précise pas le critère de convergence (test de sortie), or ce point est très important car par cette méthode la décroissance de G peut ne pas être monotone et, si l'on arrête les itérations dès la rencontre d'un minimum de G, le calcul risque de s'arrêter en un minimum local.

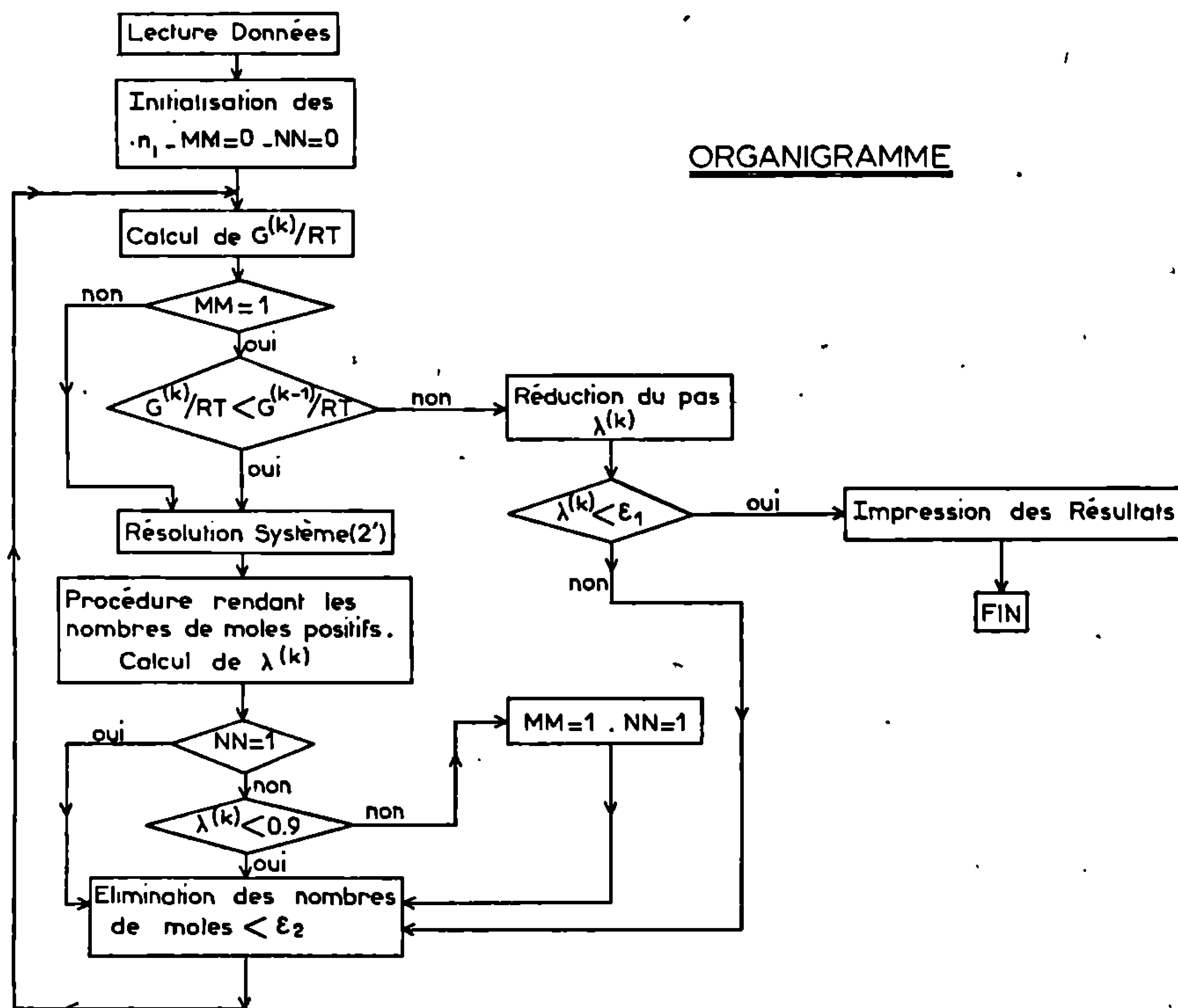
Pour assurer la convergence de cette méthode, nous avons vérifié qu'il était nécessaire et suffisant de prévoir des itérations « forcées » tant qu'on est loin du minimum absolu de G; *pour cela il suffit de ne passer par le test de sortie que lorsque le pas* $\lambda^{(k)}$ *a pris la valeur* 0,9 [ce qui assure la non négativité des $n_i^{(k+1)}$, *cf.* (3)].

INITIALISATION. — Soit m_j le nombre de moles du $j^{\text{ième}}$ constituant initial ($j = 1, \ldots, M$). Avant d'effectuer la première boucle d'itération, nous initialisons les $n_i^{(1)}$ de la manière suivante (3) :

$$n_i^{(1)} = m_j \qquad (j = i = 1, \ldots, M),$$
$$n_i^{(1)} = \mu > 0 \qquad (i = M + 1, \ldots, N) \qquad \text{avec} \quad \mu \ll \inf_{j=1,M} m_j.$$

Les bilans de matière sont alors légèrement faussés et nous allons examiner les conséquences de ce fait suivant la méthode de résolution utilisée.

— *Première méthode.* Avant de commencer la première itération, il est nécessaire de réajuster les nombres de moles ainsi obtenus suivant la procédure résumée ci-dessus et décrite en détail dans ([3]). Dans la plupart des exemples traités, les nombres de moles ainsi réajustés sont tous positifs mais il arrive parfois que certains nombres de moles obtenus après réajustement soient négatifs. (Il a été démontré mathématiquement ([5]) que ceci pouvait uniquement arriver lorsque $P > M$).



— *Deuxième méthode.* L'utilisation de la seconde méthode ne soulève pas ce genre de difficultés puisque les bilans de matière varient d'une itération à l'autre et que la convergence assure automatiquement l'ajustement de ces bilans.

Comparaison des deux méthodes. — Les deux méthodes ont été essayées sur les mêmes exemples, *les valeurs assignées à* μ *étant* 0,001 *dans la première méthode et* 0,000001 *dans la deuxième méthode.* (La valeur plus faible de μ utilisée dans la deuxième méthode est nécessaire pour assurer la convergence dans tous les cas. En effet, les erreurs introduites dans les bilans de matière doivent être alors les plus petites possibles.) Les valeurs obtenues pour les variables n_i sont comparables : trois chiffres significatifs sont identiques pour chaque variable pour des calculs effectués sur « I. B. M. » 1130 en *extended precision* (40 bits pour une variable réelle). Cette précision de trois chiffres est compatible avec la limite de précision pour de tels calculs que nous avons déjà indiquée ([3]).

La deuxième méthode présente deux avantages :

— elle est plus rapide car elle ne nécessite pas la résolution d'un système de P équations linéaires à P inconnues à chaque itération (intervenant dans la procédure de réajustement de la première méthode);

— l'initialisation indiquée est générale et assure la convergence dans tous les cas étudiés ([3]). En particulier, nous avons fait varier le nombre total de moles des constituants initiaux dans un rapport de 10^8 sans changer la valeur de μ; cela n'a aucun effet sur la convergence.

Le nouvel algorithme est décrit dans l'organigramme ci-joint. Un programme Fortran IV a été essayé sur les différents exemples de la littérature avec succès.

M. l'Ingénieur de l'Armement J. Kerbrat du Service technique des Constructions navales et M. J. P. Malengé, Chargé de Recherches ont collaboré à ce travail.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) W. B. White, S. M. Johnson et G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.*, 28, n° 5, 1958, p. 751.

(2) P. Sutre et J. P. Malengé, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 196.

(3) P. Sutre et J. P. Malengé, *J. Chim. Phys.*, 66, n° 2, février 1969, p. 285.

(4) H. B. Levine, *J. Chem. Phys.*, 36, n° 11, 1962, p. 3049.

(5) J. Kerbrat, Communication personnelle.

(Centre de Cinétique physique et Chimique du C. N. R. S., et Département de Génie chimique E. N. S. I. C., route de Vandœuvre, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Considérations théoriques relatives aux cinétiques d'adsorption répondant à la forme d'Elovich.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Guy Bronoël** et **Denis Doniat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des phénomènes d'adsorption est généralement effectuée à partir de l'analyse de la forme des courbes isothermes, c'est-à-dire des courbes représentant, à l'état stationnaire, la variation du recouvrement θ de l'électrode en fonction de la concentration en espèces dans le milieu considéré. Cette méthode est peu appropriée lorsque les pressions partielles sont très faibles puisque alors toutes les courbes isothermes sont pratiquement linéaires.

En revanche, l'analyse des courbes représentant la variation du recouvrement en fonction de la durée d'adsorption permet, même pour de faibles pressions partielles, de mettre plus facilement en évidence les mécanismes d'adsorption impliqués. Ceci parce que la courbe analysée présente toujours une courbure bien marquée qui permet l'identification à des fonctions cinétiques théoriques.

En catalyse hétérogène, on constate très souvent que la cinétique d'adsorption obéit à une loi de la forme

$$\frac{d\theta}{dt} = V_0 \exp(-a\theta), \qquad (1)$$

où $d\theta/dt$ est la vitesse de recouvrement et V_0 la vitesse initiale d'adsorption (pour $\theta = 0$).

La plupart des auteurs expliquent l'obtention d'une telle relation, dite d'Elovich ([1]), par une variation linéaire de l'énergie d'activation d'adsorption avec le recouvrement. Plusieurs hypothèses ont été faites quant à l'origine de cette variation de l'énergie d'activation. Ainsi, il a été proposé des schémas impliquant une hétérogénéité des sites actifs sans interaction entre les molécules adsorbées ([2]) ou une homogénéité des sites avec interaction entre les molécules de l'adsorbat ([3]).

Dans ce dernier cas, le paramètre a de l'équation (1) est assimilé à un coefficient d'interaction. Plus récemment ([4]) on a proposé un schéma qui implique la création de chaines énergétiques à la surface du solide.

De telles considérations ont également été adoptées pour rendre compte de l'adsorption en milieu électrolytique et ont conduit à diverses expressions isothermes [([5]), ([6])]. Cependant, dans certains cas, bien que la cinétique observée soit de la forme d'Elovich, il est peu vraisemblable d'envisager une hétérogénéité marquée des sites ou des interactions dans l'absorbat. Aussi nous a-t-il paru judicieux d'examiner si d'autres raisonnements n'impliquant pas de relation entre l'énergie d'activation d'adsorption et

le recouvrement peuvent conduire à l'obtention de fonctions de la même forme.

Considérons tout d'abord le cas de l'adsorption non dissociative d'une espèce sur une surface homogène telle que la surface réactionnelle soit égale à la surface apparente.

L'équation générale de la cinétique d'adsorption est de la forme

$$(2) \qquad \frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} C(1-\theta) \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) - \frac{kT}{h}\theta \exp\left(-\frac{W'}{RT}\right),$$

k, T, R, et h ont leurs significations habituelles; C est la pression partielle de l'espèce active; W et W′ sont les énergies d'activation d'adsorption et de désorption.

Pour les recouvrements faibles, il est possible de négliger le terme de désorption $(kT/h)\theta \exp[-(W'/RT)]$. On a alors

$$(3) \qquad \frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} C(1-\theta) \exp\left(-\frac{W}{RT}\right).$$

Le terme $(1-\theta)$, pour $\theta \ll 1$, peut être identifié au début du développement en série de $(\exp -\theta)$, ce qui signifie que l'équation (3) est équivalente, dans ces conditions, à

$$(4) \qquad \frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} C \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp(-\theta).$$

On voit par conséquent que, dans ce cas, la cinétique observée peut être décrite par une loi de forme analogue à (1), le terme a étant alors égal à 1.

Lorsque, pour une réaction du même type, la surface réactionnelle se compose de deux fractions X_0 et Y_0 caractérisées par des sites ayant des énergies d'activation d'adsorption différentes W_1 et W_2, on peut écrire pour X_0 et Y_0 des expressions analogues à (3). En posant

$$\theta_x + \theta_y = \theta \qquad \text{et} \qquad \frac{d\theta_x}{dt} + \frac{d\theta_y}{dt} = \frac{d\theta}{dt},$$

on peut obtenir, compte tenu d'un développement en série limité, une fonction $d\theta/dt = f(t)$ de la forme

$$(5) \qquad \frac{d\theta}{dt} = mX_0 + nY_0 - t(X_0 m^2 + Y_0 n^2),$$

avec

$$m = \frac{kT}{h} C \exp\left(-\frac{W_1}{RT}\right) \qquad \text{et} \qquad n = \frac{kT}{h} C \exp\left(-\frac{W_2}{RT}\right).$$

Or, l'expression (1) exprimée sous la forme $d\theta/dt = f(t)$, conduit, avec les mêmes approximations à

$$(6) \qquad \frac{d\theta}{dt} = V_0 - V_0^2 at.$$

L'expression (5) est donc identifiable à (6) où le terme a est égal à

$$a = \frac{X_0 m^2 + Y_0 n^2}{(X_0 m + Y_0 n)^2}.$$

Un traitement analogue effectué pour une surface décomposable en n fractions conduit également, pour $d\theta/dt = f(t)$, à une expression identifiable à (6).

Il est aisé de montrer que lorsque $(W_2 - W_1) < 50$ cal, a tend vers 1. Le comportement du système étant alors sensiblement le même que dans le cas d'une surface homogène. En revanche, lorsque $(W_2 - W_1) > 200$ cal, la surface Y_0 peut être considérée comme inactive et, dans ce cas, a est égal à $1/X_0$ c'est-à-dire au rapport de la surface apparente à la surface active.

Considérons maintenant le cas d'une adsorption dissociative se produisant sur une surface dont la fraction active est X_0. La cinétique de la réaction $AB + sM \rightarrow AM_{s'} + BM_{(s-s')}$ où s est le nombre de sites occupés après adsorption d'une molécule AB, peut s'écrire en négligeant la désorption

(7) $$\frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} CX_0 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)\left[1 + \frac{\theta}{X_0}\right]^S$$

ou encore, lorsque $\theta/X_0 \ll 1$:

(8) $$\frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} CX_0 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\left(-\frac{S}{X_0}\theta\right).$$

Cette expression est identifiable à (1) avec $a = S/X_0$.

En définitive, il vient d'être démontré que de nombreuses réactions d'adsorption ont une cinétique semblable à celle d'Elovich sans pour autant que des phénomènes de variation de l'énergie d'activation d'adsorption soient impliqués.

Il est donc indispensable pour évaluer les termes d'interaction intermoléculaires pouvant éventuellement exister, de tenir compte des paramètres de dissociation et des facteurs de surface.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) S. Ju. Elovich et G. Zhabrova, *Zh. Fiz. Khim.*, 13, 1939, p. 1716 et 1775.
(2) J. Zeldowitz, *Acta Physicochem.*, 1, 1935, p. 961.
(3) M. Boudart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3556.
(4) G. D. Sakharov, *Dokl. Ak. Nauk S. S. S. R.*, 180, 1968, p. 154.
(5) A. N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, 116, 1925, p. 466.
(6) B. B. Damaskin, *Elektrokhim.*, 1, 1965, p. 63.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxydation électrochimique de la tribromo-2.4.6 aniline dans l'acétonitrile : résultats et discussion de la nature de l'étape primaire de la réaction.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis**, **Jean-Paul Coquand** et **Jean Rigaudy**, transmise par M. Louis Néel.

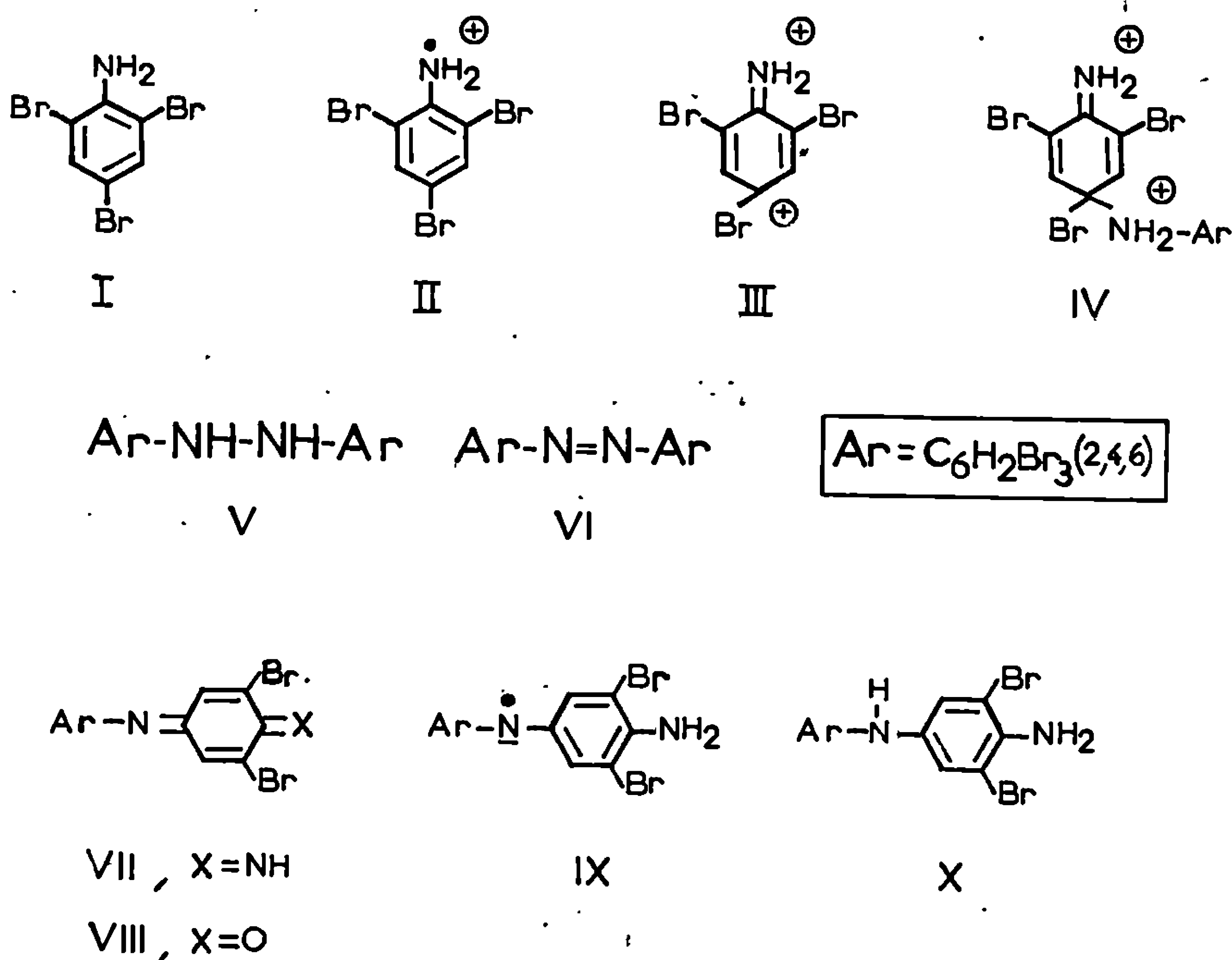
L'oxydation de la tribromo-2.4.6 aniline (I) dans l'acétonitrile sur électrode de platine dans des conditions variées conduit à la quinone-diimine (VII) et à l'azoïque (VI) en diverses proportions. La nature de l'étape initiale de l'oxydation anodique est discutée et celle d'un système oxydoréducteur apparaissant à un potentiel inférieur à celui qu'exige l'oxydation de l'amine (I) est précisée.

L'oxydation électrochimique des amines aromatiques primaires est une réaction complexe dont les résultats dépendent de façon considérable des substituants présents sur le noyau et des conditions expérimentales. C'est ainsi que l'oxydation de l'aniline en milieu aqueux conduit, selon le pH, à des oligomères ([1]) ou à un mélange de N-phényl *p*-quinone-diimine et de biphénoquinone-diimine, forme oxydée de la benzidine ([2]). Les phénomènes sont également compliqués dans les milieux organiques : l'oxydation de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline dans l'acétonitrile ne fournit des composés définis que si l'évolution du produit primaire de la réaction d'électrode est orientée par la présence d'un nucléophile tel que l'eau ([3]).

En réalité, la nature de cette espèce primaire qui provient d'un premier transfert électronique est le plus souvent inconnue. Comme le soulignent Bacon et Adams ([2]), cette espèce peut être, selon les cas, un radical cation résultant d'un transfert monoélectronique ou bien un dication issu de la perte de deux électrons. A notre connaissance, certaines preuves expérimentales en faveur de l'intervention d'un radical cation n'ont pu être apportées que dans les cas de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline ([3]) et de l'amino-9 phényl-10 anthracène ([4]) qui sont deux amines à réactivité nucléophile atténuée présentant un certain encombrement stérique au voisinage de leur groupe amino. Dans tous les autres exemples étudiés à ce jour, la nature exacte de l'espèce primaire reste hypothétique.

Il nous a semblé intéressant d'étudier le nouvel exemple d'amine encombrée et peu nucléophile que constitue la tribromo-2.4.6 aniline (I). En effet, alors que l'oxydation de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline mettait en jeu, au cours des réactions chimiques qui font suite au premier transfert électronique, le départ d'un *cation* tertiobutyle ([3]), on pouvait s'attendre à observer, cette fois-ci, le départ éventuel d'un *anion*, à savoir l'ion bromure.

L'amine (I) fournit, dans l'acétonitrile sur électrode tournante à disque de platine poli, une courbe voltampérométrique présentant deux vagues ($E_{1/2}$ = 1,08 et 1,76 V par rapport à Ag/Ag^+ 10^{-2} M) qui ne possèdent pas les caractéristiques des phénomènes électrochimiques rapides contrôlés par la seule diffusion de la substance électroactive et dont l'interprétation est délicate ([5]).



Le tableau réunit les résultats obtenus au cours d'oxydations effectuées à 1,20 V sur des solutions 1 à 2.10^{-2} M de l'amine. On note que les composés isolés, à côté de résines incristallisables, sont l'hexabromo-2.4.6.2'.4'.6' azobenzène (VI), F_{inst} 218-220°C ([6]) et la N-(tribromo-2.4.6 phényl) dibromo-3.5 *p*-benzoquinone-diimine (VII), F_{inst} 172°C ([7]) ou son produit d'hydrolyse (VIII), F_{inst} 175°C ([8]). En outre, du brome, caractérisé dans tous les cas dans le gaz inerte balayant la cellule d'électrolyse, résulte vraisemblablement de l'oxydation des ions bromures, lesquels sont effectivement oxydables à 1,20 V dans l'acétonitrile.

TABLEAU

Les composés issus d'oxydations effectuées à 1,20 V *dans divers milieux* 10^{-1} M *en* $LiClO_4$.

Milieu.	(VII) + (VIII).	(VI).
CH_3CN, H_2O env. 10^{-3} M	60 % (*)	0 %
CH_3CN, H_2O 10^{-1} M	57 (**)	2
CH_3CN, MgO susp., H_2O env. 10^{-3} M	78 (***)	11
CH_3CN, MgO susp., H_2O 10^{-1} M	41 (***)	17
CH_3CN, lutidine-2.6, 3.10^{-2} M, H_2O env. 10^{-3} M	35 (***)	37

(*) Mélange (VII) + (VIII); (**) (VIII) seul; (***) (VII) seul.

A l'inverse de ce qui était observé dans les cas de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline et de l'amino-9 phényl-10 anthracène, aucun signal de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) mettant en évidence la formation transitoire d'un radical cation n'a pu être décelé, même au cours d'une électrolyse réalisée dans la cavité résonnante du spectromètre [9] avec un solvant aussi anhydre que possible.

Toutefois, l'obtention simultanée de l'azoïque (VI) et de la diimine (VII) lorsque l'oxydation est effectuée en présence de la base insoluble que constitue la magnésie semble être un argument en faveur de la formation initiale, à l'électrode, du radical cation II qui subirait, dans la solution, deux modes de dégradation concurrents. Il pourrait, d'une part, perdre un proton au contact de la magnésie en fournissant le radical neutre correspondant qui donnerait par couplage l'hydrazoïque (V) [10] susceptible, ainsi que nous l'avons vérifié, de s'oxyder à 1,20 V en azoïque (VI) [11]. L'ensemble de cette première possibilité constituerait donc un mécanisme ECE (transfert d'électron-réaction chimique-transfert d'électrons) du type



$$(1) \qquad ArNH_2 - e \rightleftharpoons ArNH_2^{\cdot +},$$



$$(2) \qquad ArNH_2^{\cdot +} \underset{}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} ArNH^{\cdot} \rightarrow ArNHNHAr \underset{-2H^+}{\overset{-2e}{\longrightarrow}} ArN=NAr.$$

Par ailleurs, un couplage direct du radical cation (II) ou, plus vraisemblablement, sa dismutation



$$(3) \qquad 2\,ArNH_2^{\cdot +} \rightleftharpoons ArNH_2 + ArNH_2^{++}$$

suivie d'une attaque nucléophile du cation (III) par l'aniline non encore oxydée conduirait au cation (IV), précurseur de la diimine (VII) (mécanisme EC).

En fait, une oxydation biélectronique du type



$$(4) \qquad ArNH_2 - 2e \rightleftharpoons ArNH_2^{++},$$

à laquelle ferait suite en solution l'équilibre (3), normalement très déplacé vers le côté droit en l'absence de magnésie, expliquerait également l'influence de cette dernière. En effet, à son contact, le radical cation se trouvant en faible concentration dans la solution pourrait disparaître au profit de l'azoïque grâce à la suite de réactions (2). Ce processus ECE complexe serait, lui aussi, concurrent de l'attaque nucléophile de l'amine sur l'espèce $ArNH_2^{++}$ qui vient d'être évoquée (mécanisme EC).

En résumé, en accord avec [2], il nous semble difficile de conclure quant à la nature du produit initial de l'oxydation anodique des amines aromatiques primaires en dehors des cas particuliers dans lesquels la voltampérométrie, la voltamétrie cyclique ou la R. P. E. nous ont explicitement indiqué cette nature [[3], [4]].

Comme cela était observé pour d'autres anilines substituées, en milieu aqueux ([2]), les enregistrements de voltamétrie cyclique permettent de détecter ici l'existence d'un couple oxydoréducteur réversible ($E_{p_a} = 0{,}62$ V, $E_{p_c} = 0{,}55$ V) apparaissant à des potentiels inférieurs à celui auquel débute l'oxydation de l'amine (I). Le pic cathodique correspond bien, comme en milieu aqueux, à la réduction d'une forme monoprotonée de la diimine (VII). En revanche, le pic anodique, visible seulement aux grandes vitesses de balayage, doit être attribué à l'oxydation d'un radical instable formé par la capture d'un seul électron et non pas à celle de l'amino-4 diarylamine (X), issue d'une réduction à deux électrons ([2]). Il s'agit vraisemblablement du radical (IX) dont l'étude est en cours à l'aide de la R. P. E.

(*) Séance du 16 juin 1969.

([1]) D. M. Mohilner, R. N. Adams et W. Argersinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3618.

([2]) J. Bacon et R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6596.

([3]) G. Cauquis, G. Fauvelot et J. Rigaudy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4928.

([4]) G. Gauquis, J. Badoz-Lambling et J.-P. Billon, *Bull. Soc., chim. Fr.*, 1965, p. 1433.

([5]) Les détails relatifs au présent travail seront publiés ultérieurement; *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).

([6]) E. Baer et A. L. Tosoni, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2857.

([7]) Composé nouveau dont la structure a été confirmée par son analyse centésimale, ses données spectrales et son hydrolyse ménagée en la quinone-imine (VIII).

([8]) A. E. Smith et K. J. P. Orton, *J. Chem. Soc.*, 91, 1907, p. 146.

([9]) *Voir* le détail de l'appareillage dans G. Cauquis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1618.

([10]) La synthèse de l'hydrazoïque (V) décrite par H. von Pechman et A. Nold (*Chem. Ber.*, 31, 1898, p. 564) et mise en doute par W. H. Hunter et C. Sly (*J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3348) a été reprise avec succès, la structure du composé obtenu étant contrôlée par les moyens habituels.

([11]) Un mécanisme de ce type a déjà été proposé pour expliquer l'obtention d'azoïques au cours de l'oxydation électrochimique de diverses anilines au sein de l'acétonitrile en présence de pyridine : S. Wawzonek et T. W. McIntyre, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 1025.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e* et *Laboratoire d'Electrochimie organique et analytique du Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble, Cedex* 85, 38-*Grenoble, Isère.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des contraintes normales à la direction de glissement sur la valeur du taux de consolidation de monocristaux déformés par traction.* Note (*) de MM. **François Leroy** et **Jean-Michel Duranseaud**, présentée par M. Georges Chaudron.

La valeur du taux de consolidation de monocristaux, déterminée à l'aide des courbes rationnelles de traction, dépend souvent de l'orientation de l'axe de traction par rapport au réseau du cristal. L'origine de ce comportement peut résider dans l'influence de la contrainte normale à la direction de glissement sur la valeur de la scission de glissement. Cette influence se traduit en effet par l'existence d'une « consolidation géométrique » associée à la rotation du réseau au cours de la déformation; sans signification physique, elle dépend fortement de l'orientation de l'axe de traction.

L'accroissement de la résistance au glissement (consolidation) que l'on observe lorsqu'un monocristal métallique est soumis à une déformation plastique est un phénomène complexe. Les mécanismes physiques sont, en particulier, très différents suivant que la déformation se produit par cisaillement sur un ou sur plusieurs systèmes de glissement. Dans ce qui suit, nous n'envisageons que la consolidation obtenue par glissement selon une même direction sur des plans tous parallèles entre eux.

Pour un allongement donné, on peut calculer la scission τ sur le plan de glissement et le glissement g défini par Schmid comme étant la valeur du déplacement relatif de deux plans de glissement espacés d'une distance unitaire. Un accroissement δg du glissement impose un accroissement $\delta\tau$ de la scission. Si la scission τ ne dépend que de g, on peut définir sans ambiguïté un taux de consolidation $\eta = d\tau/dg$.

Pour déterminer η, la plupart des auteurs construisent des courbes rationnelles de traction sur monocristaux, c'est-à-dire des courbes $\tau = \tau(g)$ relatives à cet essai. Ainsi en a-t-il été récemment pour des métaux cubiques centrés tels le fer (1), le niobium (2), le molybdène (3), le tantale (4).

Or, on constate que la valeur η_t de la pente des courbes rationnelles pour un glissement donné n'est pas constante lorsque l'axe de traction occupe des orientations diverses par rapport au réseau du cristal et l'on observe assez souvent que η_t varie d'autant plus que la loi de Schmid et Boas est moins bien vérifiée [(3) à (6)].

Ainsi la notion de taux de consolidation a-t-elle été utilisée sans qu'il ait toujours été bien confirmé que la scission ne dépend que de g.

Nous avons montré précédemment ([7]) que la contrainte normale σ_n au plan de glissement peut avoir une influence sur la scission critique. Si l'on désigne par τ' la scission normale à la direction de glissement, r le rapport σ_n/τ et r' le rapport τ'/τ, nous avons montré que, dans les exemples étudiés, r' peut être négligé en première approximation et l'on a

$$\tau_0 = \tau_0(r).$$

Par conséquent, on peut de même penser que la scission de glissement dépend non seulement de g mais encore des deux autres composantes de la contrainte appliquée. Nous admettrons qu'il est encore possible de négliger en première approximation l'influence de τ' en raison de sa faible

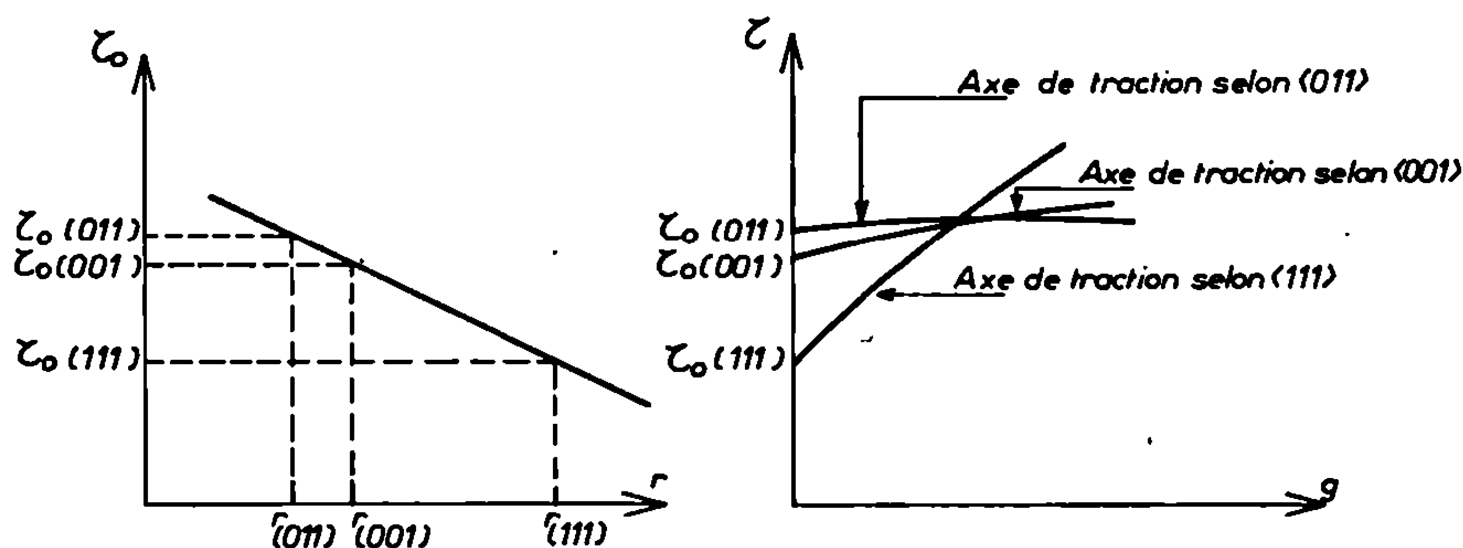


Fig. 1. — Cas d'une décroissance linéaire de la scission critique avec r. Aspect des courbes rationnelles pour les faibles valeurs de g.

intensité, quelle que soit l'orientation de l'axe de traction par rapport au réseau. Il vient ainsi

$$\tau = \tau(g, r),$$
$$\tau_0 = \tau(0, r) = \tau_0(r).$$

Par ailleurs, on peut montrer que si r_0 est la valeur initiale de r, on a

$$r = \frac{r_0}{1 + g r_0}.$$

Dans ces conditions, la pente des courbes rationnelles η_t (taux de consolidation mesuré par essai de traction) est égale à

$$\eta_t = \frac{d\tau}{dg} = \left(\frac{\partial\tau}{\partial g}\right)_r + \left(\frac{\partial\tau}{\partial r}\right)_g \frac{dr}{dg} = \eta_p + \eta_g.$$

Ainsi le taux de consolidation déterminé par essai de traction se présente comme la somme de deux termes : le terme η_p est le taux de la consolidation par mécanismes physiques qui interviendrait seul s'il n'y avait pas une inévitable rotation du réseau. En fait, lorsque la scission varie avec r, un taux de consolidation supplémentaire η_g, dû à la variation de la contrainte normale appliquée sur le plan de glissement par suite de la rotation du réseau vient inévitablement s'ajouter. Cette « consolidation géométrique » dépend beaucoup de l'orientation de l'axe de traction.

Ainsi, au début de la déformation plastique :

$$\left(\frac{dr}{dg}\right)_0 = -r_0^2,$$

$$(\eta_t)_0 = \eta_p - r_0^2 \frac{d\tau_0}{d\tau}.$$

Si l'on observe que, dans l'éventualité de glissements sur les seuls plans {011}, r_0 peut prendre toute valeur comprise entre $\sqrt{6}/4$ et $\sqrt{6}$, on voit que la valeur mesurée de η peut faire intervenir une grandeur

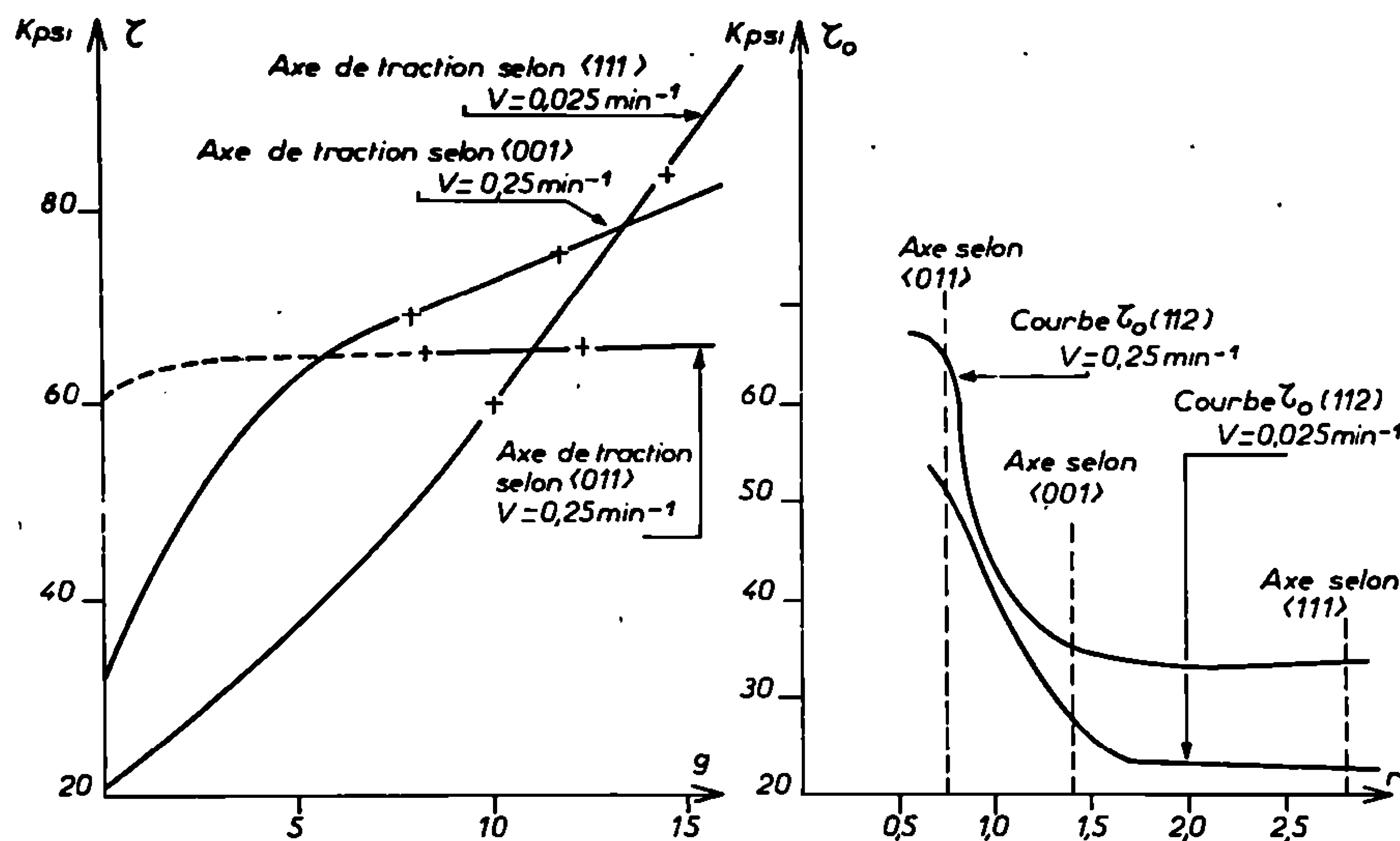


Fig. 2. — Courbes rationnelles tracées à partir d'essais de R. M. Rose et coll. Influence de l'orientation de l'axe de traction.

parasite plus ou moins importante selon l'orientation initiale de l'axe de traction.

A titre d'illustration, la figure 1 schématise l'aspect de courbes rationnelles pour trois orientations particulières de l'axe de traction lorsque la variation de τ_0 avec r correspond à la courbe de gauche et que le taux de consolidation est faible. Dans l'hypothèse où le glissement se produit seulement sur des plans (011), on observe que le taux η_g peut être soit négligeable si l'axe de traction est parallèle à une direction de type $\langle 011 \rangle$, r_0 atteignant sa valeur minimale $\sqrt{6}/4$, soit très appréciable si l'axe de traction est parallèle à une direction de type $\langle 111 \rangle$, r_0 atteignant sa valeur maximale $\sqrt{6}$: η_g est 16 fois plus important que dans le cas précédent.

La figure 2 représente trois courbes rationnelles construites à partir des essais de R. M. Rose et coll. ([6]). Les courbes $\tau_0(r)$ relatives au plan de glissement de type {112} ont été construites dans la partie droite de la

figure. Les variations de la scission critique avec r peuvent être utilement comparées aux variations du taux de consolidation selon l'orientation de l'axe de traction.

En définitive, il apparaît que le taux de consolidation de monocristaux déterminé à partir des courbes rationnelles de traction n'a pas nécessairement une signification physique immédiate et qu'il peut être nécessaire de faire intervenir les contraintes normales à la direction de glissement pour définir le taux de consolidation physique.

(*) Séance du 5 mai 1969.
(1) H. Bilger, *Phys. Stat. Sol.*, 18, 1966, p. 637.
(2) R. A. Foxall, M. S. Duesberry et P. B. Hirsch, *Canad. J. Phys.*, 45, 1967, p. 607.
(3) F. Guiu et P. L. Pratt, *Phys. Stat. Sol.*, 15, 1966, p. 539.
(4) T. E. Mitchell et W. A. Spitzig, *Acta Met.*, 18, 1965, p. 1169.
(5) A. S. Argon et S. R. Malloof, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 1449.
(6) R. M. Rose, D. P. Ferriss et J. Wulff, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 981.
(7) F. Leroy, J.-M. Duranseaud et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1582.

(*Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évolution structurale, au cours d'un revenu anisotherme, de l'alliage* Zr-Nb *à* 8 % *poids niobium.* Note (*) de M. **Patrick Van Effenterre**, Mlle **Violetta Llassotskaïa**, MM. **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les alliages zirconium-niobium à teneur relativement élevée en niobium subissent des transformations structurales complexes étudiées en particulier par Heheman [1] et Huet [2] en se basant sur des essais dilatométriques, radiocristallographiques, des examens micrographiques, des mesures de dureté. Cette Note montrera l'intérêt de l'analyse thermique différentielle qui révèle aisément les étapes successives de l'évolution structurale de ces alliages. A titre d'exemple, est étudié l'alliage à 8 % poids niobium, teneur particulièrement intéressante puisqu'elle permet de retenir partiellement la phase β par trempe à 20°C, tandis que le reste de l'alliage est transformé en phase ω. Cette structure obtenue après trempe directe depuis 850°C est susceptible d'une évolution en plusieurs étapes par réchauffage continu depuis 20°C. Les résultats de l'analyse thermodifférentielle ont été comparés à ceux de la dilatométrie.

L'alliage contenait 550.10^{-6} d'oxygène; le point ω_s — début de formation de la phase hexagonale ω ($c/a \simeq 0{,}615$) lors de la trempe de β — se situe à 375°C environ. L'examen micrographique révèle uniquement les joints de grains primitifs β, la phase β étant elle-même de taille submicroscopique. Toutefois, au sein des cristaux β des plaquettes orientées de la phase généralement appelée β″ [[3], [4]], apparaissent suivant des directions préférentielles.

Des échantillons ($\Phi = 6$, $H = 10$ mm) trempés à l'eau après homogénéisation à 850°C ont été placés dans un analyseur thermique différentiel Adamel, type ATD 63, modèle II (avec étalons de molybdène). Les essais ont été réalisés sous argon U (5.10^{-6} O_2) à la vitesse de chauffage de 300°C/h,

La courbe 1 de la figure 1 est relative à un échantillon brut de trempe, la courbe 2 à un échantillon trempé, recuit à 850°C puis refroidi à 300°C/h jusqu'à 20°C. Dans ce dernier cas, l'alliage est constitué des phases β et α, celle-ci étant nettement majoritaire. L'intérêt de cette courbe 2 est de montrer que l'alliage n'évolue pas tant que la température n'atteint pas 550-560°C : la partie correspondante de la courbe peut donc servir de ligne de base. La figure 2 montre par comparaison l'évolution dilatométrique des mêmes échantillons, chauffés à la même vitesse sous atmosphère d'argon U. L'analyse de la courbe 1 de la figure 1 permet de la diviser en sept portions :

Domaine I (de 20 jusqu'à 110°C environ) : La comparaison des courbes 1 et 2 montre que l'alliage n'a pas encore amorcé son évolution; parallèlement, la courbe dilatométrique ne traduit qu'une expansion monotone.

Domaine II (de 110 à 285°C environ) : Un premier pic exothermique est observé dont le sommet correspond sensiblement à 195°C. La courbe dilatométrique présente, sensiblement dans le même intervalle de températures (160 < T < 300°C), un changement de pente qui peut être interprété comme une faible contraction de l'échantillon. Si, par ailleurs, on interrompt le chauffage à 250°C (c'est-à-dire avant la fin du domaine II), qu'on laisse refroidir l'échantillon jusqu'à 20°C, la dureté Vickers sous 30 kg est égale à 420 kg/mm² alors que la dureté initiale après trempe était de 345 kg/mm². Il y a donc un net durcissement dans le domaine II.

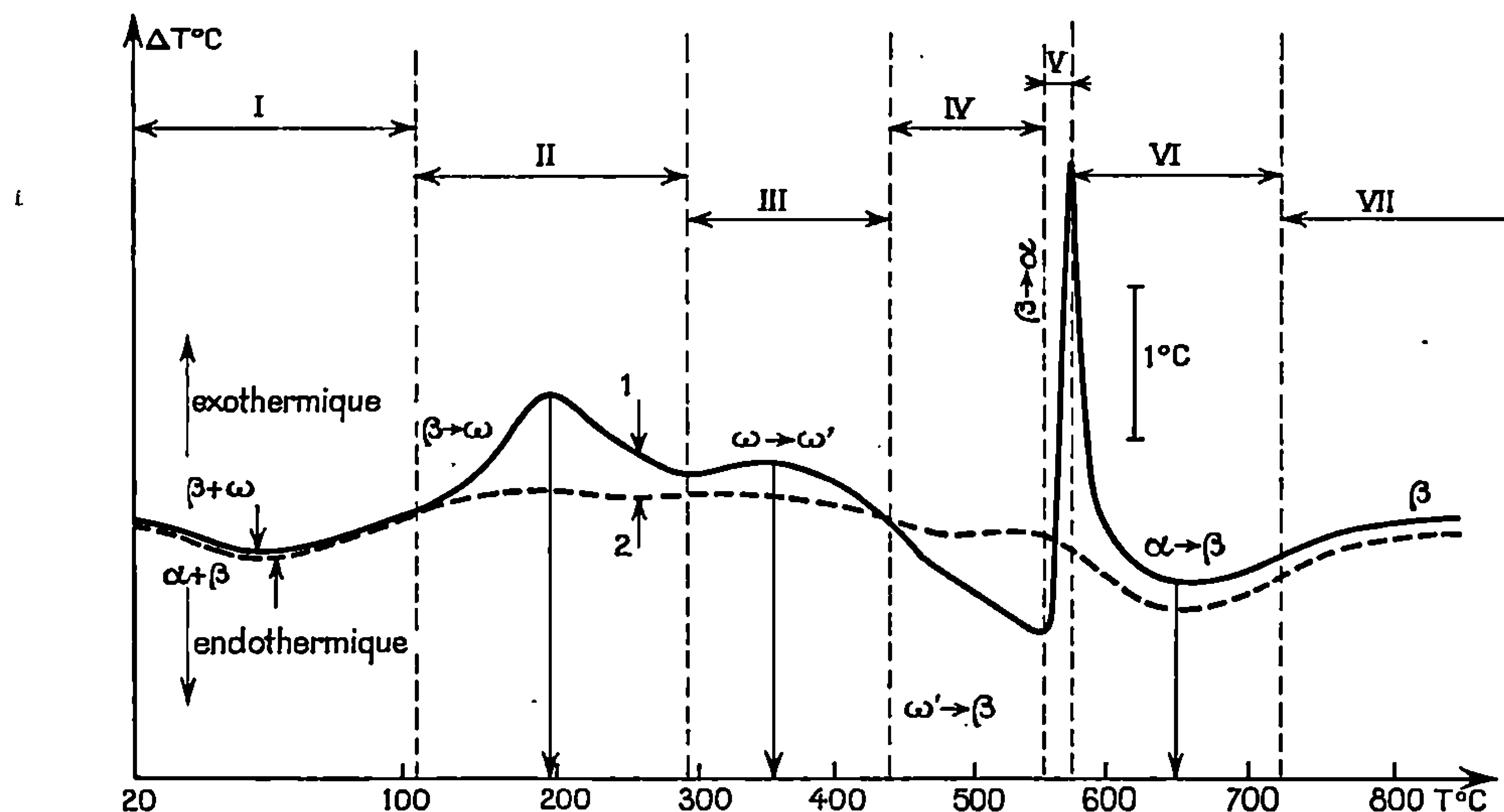


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle de l'alliage Z_r-Nb à 8 % poids niobium.

Tous ces faits amènent à penser que l'évolution structurale de l'alliage correspond à la formation de la phase ω à partir de la phase β retenue par trempe à l'état métastable.

Domaine III : Sur la courbe 1 de la figure 1, ce domaine s'étend de 285 à 430°C environ :

On observe un second pic exothermique d'amplitude moindre que le précédent. Par contre, en dilatométrie la contraction observée diminue peu à peu. Si l'on interrompt le chauffage à 430°C, qu'on refroidisse l'échantillon à 20°C et que l'on enregistre un diagramme de diffraction X, on constate que les raies de la phase ω sont légèrement décalées par rapport aux positions angulaires qu'elles occupaient dans le cas de l'échantillon trempé; de même le rapport c/a est alors de 0,622. Ce fait suggère que dans l'intervalle de température considéré la phase ω s'est transformée en phase ω' (ou ω vieilli) ceci justifie par-là même, la persistance d'une phase hexagonale de type ω par revenu au-dessus du point ω_s (375°C) alors

qu'en principe on aurait pu s'attendre à observer la transformation réversible $\omega \to \beta$, sitôt dépassé le point ω_s.

Domaine IV (de 430 à 550°C) : La courbe d'analyse thermique ne présente pas de pic à proprement parler, mais plutôt une dérive endothermique continue. Simultanément on observe une diminution de la dureté

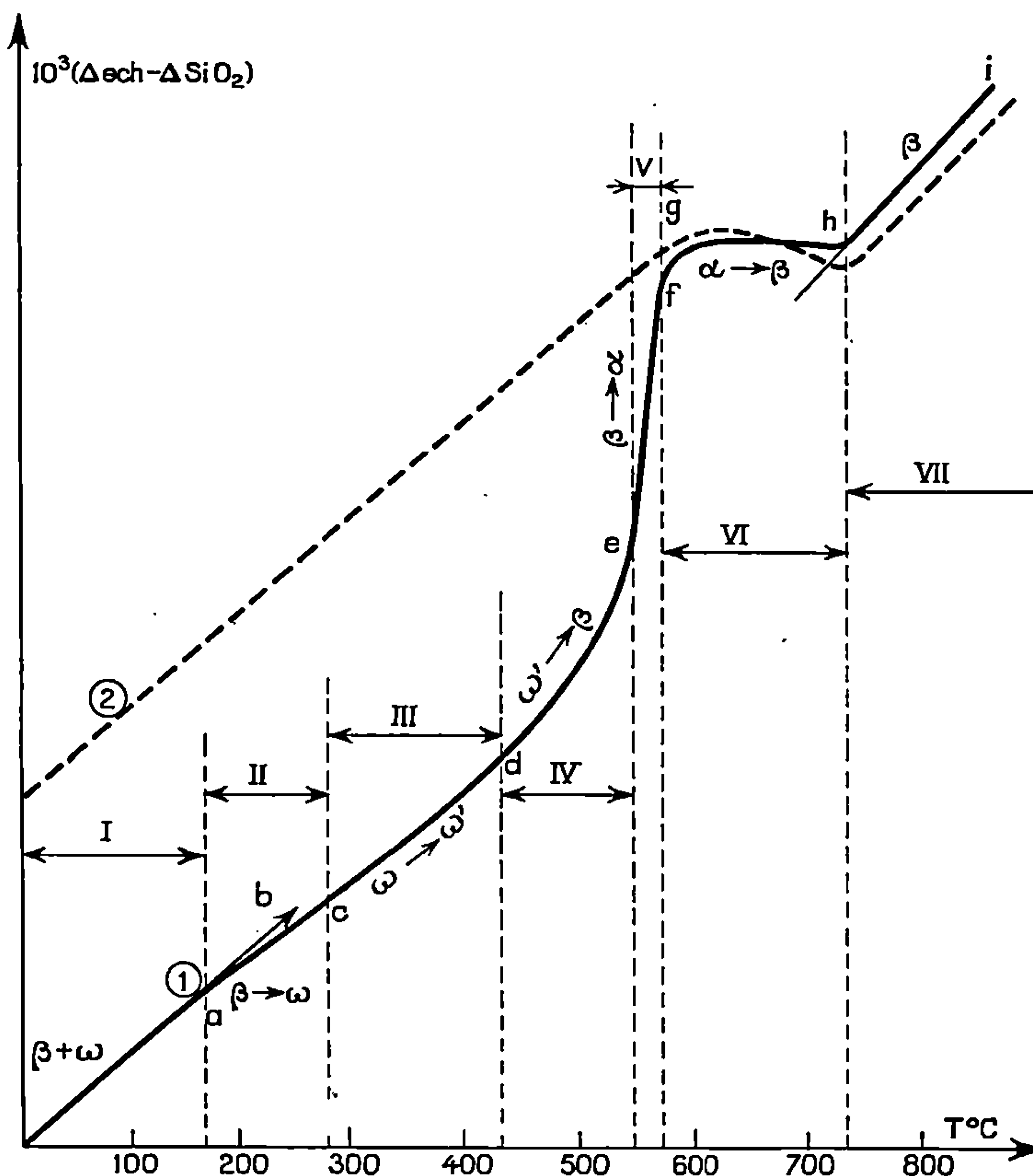


Fig. 2. — Courbes dilatométriques de l'alliage Zr-Nb à 8 % poids niobium.

jusqu'à 370 kg/mm². Enfin, on observe par dilatométrie une expansion progressive de l'échantillon. L'ensemble de ces observations permet de conclure que l'évolution structurale au cours de cet intervalle de température correspond à la transformation progressive de ω' en β; ω' ayant une teneur en niobium plus faible que celle de ω formée au cours de la trempe, son point ω_s est de ce fait plus élevé.

Domaine V : Ce domaine est très étroit : $550 < T < 575$°C.

En analyse thermique il correspond à la partie ascendante d'un pic brutalement exothermique, d'amplitude notable. En dilatométrie, l'expansion progressive observée dans le précédent domaine se poursuit en s'accélérant. Les rayons X montrent aisément que ce pic est dû à l'apparition de la phase α.

Domaine VI (de 575 à 730°C) : Sur la figure 1, la fraction correspondante de la courbe d'analyse thermique met en évidence un pic endothermique d'amplitude modérée et assez diffus qui est associé à la transformation de α en β. La courbe dilatométrique permet de définir plus nettement les limites en température du domaine considéré : à partir du point f (où la courbe se sépare du prolongement f-g de l'anomalie expansionnelle associée à $\beta \rightarrow \alpha$) jusqu'au point h (où la courbe retrouve une pente constante qui est celle du segment h-i), on observe une contraction progressive et notable en valeur absolue. Par suite l'étendue du domaine VI a été définie à partir des abscisses des points f et h. Par ailleurs, l'examen de la courbe 2 de la figure 1 montre que le pic endothermique correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ commence à 560°C : on est donc bien conduit à admettre que cette transformation débute pratiquement sur la courbe 1 dès que la transformation précédente du domaine V (soit $\beta \rightarrow \alpha$) est elle-même achevée.

Domaine VII (au-dessus de 730°C) : L'alliage se retrouve sous forme de solution solide β conformément au diagramme d'équilibre.

En conclusion, l'emploi conjugué de l'analyse thermique différentielle et de la dilatométrie a permis d'interpréter plus sûrement les différents stades de l'évolution complexe de ce type d'alliage.

(*) Séance du 5 mai 1969.

(1) R. F. Heheman, *Transformation in Zr-Nb alloys*, G. E. A. P. 4089, 1, n° 10, novembre 1962.
(2) J. J. Huet, D. Quataert, G. Spaepen, Ph. Van Asbroeck, *Mem. scient. Rev. Mét.*, 62, n° 1, 1965.
(3) B. A. Hatt et J. A. Roberts, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 575.
(4) Yakel, *O. R. N. L.*, 2839, 1959.

(*Laboratoire de Métallurgie*
de la Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiments 410-415, 91-*Orsay, Essonne*
et *Laboratoire de Métallurgie*
de l'I.N.S.T.N., C.E.N.,
91-*Saclay, Essonne*.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Contribution à l'étude à haute température du diagramme d'équilibre de phases ternaire* Cu-Nb-W. Note (*) de Mme **Colette Allibert**, MM. **Jean Driole** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Trois sections isothermes du système ternaire Cu-Nb-W, à 1600, 1900 et 2100°C, ont été établies, mettant en évidence un important domaine biphasé.

Faisant suite aux travaux effectués précédemment au laboratoire [1], sur les alliages de métaux réfractaires, une étude du système Cu-Nb-W a été entreprise, en vue d'élaborer des solutions solides Nb-W de très grande homogénéité.

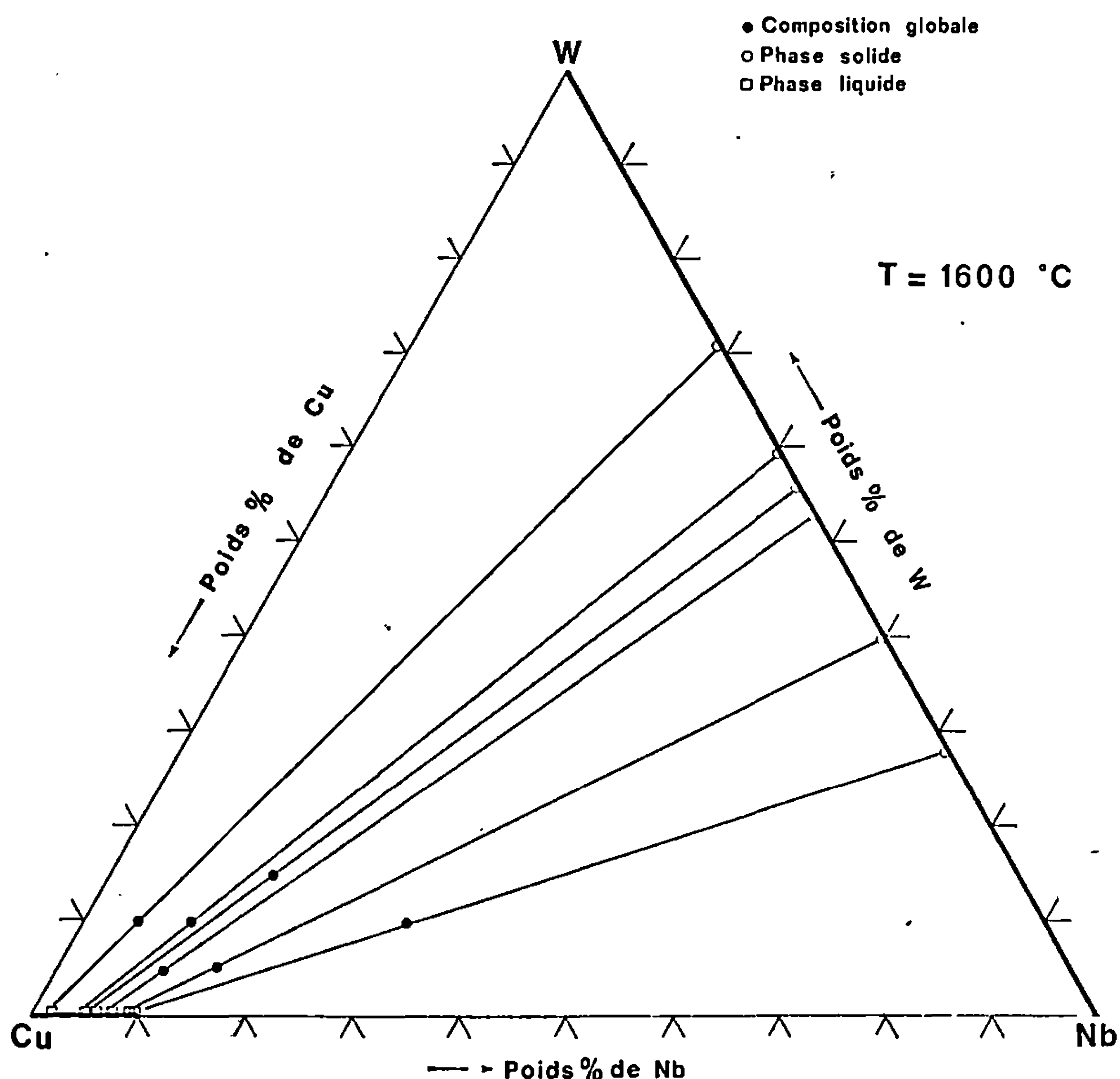


Fig. 1.

Le tracé de différentes sections isothermes, obtenu par séparation, trempe et analyse des phases en équilibre, montre un domaine biphasé très envahissant, limité par un domaine monophasé liquide *Cu-Nb*-W du côté du binaire Cu-Nb, et par un domaine monophasé solide *Nb-W*-Cu du côté du binaire Nb-W, l'un comme l'autre très étroits et le plus souvent

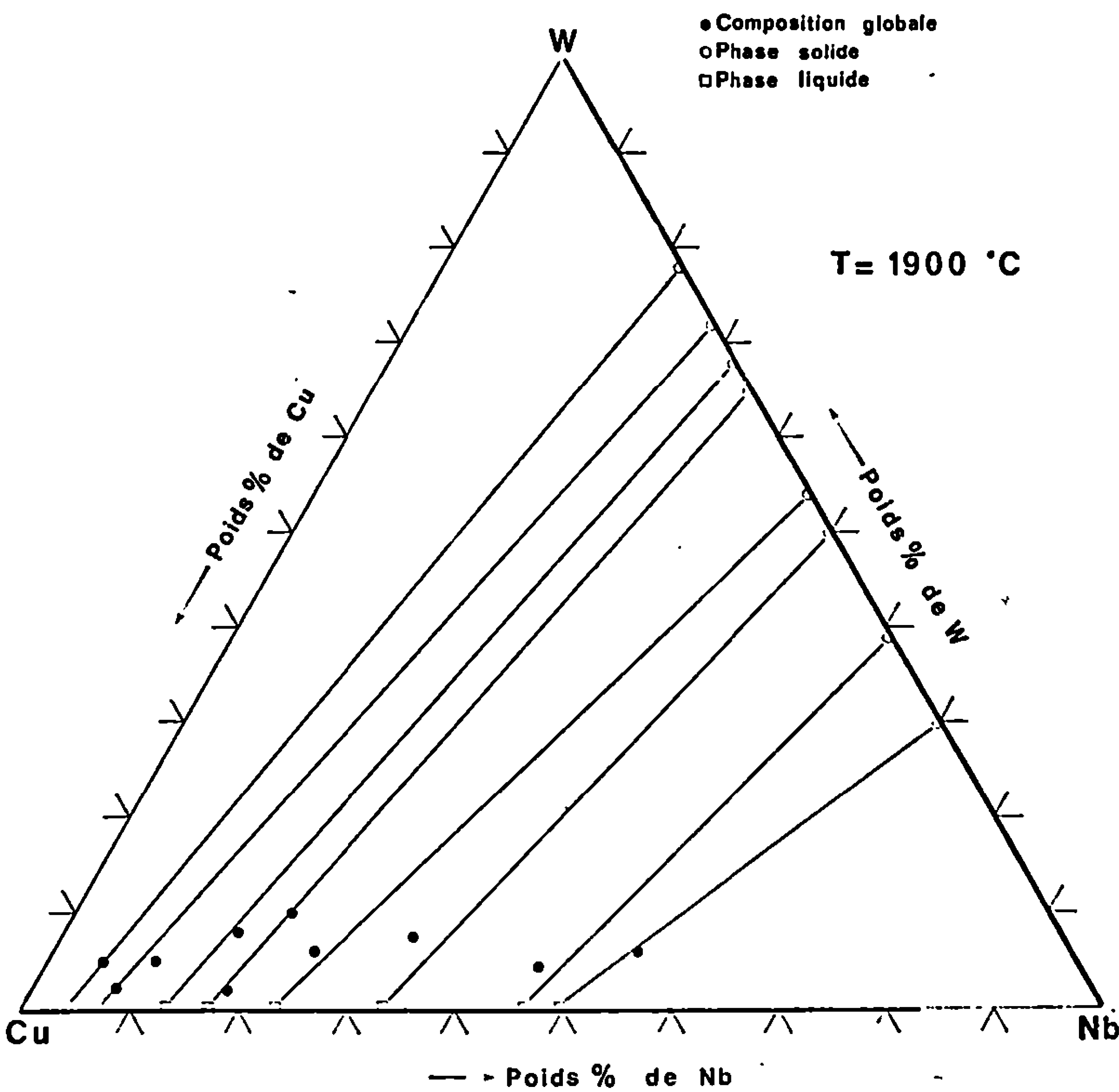

• Composition globale
○ Phase solide
□ Phase liquide
W
T= 1900 °C
Poids % de Cu
Poids % de W
Cu
Nb
Poids % de Nb

Fig. 2.

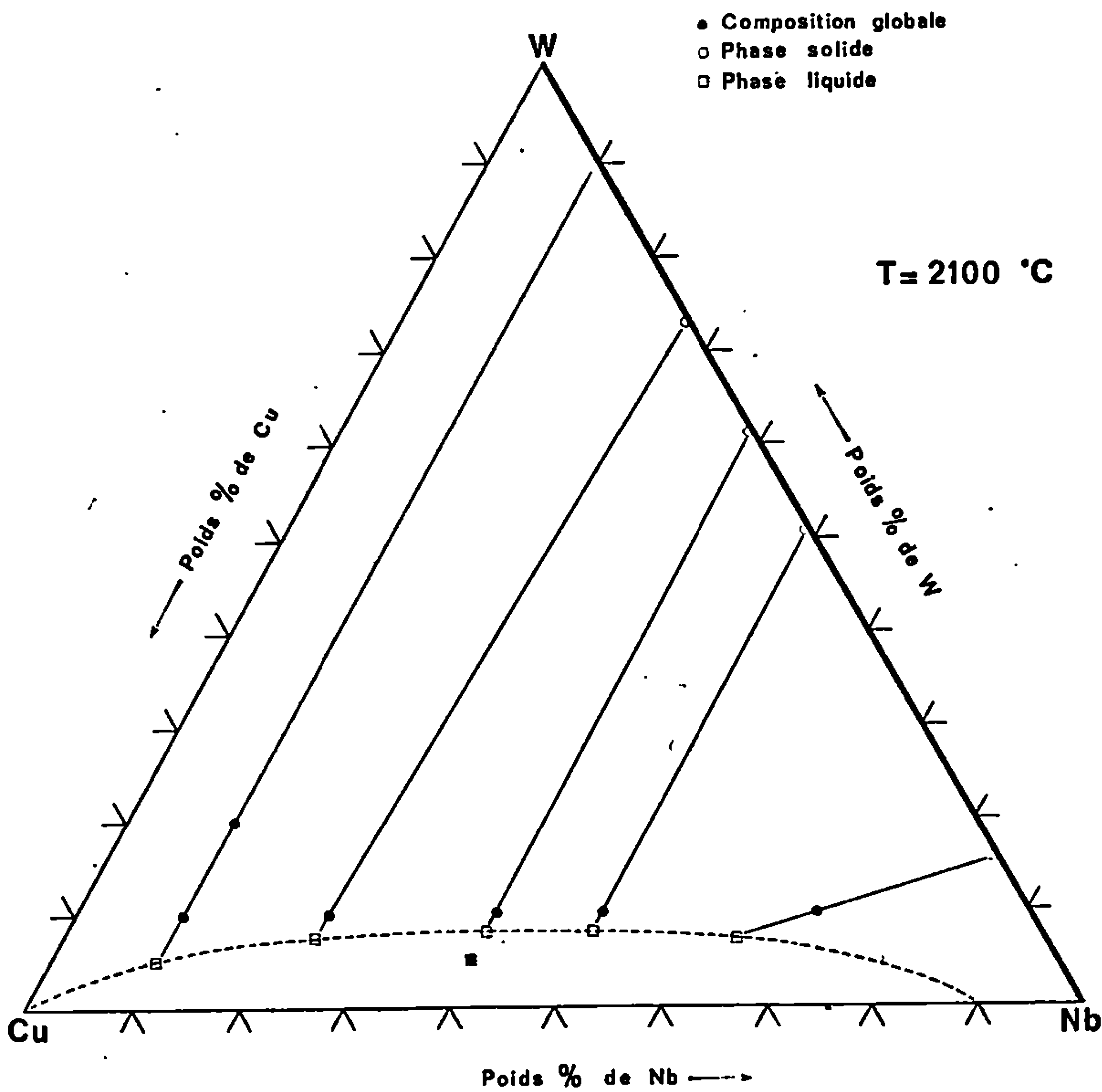

• Composition globale
○ Phase solide
□ Phase liquide
W
T= 2100 °C
Poids % de Cu
Poids % de W
Cu
Nb
Poids % de Nb

Fig. 3.

Section à 1600°C.

Composition globale en poids %.			Phase liquide en poids %.			Phase solide en poids %.		
% Cu.	% Nb.	% W.	% Cu.	% Nb.	% W.	% Cu.	% Nb.	% W.
85	5	10	98,5	1,5	<0,1	<0,1	29	71
80	10	10	96,0	4,0	<0,1	<0,1	40,5	59,5
70	15	15	95,0	5,0	<0,1	<0,1	44	56
85	10	5	93,5	6,5	<0,1	<0,1	47	53
70	20	10	92,5	7,5	<0,1	<0,1	60	40
80	15	5	92,5	7,5	<0,1	<0,1	60	40
60	30	10	91,0	9,0	<0,1	<0,1	72	28

Section à 1900°C.

Composition globale en poids %.			Phase liquide en poids %.			Phase solide en poids %.		
% Cu.	% Nb.	% W.	% Cu.	% Nb.	% W.	% Cu.	% Nb.	% W.
90	5	5	96	4	<0,1	<0,1	22	98
90	8	2	93	7	<0,1	<0,1	28	72
85	10	5	93	7	<0,1	<0,1	28	72
76	16	8	87	13	<0,1	<0,1	32	68
80	18	2	83	17	<0,1	<0,1	35	65
70	20	10	83	17	<0,1	<0,1	35	65
70	24	6	77	23	<0,1	<0,1	46	54
60	32	8	67	33	<0,1	<0,1	50	50
50	45	5	54	46	<0,1	<0,1	61	39
40	54	6	51	49	<0,1	<0,1	70	30

Section à 2100°C.

Composition globale en poids %.			Phase liquide en poids %.			Phase solide en poids %.		
% Cu.	% Nb.	% W.	% Cu.	% Nb.	% W.	% Cu.	% Nb.	% W.
80	10	10	85	10	5	<0,5	9	91
70	10	20	–	–	–	<0,5	10,5	89,5
70	20	10	69	24	7	<0,5	27	73
50	40	10	52	40	8	<0,5	38,5	61,5
55	40	5	55	40	5	0	0	0
40	50	10	43	49	8	<0,5	49	51
20	70	10	29	64	7	<0,5	84	16

indiscernables. Les phases solide et liquide, séparées différentiellement par induction électromagnétique, puis trempées sous hélium pour éviter toute diffusion au niveau de l'interface, sont échantillonnées pour être analysées.

La composition de la phase liquide est déterminée par analyse chimique, celle de la phase solide à la microsonde électronique et par diffraction de rayons X, en se référant alors à la courbe paramétrique publiée par Taylor et Doyle [2]. Les résultats relatifs aux trois sections à 1600, 1900 et 2100°C

sont reportés sur les figures 1, 2 et 3. Les remarques suivantes peuvent être faites :

— la teneur en cuivre de la solution solide est extrêmement faible, et les analyses effectuées à la microsonde électronique ont montré que cette teneur était inférieure à 1 % en poids à 2100°C;

— lorsque la température augmente, le domaine du liquide homogène s'étend peu vers les fortes teneurs en tungstène mais par contre, croît très rapidement vers les teneurs élevées en niobium, ce qui est en bon accord avec notre propre détermination du diagramme binaire Cu-Nb (3);

— l'évolution de la composition globale est faible, comme le montre l'alignement des points sur les conodes; cependant, celle qui est observée est due probablement à une perte en tungstène par oxydation et volatilisation sous forme de WO_3, ainsi qu'à une volatilisation du cuivre.

Notons enfin que, si l'allure des sections est bonne, la précision avec laquelle sont obtenues les conodes est moyenne. En effet, bien que des améliorations aient été apportées quant à la séparation des phases, des erreurs sont commises sur la mesure des températures supérieures à 1800°C, et sur l'analyse de la phase solide aux rayons X, en raison de la limitation de précision résultant de la faible différence des paramètres de mailles du niobium et du tungstène. Ce fait même limite le domaine d'investigation aux solutions solides ni trop riche en niobium, ni trop riche en tungstène (de l'ordre, soit de 10 % en poids de niobium dans le tungstène, soit de 10 % de tungstène dans le niobium).

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) C. Frelin, *Thèse*, Faculté des Sciences, Grenoble, 1967.
(2) Taylor et Doyle, *J. Less. Common Metals*, 13, 1967, p. 338-351.
(3) C. Allibert, J. Driole et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 579.

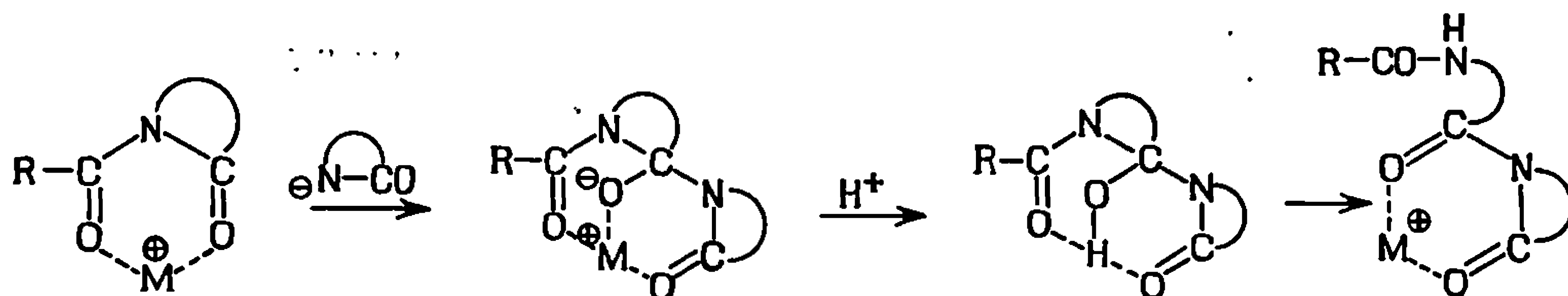
(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude du mécanisme de la polymérisation alcaline des lactames : hydrolyse des lactames et de leurs dérivés* N-*acylés.* Note (*) de MM. **Bernard Coutin** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude comparative de l'hydrolyse alcaline des lactames à 5, 6, 7 et 8 chaînons et de certains de leurs dérivés N-acylés dans le but de rechercher l'origine de l'anomalie dans la polymérisation de l'α-pipéridone.

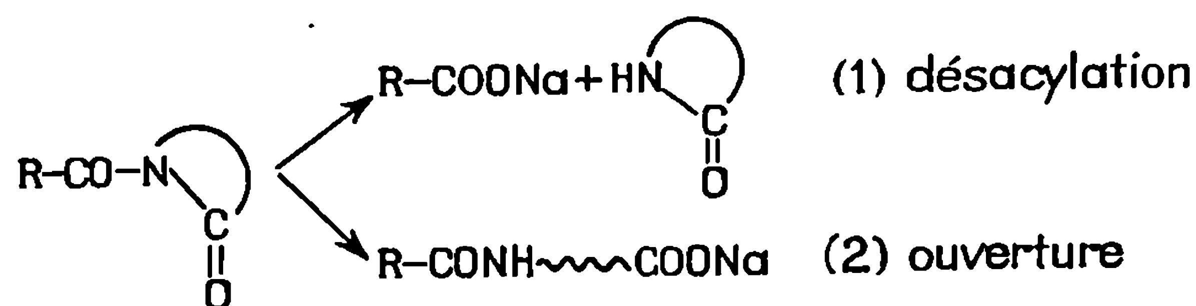
La polymérisation de l'α-pyrrolidone, de l'α-pipéridone et de l'ε-caprolactame en présence de N-acyllactame a été décrite de nombreuses fois. H. Tani et T. Konomi ([1]) ont effectué une étude comparative de la polymérisation alcaline de ces trois lactames; ils ont montré que les lactames à 5 et 7 chaînons donnent de hauts polymères avec des rendements satisfaisants, tandis que la faible vitesse de polymérisation du lactame à 6 chaînons a pour conséquence de faibles degrés de polymérisation et de faibles rendements. Tani et Konomi ont cependant obtenu de hauts polymères de la pipéridone en remplaçant le potassium métallique par un complexe du type $KAlEt_4$.

Le mécanisme de la polymérisation alcaline proposé par l'un de nous ([2]) pour les lactames, et par Yoda et Miyake pour l'α-pipéridone plus particulièrement ([3]) fait intervenir l'attaque du groupe diacyle de l'imide amorceur ou de la chaîne en propagation par l'anion amide provenant du sel alcalin du lactame, suivie de l'ouverture de l'imide cyclique :



Afin de rechercher si l'anomalie constatée dans la polymérisation de la pipéridone ne provenait pas de la difficulté de l'ouverture de ce cycle, nous avons effectué une étude comparative de l'hydrolyse alcaline des lactames à 5, 6, 7 et 8 chaînons, d'une part et des N-acyllactames correspondant aux trois premiers : N-butyryl α-pyrrolidone, N-valéryl α-pipéridone et N-caproyl ε-caprolactame, d'autre part.

Les N-acyllactames se coupent de deux façons possibles en milieu basique



Sebenda et Stehlicek ([4]) ont étudié le cas de différents acylcaprolactames et établi les pourcentages respectifs des coupures (1) et (2) par séparation chromatographique des produits de réaction.

Nous avons préféré utiliser la coupure de la liaison amide de l'amido-acide (2) en milieu acide. Les dosages effectués avant et après cette coupure donnent par différence la quantité de l'acyllactame ayant subi l'ouverture du cycle.

Nous avons hydrolysé à cette fin les composés à différentes températures pendant des intervalles de temps variables. La vitesse d'hydrolyse a été suivie par des mesures conductimétriques.

1. Hydrolyse des lactames. — Les solutions de lactames (0,20 ou 0,25 mole/l) sont préparées dans de la soude normale. Des volumes déterminés de ces solutions (10 ou 20 ml) sont placés dans des tubes qui sont ensuite scellés. Après hydrolyse et refroidissement, les solutions sont amenées à un pH acide et dosées conductimétriquement par de la soude normale. Les courbes tracées permettent de déterminer la quantité d'amino-acide formé, la longueur de la partie utile de la courbe étant pour moitié due à la fonction amine chlorhydratée et pour moitié à la fonction acide ([5]). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant (pourcentage de lactame hydrolysé).

Tableau.

		Minutes.			Heures.						
		10.	20.	30.	1.	1,30.	2.	3.	4.	5.	6.
47°C.	Pyrrolidone.	–	–	9	16	23	30	38	45	54	
	Pipéridone..	30	51	67,5	88	93	95	97	100	–	–
	Caprolact...	–	–	–	11	12,5	17,5	21,5	25,5	–	34
	Enantholact.	–	–	–	–	–	4,5	6	8	10	11
58°C.	Pyrrolidone.	–	–	20	35	49	60	73	85	–	–
	Pipéridone..	42	68	84	97	100	–	–	–	–	–
	Caprolact...	–	–	8	23	27	34	44	53	–	–
	Enantholact.	–	–	–	–	–	–	9	13,5	15,5	18
67°C.	Pyrrolidone.	–	–	34	56	71	77	88	93	–	–
	Pipéridone..	51	86	95	100	–	–	–	–	–	–
	Caprolact...	–	–	14	32	45	56	64	71	–	–
	Enantholact.	–	–	–	8,5	–	12,5	16,5	20	25	30

2. Hydrolyse des N-acyllactames. — De nombreuses études ont montré que les imides sont beaucoup plus sensibles aux attaques anioniques que les amides, si bien que l'hydrolyse est complète au bout de quelques secondes même à basse température. Nous avons donc déterminé le pourcentage de la rupture (2) à une seule température et pour un temps de 1 mn. Un mélange de 25 ml de soude normale et de 25 ml de dioxanne (pour des raisons de solubilité) contenu dans un ballon bicol de 100 ml muni d'un réfrigérant à reflux est amené et maintenu à la

température désirée. Une petite ampoule contenant 0,01 mole de N-acyllactame est introduite par le second col et brisée dans la soude aqueuse. Après 1 mn de réaction et refroidissement, on fait deux prélèvements :

— un de 20 ml dosé à 0°C comme précédemment. La courbe tracée permet de déterminer le volume v_1 ml de soude normale nécessaire à la neutralisation de l'acide (1) et de l'amidoacide (2);

— un de 10 ml est aussitôt congelé et lyophilisé. Le résidu est lavé par 3 fois 70 ml d'éther bouillant pendant 30 mn pour éliminer le lactame libre, puis il est dissous dans 10 ml d'eau. Après avoir ajouté 3 ml d'acide chlorhydrique concentré, on porte à reflux pendant 4 h afin d'hydrolyser la liaison amide de l'amidoacide (2). Après refroidissement, on ajoute 4 ml de soude 6 N et l'on dose par de la soude normale pour déterminer la quantité totale des fonctions acides et chlorhydrates d'amines. La quantité d'amidoacide (2), pour 10 ml de solution, est égale à $[(v_2 - 0{,}5\,v_1)/2] \cdot 10^{-3}$ mole. Les résultats sont les suivants pour l'ouverture du cycle (2) [température : 47°C; $t = 1$ mn; pourcentage de l'ouverture (2) par rapport à l'ensemble (1) + (2)], N-butyryl α-pyrrolidone : 49 %; N-valéryl α-pipéridone : 82 %; N-caproyl ε-caprolactame : 32 %.

[Nous avons vérifié que (1) + (2) = 100 % d'hydrolyse.]

L'ordre de facilité décroissante de l'hydrolyse est donc le suivant : α-pipéridone, α-pyrrolidone, ε-caprolactame, ζ-énantholactame, et cet ordre est respecté pour l'hydrolyse des dérivés N-acylés. Nous pouvons en déduire que l'anomalie de la polymérisation de l'α-pipéridone ne peut provenir de la difficulté de l'attaque anionique de ce composé ou de son dérivé N-acylé, mais se situe à un stade ultérieur.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) H. TANI et K. KONOMI, *J. Polymer Sc.*, 4, 1966, p. 301-318.
(2) G. CHAMPETIER et H. SEKIGUCHI, *J. Polymer, Sc.*, 48, 1960, p. 309-319; H. SEKIGUCHI, *Nippon Kagaku Zasshi*, 88, 1967, p. 577.
(3) N. YODA et A. MIYAKE, *J. Polymer Sc.*, 43, 1960, p. 117.
(4) J. SEBENDA et J. STEHLICEK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, n° 10, 1963, p. 2731.
(5) A. CONIX et G. SMETS, *J. Polymer. Sc.*, 15, 1955, p. 221.

*(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
associé au C. N. R. S.,
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation radiochimique du sulfure de cyclohexène en phase liquide.* Note (*) de Mlle **Sylvie Boileau** et M. **Jean-Claude Muller** présentée par M. Maurice Letort.

La polymérisation radiochimique du sulfure de cyclohexène a été étudiée à l'état liquide dans des conditions de grande pureté. La vitesse de polymérisation est proportionnelle à l'intensité du rayonnement et les masses moléculaires des polymères obtenus sont indépendantes de l'intensité. Ces résultats sont en faveur d'un mécanisme ionique.

Introduction. — La polymérisation radiochimique de monomères ultra-secs à l'état liquide a fait l'objet de recherches récentes ([1]). Parmi les composés hétérocycliques qui donnent des polymères de façon appréciable, citons l'oxyde de cyclohexène [([2]), ([3]), ([4])], le bis-chlorométhyl-3.3 oxétanne ([5]) et le trioxanne à l'état fondu ([5]). En ce qui concerne les épisulfures, signalons que de très faibles rendements ont été obtenus dans le cas du sulfure d'éthylène ([5]). Ces résultats ont été interprétés en faisant intervenir un mécanisme cationique.

Nous avons étudié la polymérisation radiochimique de quelques épisulfures et avons trouvé que seul le sulfure de cyclohexène conduisait à des taux de conversion en polymère appréciables. Dans les mêmes conditions expérimentales, le sulfure d'éthylène donne lieu à une polymérisation dont les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

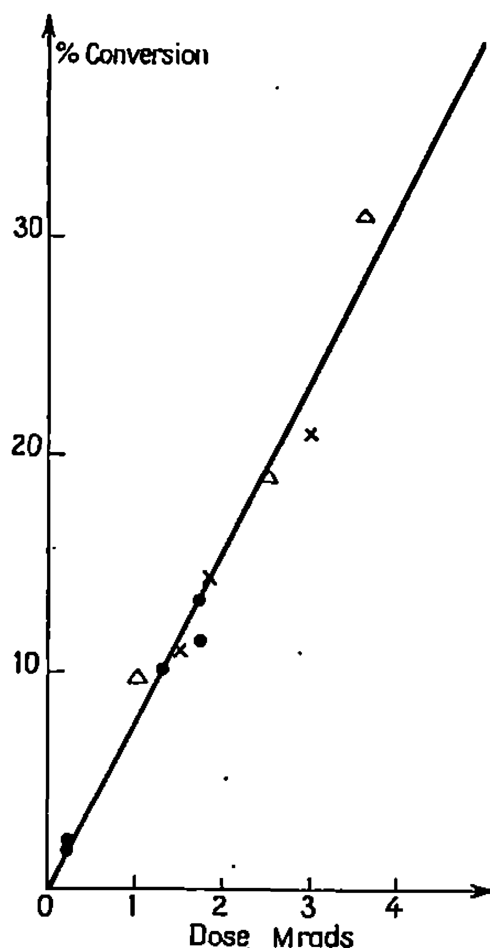
Tableau I.

Polymérisation radiochimique du sulfure d'éthylène.

Dose totale (Mrd)	4,9	2	9	7,6
Conversion (%)	0,8	0,6	1,2	1,1
Température (°C)	25	25	25	0
Intensité (krd/h)	70	430	430	430

Partie expérimentale. — Le sulfure de cyclohexène a été préparé par action du thiocyanate de potassium sur l'oxyde de cyclohexène ([6]), lui-même obtenu à partir du cyclohexène par l'intermédiaire de la bromhydrine. L'épisulfure a été distillé à la colonne à bande tournante et purifié ensuite par la méthode classique utilisée dans notre laboratoire pour les polymérisations anioniques ([7]) : c'est-à-dire par réactions successives sur hydrure de calcium et sur films de sodium et de potassium dans des appareils scellés sous vide. Le monomère a été ensuite distribué sous vide dans des tubes que l'on a dégazés au préalable, à 500°C pendant 16 h.

Les échantillons ont été soumis aux rayons γ d'une source de 2 000 Ci de cobalt 60. Les polymères ont été récupérés par précipitation par le méthanol puis filtration. Les viscosités intrinsèques et les masses moléculaires moyennes en poids ont été déterminées dans le benzène à 25°C. La valeur de l'incrément d'indice de réfraction du polysulfure de cyclohexène a été mesurée ($dn/dc = 0{,}084$ dans le benzène à 25°C).



Variations du degré de conversion du sulfure de cyclohexène en fonction de la dose totale d'irradiation à la température ordinaire.

Intensités du rayonnement :

● 430 krd/h; Δ 200 krd/h; × 70 krd/h.

RÉSULTATS. — Nous avons effectué des polymérisations en masse sur différents lots de monomère. Pour une intensité de rayonnement donnée, nous avons déterminé le taux de conversion du sulfure de cyclohexène en fonction du temps. Nous avons porté sur la figure les taux de conversion en fonction de la dose totale d'irradiation pour des intensités de 430, 200 et 70 krd/h. Les résultats indiqués proviennent de trois séries d'expériences effectuées à la température ordinaire. On constate que les points s'alignent sur une droite passant par l'origine.

La reproductibilité des manipulations est très satisfaisante, compte tenu des difficultés bien connues posées par la purification du monomère en polymérisation en milieu ultra-sec. Il faut noter que la polymérisation par irradiation du sulfure de cyclohexène est très sensible à la présence d'impuretés qui peuvent ralentir ou même empêcher la polymérisation.

D'autre part, le taux de conversion par mégarad est le même [8 %/Mrd, ce qui correspond à une valeur de G (— M) de l'ordre de 700]

pour les trois intensités de rayonnement examinées. La vitesse de polymérisation est donc proportionnelle à l'intensité.

Par ailleurs, nous avons mesuré les viscosités intrinsèques et les masses moléculaires moyennes en poids de quelques échantillons. Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Polymérisation radiochimique du sulfure de cyclohexène.

Échantillon	Intensité Krd/h.	Conversion (%).	[η] (dl/g).	$\bar{M}_p$.
I_3	430	38	0,44	193 000
IV_7	430	13	0,41	–
I^7	200	19	0,37	183 000
IV_1	200	31	0,43	–
I_9	70	18	0,43	210 000
IV_{10}	70	24	0,43	–

Les masses moléculaires des polymères obtenus sont sensiblement indépendantes de l'intensité.

Enfin, nous avons fait quelques polymérisations entre — 10 et + 60°C et avons constaté que la vitesse de polymérisation ne semblait pas varier beaucoup avec la température.

Nous sommes donc en présence d'une polymérisation radiochimique à l'état liquide qui présente les caractéristiques suivantes : la vitesse de polymérisation est proportionnelle à l'intensité, elle est très sensible aux impuretés et enfin la masse moléculaire des polymères est indépendante de l'intensité. Ces résultats sont en faveur d'un mécanisme ionique comme l'a montré R. C. Potter dans le cas du styrolène ([8]).

Le système catalytique diéthylzinc-eau et les agents d'amorçage cationiques comme l'éthérate de trifluorure de bore donnent des hauts polymères avec le sulfure de cyclohexène [([9]), ([10])]. Nous avons obtenu également des polymères de masses moléculaires élevées en utilisant des amorceurs anioniques. Le sulfure de cyclohexène peut donc être polymérisé par des agents cationiques ou anioniques. On ne constate aucune différence dans les spectres d'absorption infrarouge des polymères obtenus par voie cationique, anionique et radiochimique. Nous n'avons pas déterminé la nature des ions qui interviennent lors de la polymérisation radiochimique de ce monomère.

(*) Séance du 28 mai 1969.

([1]) R. C. POTTER, C. SCHNEIDER, M. RYSKA et D. O. HUMMEL, *Angew. Chem.*, 80, 1968, p. 921.

([2]) D. CORDISCHI, M. LENZI et A. MELE, *J. Pol. Sci.*, A, 3, 1965, p. 3421.

([3]) ST. PENCZEK, J. WIETESZKA et P. KUBISA, *Makromol. Chem.*, 97, 1966, p. 225.

([4]) D. CORDISCHI, A. MELE et R. RUFO, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 2794. Σ

([5]) K. Ueno, H. Tsukamoto, K. Hayashi et S. Okamura, *Polymer Letters*, 5, 1967, p. 395.
([6]) N. Rabjon, *Organic Synthesis*, 4, 1962, p. 2777.
([7]) S. Boileau, G. Champetier et P. Sigwalt, *Makromol. Chem.*, 69, 1963, p. 180.
([8]) R. C. Potter, C. L. Johnson, D. J. Metz et R. H. Bretton, *J. Pol. Sci.*, A 1, 4, 1966, p. 419.
([9]) M. F. Bouvier, N. Spassky et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 494.
([10]) M. F. Bouvier et N. Spassky, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 681.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris,* 5e
et *Centre d'Études*
et de Recherches des Charbonnages de France,
Verneuil-en-Halatte,
B. P. no 27, 60-*Creil, Oise.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale et moléculaire de l'acétyl-1' benzoylferrocène.* Note (*) de MM. **Gilbert Calvarin, Jean Bouvaist** et **Dominique Weigel**, transmise par M. Paul Laffitte.

Wilkinson et coll. ([1]) ont montré en 1952 que la structure du ferrocène était du type « sandwich ». L'atome de fer est situé entre les deux cycles pentadiéniques au centre de symétrie de la molécule (*fig.* 1).

Nous avons entrepris l'étude radiocristallographique d'un de ses dérivés substitués sur les deux cycles I et I' : le benzoyl (I), acétyl (I') de formule chimique $Fe(C_5H_4)_2\begin{matrix}\diagup COC_6H_5\\ \diagdown COCH_3\end{matrix}$ et de masse moléculaire M = 332,2 g.

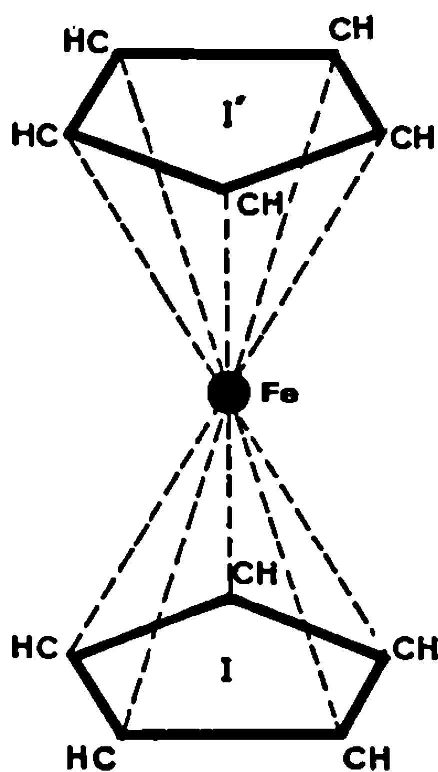


Fig. 1.

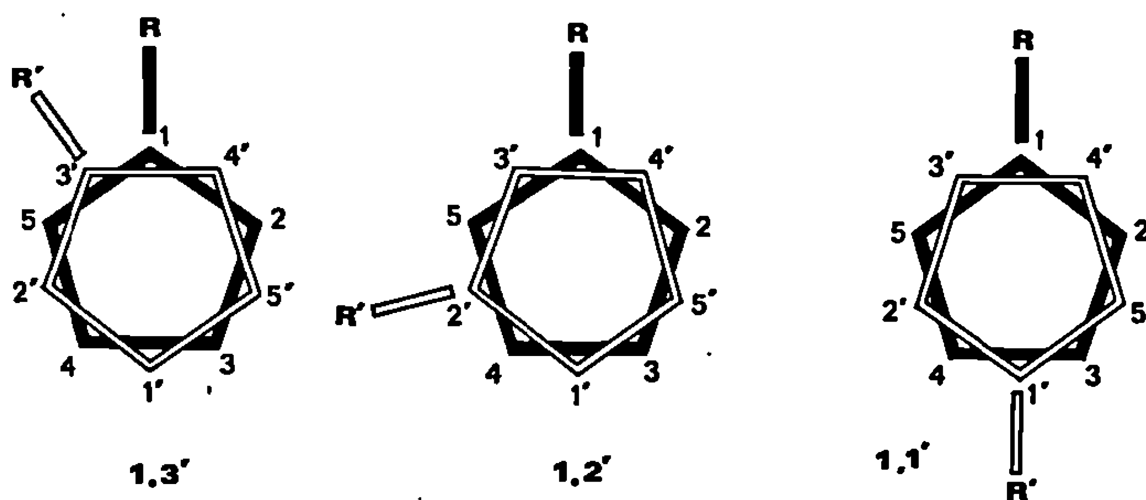


Fig. 2.

Il existe théoriquement trois configurations possibles pour ce dérivé disubstitué suivant les positions relatives des radicaux R et R' (*fig.* 2), $R \equiv COC_6H_5$ et $R' \equiv COCH_3$. La configuration 1.3' semble la moins probable pour des raisons d'encombrement stérique.

Les cristaux rouge brun de l'acétyl-I' benzoylferrocène recristallisés dans l'hexane sont stables à l'air et se présentent sous la forme d'aiguilles à base trapézoïdale. Ils ont été préparés au Laboratoire de Chimie organique E de Rennes selon le mode opératoire de Nesmeyanov ([2]).

Nous avons déterminé les paramètres de la maille monoclinique pseudo-orthorhombique de l'acétyl-I' benzoylferrocène d'après les méthodes classiques de diffraction des rayons X par la poudre et les monocristaux.

$a = 17,55 \pm 0,01$ Å,	Groupe spatial : $P\,2_{1/c}$,
$b = 7,042 \pm 0,005$ Å,	$Z = 4$,
$c = 11,830 \pm 0,005$ Å,	$d_{mes} = 1,47$,
$\beta = 90°23' \pm 10'$,	$d_{th} = 1,50$,
Volume : 1462 Å^3.	

Les intensités des taches de diffraction ont été enregistrées sur des diagrammes de Weissenberg et mesurées au microdensitomètre. Nous disposons ainsi de 1476 réflexions indépendantes pour résoudre la structure.

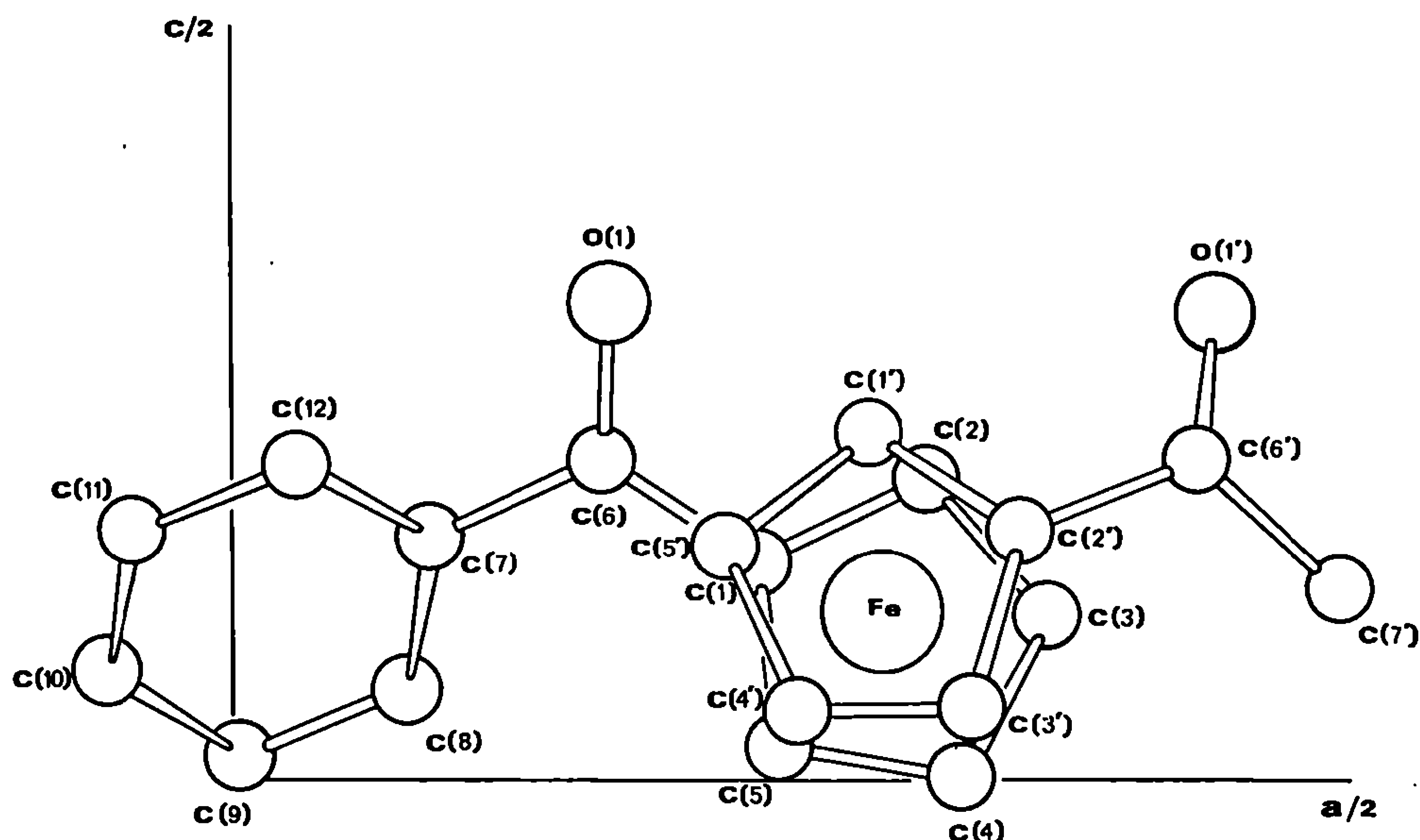


Fig. 3. — Projection de la molécule sur le plan (*xoz*).

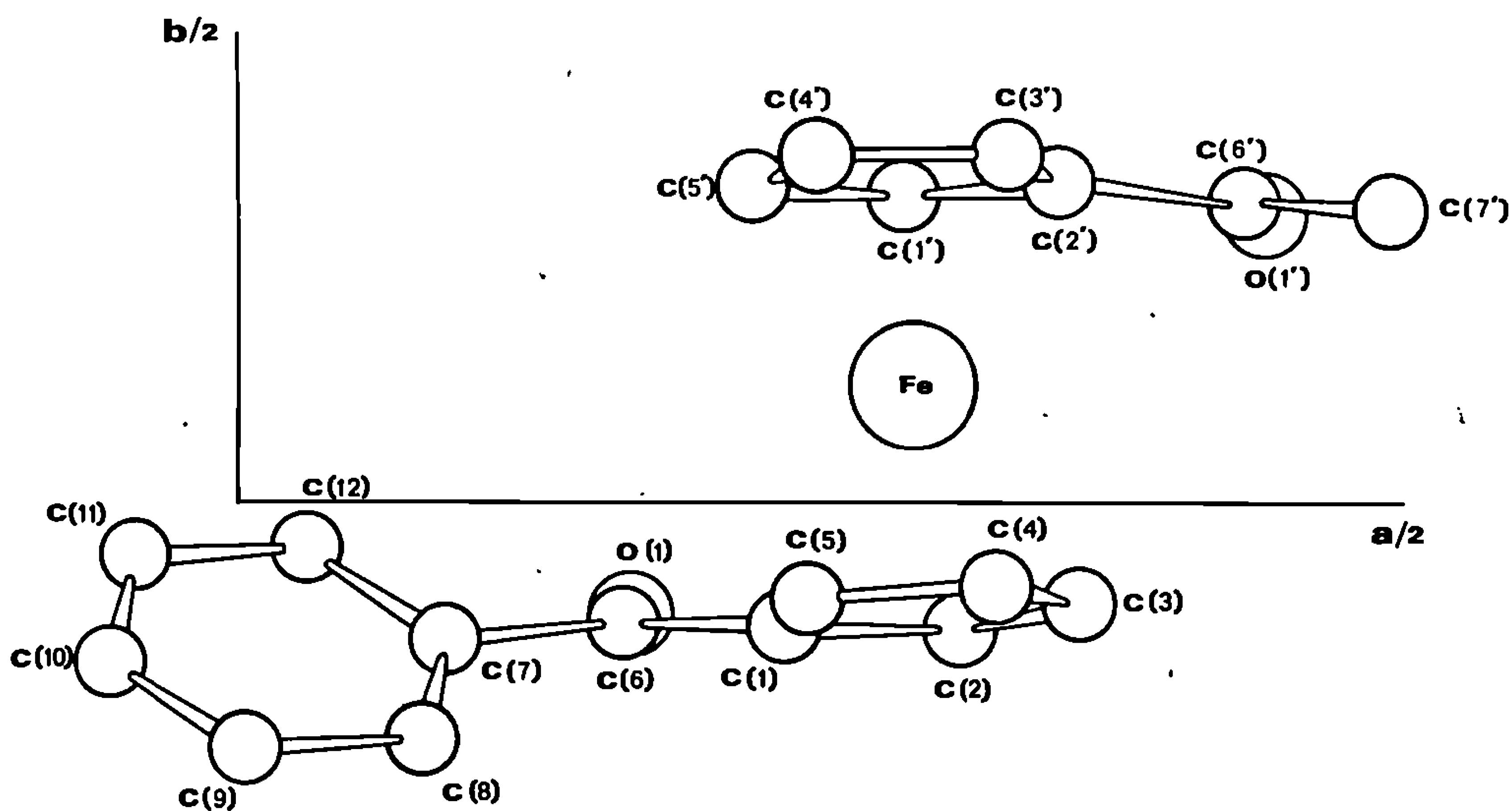


Fig. 4. — Projection de la molécule sur le plan (*xyo*).

L'étude de la série de Patterson tridimensionnelle nous a conduits à la détermination de la position des atomes de fer et, par la méthode de l'atome lourd, nous avons placé tous les atomes de carbone et d'oxygène. Pour l'affinement de la structure nous avons utilisé le programme par moindres carrés de Busing-Lévy. Après quatre cycles d'affinement les positions

atomiques et les facteurs isotropes de température des différents atomes sont les suivants :

Atome.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B(Å)².
Fe..........	0,292	0,117	0,114	2,59
C (1)........	0,236	—0,134	0,146	1,92
C (2)........	0,311	—0,138	0,200	2,83
C (3)........	0,365	—0,114	0,110	2,72
C (4)........	0,327	—0,094	0,002	2,57
C (5)........	0,245	—0,105	0,023	2,27
C (6)........	0,167	—0,132	0,213	2,23
O (1)........	0,170	—0,120	0,317	3,60
C (7)........	0,089	—0,148	0,161	1,49
C (8)........	0,078	—0,255	0,062	1,46
C (9)........	0,003	—0,267	0,017	2,34
C (10).......	—0,055	—0,172	0,072	2,74
C (11).......	—0,044	—0,061	0,167	2,63
C (12).......	0,029	—0,051	0,212	2,34
C (1′).......	0,286	0,328	0,232	2,15
C (2′).......	0,353	0,343	0,167	1,85
C (3′).......	0,331	0,368	0,048	2,32
C (4′).......	0,253	0,369	0,046	2,91
C (5′).......	0,222	0,338	0,156	2,86
C (6′).......	0,432	0,320	0,214	2,53
O (1′).......	0,441	0,307	0,314	4,14
C (7′).......	0,497	0,314	0,127	3,63

A ce stade de l'affinement le facteur de reliabilité est R = 0,13.

Les calculs des séries de Patterson et de Fourier tridimensionnelles ainsi que l'affinement ont été réalisés sur l'ordinateur « C. D. C. » 3600 du Centre de Calcul Blaise-Pascal du C. N. R. S.

Sur les figures 3 et 4 nous donnons la représentation de la molécule de l'acétyl-I′ benzoylferrocène en projection sur les plans (*xoz*) et (*xyo*); celles-ci montrent bien que la molécule a la configuration 1.2′ (*fig.* 2).

Nous poursuivons actuellement l'affinement afin de localiser, si possible, les atomes d'hydrogène et d'affecter un coefficient thermique anisotrope à chaque atome.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) G. Wilkinson, M. Rosemblum, M. C. Whiting et R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2125.

(2) A. N. Nesmeyanov et N. A. Vol'Kenau, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 111, 1956, p. 605.

(*Laboratoire de Chimie générale B, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Différents aspects observés au cours de la carburation de fils de titane.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Chermant, Alfred Deschanvres, Gérard Manier** et **Guy Verge**, présentée par M. Georges Chaudron.

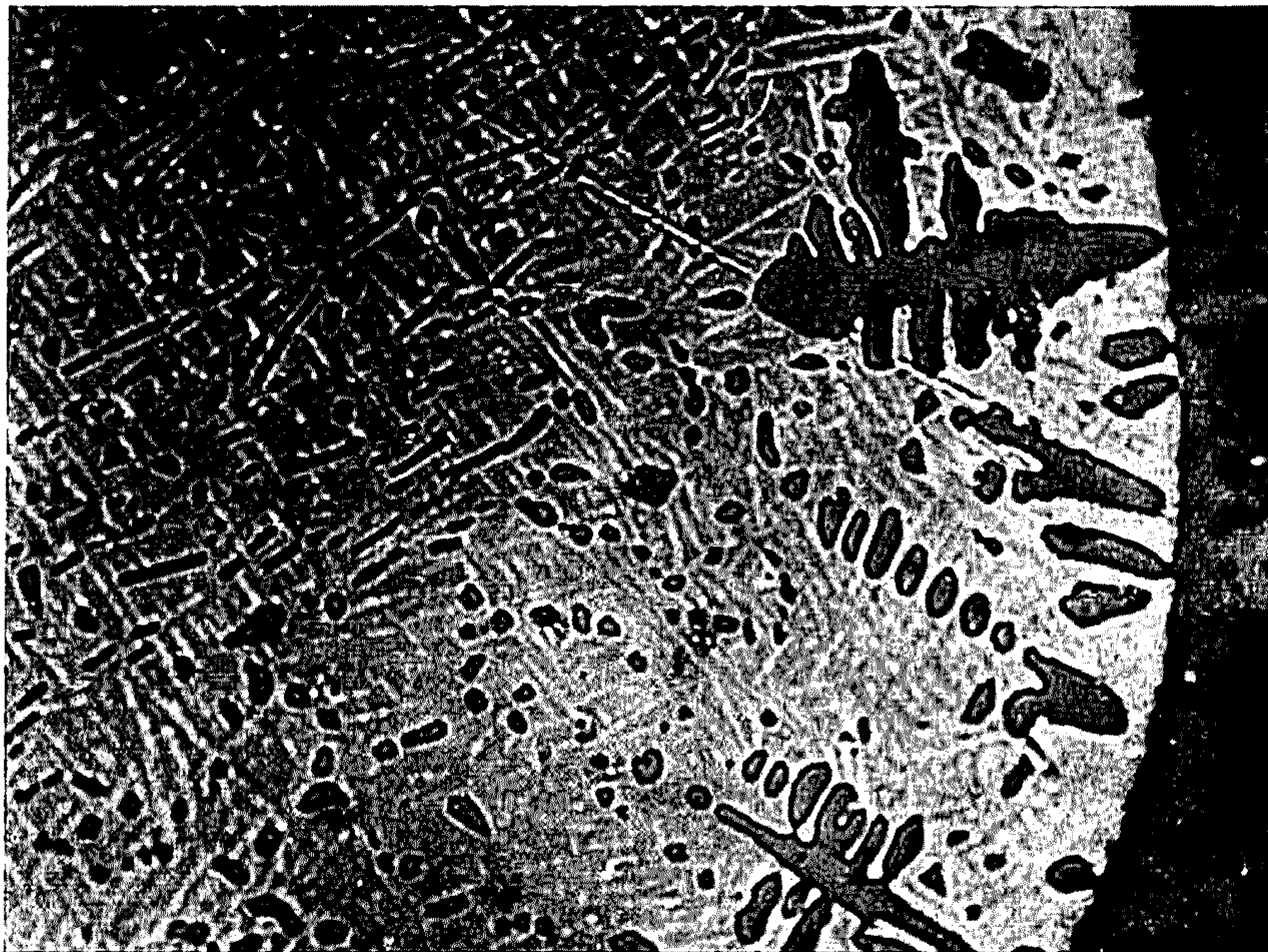
Suivant les conditions de température et de pression lors de la carburation de fils de titane par un agent gazeux, on obtient une croissance annulaire de carbure à laquelle se superpose dans certains cas une croissance dendritique.

La carburation par un agent gazeux est une méthode classique de synthèse des carbures; elle permet, en effet, d'opérer en absence pratiquement complète d'oxygène et d'azote et a l'avantage d'éviter des déplacements relatifs des phases métal-carbure-carbone, rencontrés dans la carburation par le graphite et que nous avons effectivement observés dans le cas du titane. Cette méthode permet également de faire varier la nature des agents carburants et leurs pressions partielles. Certains auteurs ont préparé ainsi du carbure de tantale [(1), (2)], du carbure de niobium (2), ou bien déposé des matériaux réfractaires, tels que des carbures, nitrures, borures, siliciures ou oxydes [(3), (4)].

La présente Note décrit en fonction des conditions opératoires, les différents aspects observés au cours de la carburation de fils de titane chauffés par effet Joule dans une enceinte étanche contenant un agent carburant et réducteur selon le dispositif précédemment décrit [(5), (6)] : carburation rapide en présence de méthane, carburation plus lente en présence de benzène ou toluène.

En présence de méthane, avec les pressions partielles utilisées, l'atmosphère est très carburante (7) et la carburation est assez rapide; ainsi, à partir de 1600°C, après quelques heures de chauffage, des fils (diamètre : 1 mm) sont entièrement carburés et constitués de cristaux assez gros (250 μ). Un chauffage de quelques heures à une température supérieure (par exemple 1800°C) permet d'homogénéiser la phase carbure; dans ces conditions, les valeurs de la microdureté Vickers sont, d'une part peu dispersées pour la même face d'un cristal et, d'autre part, très élevées, supérieures à 2 400 kgf/mm^2, ce qui indique que l'on prépare ainsi des cristaux assez homogènes et de forte stœchiométrie TiC_x, $x > 0{,}94$. Un traitement de carburation à plus basse température (1300°C) avec des temps de réaction plus courts, permet de mettre en évidence les étapes intermédiaires de la carburation; le centre du fil est constitué alors d'une zone de titane non carburé, entourée d'une zone annulaire de carbure de faible stœchiométrie où l'on observe d'ailleurs des bandes de précipitation de titane (8).

La mise en évidence des étapes intermédiaires de la carburation est plus facile, aussi bien à température moyenne qu'à température plus élevée, avec des vapeurs de benzène ou de toluène, dont le pouvoir carburant est plus faible que celui du méthane [7]. Suivant les conditions de température et les temps de carburation, on observe plusieurs types de croissance. Aux températures plus basses, 1200-1300°C, la phase carbure est disposée en anneau autour du fil et la phase titane est au centre comme en présence de méthane. La zone centrale de titane présente de nombreux



Carburation d'un fil de titane par le toluène après une carburation de 2 h à 1400°C. (G × 280.)

petits cristaux de carbure montrant qu'il y a nucléation de la phase carbure en de nombreux endroits. La disposition « en file » et la forme allongée de beaucoup de ces cristaux suggèrent que cette apparition du carbure se produit dans les joints de la phase titane par diffusion intergranulaire. Dans l'autre disposition rencontrée surtout aux températures les plus élevées 1400-1600°C, en plus des petits cristaux décrits précédemment, il apparaît des dendrites importantes (*voir* photo) dirigées de la région annulaire de carbure vers le centre, analogues à celles rencontrées dans le cas de la diffusion du carbone dans le zirconium liquide [8]. La valeur de la microdureté Vickers le long de ces dendrites de carbure de titane est comprise entre 1200 et 1400 kgf/mm^2, ce qui montre que ces dernières sont constituées de carbure de faible stœchiométrie et que la teneur en carbone diminue normalement de l'extérieur vers le centre.

Dans le cas des croissances annulaires, on a mesuré à plusieurs températures, l'épaisseur p de la couche de carbure formée en fonction du temps;

les points obtenus s'alignent en première approximation dans la représentation :

$$p^2 = f(t)$$

tant que la pénétration p reste relativement faible par rapport au rayon du fil. Des mesures de pénétration, effectuées sur des plaquettes de section rectangulaire, donnent également une relation de ce type. Ces résultats peuvent alors être interprétés par le formalisme de Wagner, en supposant que pour les faibles valeurs, la pénétration est la même pour une géométrie cylindrique que pour une géométrie plane. En première approximation, le coefficient de diffusion D ne dépend donc pas de la concentration comme dans des cas similaires [(9) à (12)]. Cependant, la difficulté de stabiliser et de mesurer la température ne permet pas de calculer effectivement le coefficient de diffusion que l'on a déterminé par d'autres méthodes.

Lorsqu'il apparaît des dendrites en avant du front continu de carburation, l'épaisseur de la zone annulaire de carbure varie en fonction du temps comme dans le cas des croissances annulaires sans dendrite; sa position est probablement déterminée par le même processus de diffusion. Ces dendrites sont sans doute dues à une instabilité constitutionnelle en avant de ce front; le caractère non isotherme d'une section droite du fil, chauffé par effet Joule et qui est plus important aux températures élevées, doit être à l'origine de cette instabilité. De fait, au cours de carburations réalisées dans des conditions isothermes par un chauffage extérieur convenable, il n'apparaît pas de dendrite.

La D. R. M. E. nous a apporté son aide pour ce travail (Contrat D. R. M. E. 67-34-405).

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) G. SANTORO, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 1361.
(2) H. E. MAC COY. *J. Less Common Metals*, 12, 1967, p. 139.
(3) I. E. CAMPBELL, C. F. POWELL, D. H. NOWICKI et B. W. GONSER, *J. Electrochem. Soc.*, 96, 1949, p. 318.
(4) C. F. POWELL, J. H. OXLEY et J. M. BLOCHER, *Vapor deposition*, Wiley, 1966, chap. II, p. 368.
(5) J. L. CHERMANT et A. DESCHANVRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1968, p. 2373.
(6) J. L. CHERMANT, *Thèse*, Caen, mars 1969.
(7) F. D. RICHARDSON, *J. Iron Steel Inst.*, 1963, p. 33.
(8) J. L. CHERMANT et A. DESCHANVRES, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 382.
(9) L. M. ADELSBERG, L. H. CADOFF et J. M. TOBIN, *Trans. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 972.
(10) F. C. WAGNER, E. J. BURCUR et M. A. STEINBERG, *Trans. A. S. M.*, 48, 1956, p. 742.
(11) C. A. VANSANT et W. C. PHELPS, *Trans. A. S. M.*, 59, 1966, p. 105.
(12) L. M. ADELSBERG et L. H. CADOFF, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 933.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle*
Faculté des Sciences de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $GeSe_2$-CdSe. *Identification du composé* Cd_4GeSe_6. Note (*) de MM. **Pierre Quenez** et **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diagramme de phases du système $GeSe_2$-CdSe a été construit par diffractométrie de rayons X et par analyse thermique différentielle. Un composé défini de formule Cd_4GeSe_6 a été observé; il est monoclinique avec $a = 12{,}81 \pm 0{,}02$ Å; $b = 7{,}38 \pm 0{,}01$ Å; $c = 12{,}79 \pm 0{,}02$ Å; $\beta = 109^\circ 34 \pm 0{,}10'$. Il subit une décomposition péritectique à 840°C. L'eutectique entre Cd_4GeSe_6 et $GeSe_2$ fond à 780°C et a pour composition $GeSe_2 . 0{,}428$ CdSe.

Corrélativement, le diagramme Ge-Se, dans sa portion $GeSe_2$-GeSe a été étudié.

A la suite de notre travail sur le système GeTe-CdTe ([1]) nous avons entrepris l'étude du système $GeSe_2$-CdSe. Les diverses compositions ont été préparées par union directe des éléments. Les matières premières utilisées ont une pureté élevée : Ge 50 Ω/cm; Cd 5 N et Se de qualité redresseur. Leur mélange est conditionné en ampoule de silice vide d'air. Il

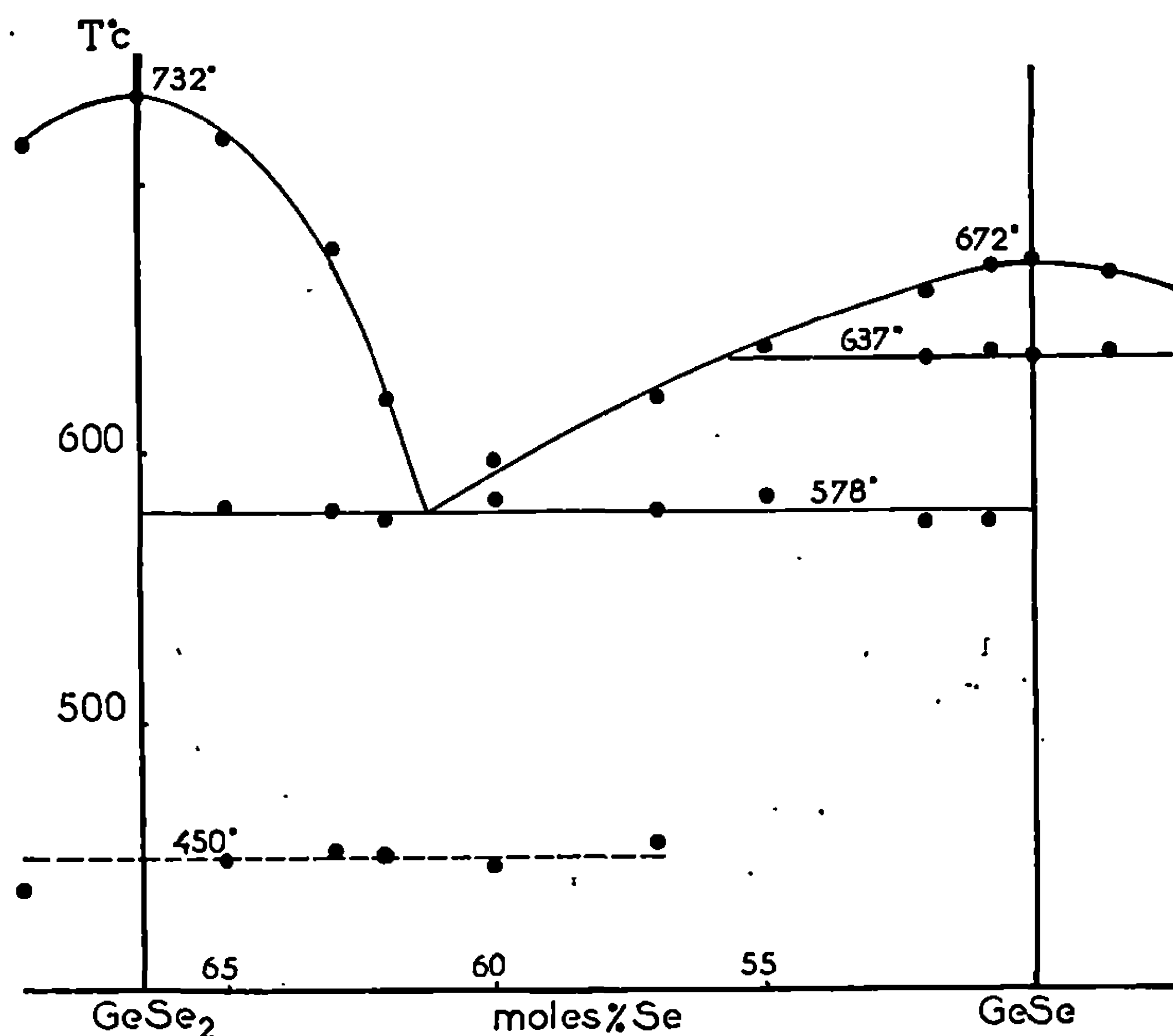


Fig. 1.

est d'abord porté à une température suffisante pour l'amener à la fusion pendant 1 h. Ensuite, on recuit à 550°C pendant 48 h et on trempe à l'air.

Le diagramme de phases a été établi par analyse thermique différentielle (A. T. D.) et par diffractométrie de rayons X ([1]). L'analyse thermique différentielle est effectuée en ampoule scellée.

Nous avons été amenés dans un premier temps à revoir le système Ge-Se dans sa portion comprise entre $GeSe_2$ et GeSe. Ce système avait

déjà été étudié par Liu Ch'U hua et A. S. Pashinkin ([2]) qui signalaient un point de fusion congruent pour $GeSe_2$ et un point de fusion incongruent pour GeSe. Plus récemment G. Z. Vinogradova et coll. ([3]), ont observé une fusion congruente pour les deux composés $GeSe_2$ et GeSe. De plus, ces auteurs ont relevé un eutectique correspondant à la composition $GeSe_{1,62}$.

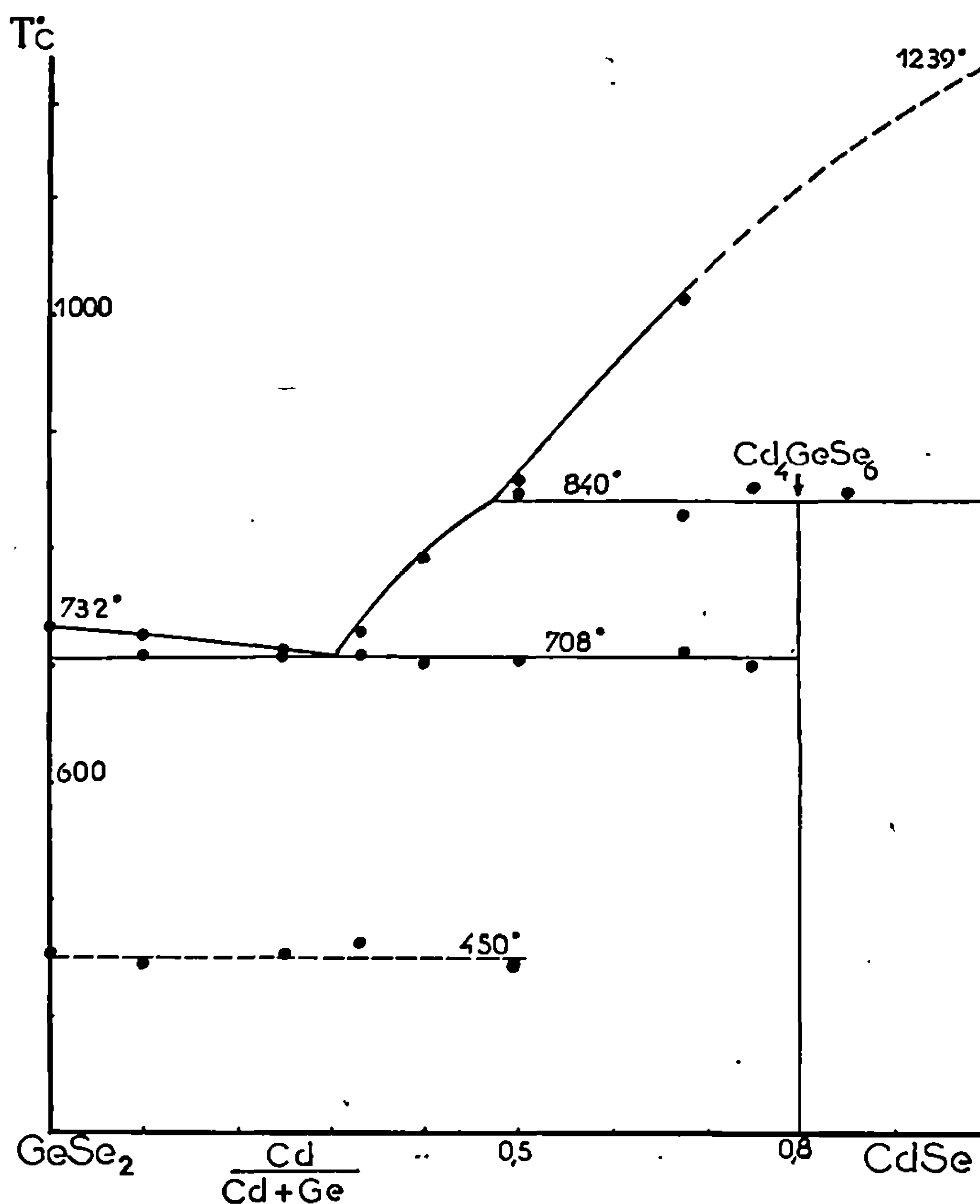


Fig. 2.

Pour notre part, dans le diagramme GeSe-$GeSe_2$, nous avons noté un eutectique correspondant à la composition $GeSe_{1,58}$ qui fond à 578°C (*fig.* 1), un point de fusion congruent pour $GeSe_2$ à 732°C et un point de fusion congruent pour GeSe à 672°C. En plus, pour $GeSe_2$ et les compositions qui lui sont proches, la trempe à l'air des échantillons à partir de l'état liquide conduit à des produits dans lesquels $GeSe_2$ se trouve à l'état vitreux, amorphe à l'examen par rayons X. L'A. T. D. montre pour de tels échantillons un accident exothermique à la température de 450°C. Par contre, les échantillons recuits à 550°C, même trempés par la suite, ne présentent point le phénomène ci-dessus comme on devrait s'y attendre, ce qui montre bien la métastabilité de cet état vitreux. Cela confirme les conclusions de N. A. Goryunova et B. T. Kolomiets ([4]) et de J. A. Savage

et S. Nielsen (9) concernant la forme vitreuse de $GeSe_2$. D'autre part, pour GeSe et les compositions voisines nous avons observé un accident endothermique à 637°C qui serait dû à une transformation allotropique.

Le diagramme $GeSe_2$-CdSe (*fig.* 2) établi dans les mêmes conditions a révélé la présence d'un seul composé défini Cd_4GeSe_6. Ce composé subit une décomposition péritectique à 840°C. Entre $GeSe_2$ et Cd_4GeSe_6 se trouve un eutectique dont la composition est approximativement $GeSe_2$.0,428 CdSe et qui fond à 708°C.

Aux environs de la température de 450°C et pour les compositions proches de $GeSe_2$, nous avons noté également des accidents exothermiques inhérents à la dévitrification et cela dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Nous avons parallèlement vérifié par les spectres X la nature des phases solides en présence pour chacun des échantillons ayant subi l'A. T. D. Ces observations cristallographiques sont en parfait accord avec notre représentation du diagramme de phases.

Le composé Cd_4GeSe_6 se rattache à une famille de composés dont l'étude avait rencontré quelques difficultés [(5), (6)] résolues plus récemment [(7), (8)]. Ce composé est isotype de son homologue soufré décrit par Serment (8). Le réseau est monoclinique avec les paramètres :

$$a = 12,81 \pm 0,02 \text{ Å}; \quad b = 7,38 \pm 0,01 \text{ Å};$$
$$c = 12,79 \pm 0,02 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \beta = 109^\circ 34' \pm 0,1'.$$

Le diagramme Debye-Scherrer de Cd_4GeSe_6 comporte notamment les réflexions indiquées dans le tableau suivant :

TABLEAU.

d_{mes} (Å).	Indices *hkl*.	Intensités observées.
5,20	$20\bar{2}$	f
4,780	$11\bar{2}$	f
4,008	112	f
3,680	020, $31\bar{1}$, 202, $11\bar{3}$	F
3,531	021, 310, $31\bar{2}$	F
3,144	$20\bar{4}$, $31\bar{3}$, $40\bar{2}$ / 220, 022, 113, 311	F
3,005	004, $22\bar{2}$, 400	F
2,919	$22\bar{3}$	f
2,712	$31\bar{4}$	f
2,333	131, 420	tf
2,290	223, 510	tf
2,186	132, 421	tf
2,127	115, $33\bar{1}$, 511	F
2,013	$33\bar{3}$	F
1,765	$13\bar{5}$, 026, 225, 042, 240	m
1,739	206, 333	m

F : forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible.

En conclusion notre étude du diagramme de phases du système CdSe-$GeSe_2$ montre l'existence d'un composé défini de formule Cd_4GeSe_6. Ce dernier subit une décomposition péritectique à T = 840°C. Ce diagramme apporte, en plus, une preuve supplémentaire de la formule exacte des composés de même famille décrits par plusieurs auteurs et pour lesquels la formule chimique était restée dans l'indétermination avant les travaux de Serment [8].

(*) Séance du 23 juin 1969.

[1] P. Quenez et P. Khodadad, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3.
[2] Liu Ch'U-hua, A. S. Pashinkin et A. V. Novoselova, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 146, 1962, p. 1092.
[3] G. Z. Vinogradova, J. A. Demboskii et N. B. Sivkova, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 13 (7), 1968, p. 1051.
[4] N. A. Goryunova et B. T. Kolomiets, *Ail-union Conf. Glass. state*, 3rd, Leningrad, 1959, p. 58 (Publ. 1960).
[5] H. Hahn et Ch. de Lorent, *Naturwiss.*, 45, 1958, p. 621.
[6] R. Nitsche, *Z. Krist.*, 120, 1964, p. 229.
[7] E. Kaldis et R. Widmer, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 1967.
[8] J. Serment, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1967.
[9] J. A. Savage et S. Nielsen, *Physics and Chem. of Glasses*, 5 (3), 1964, p. 82.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

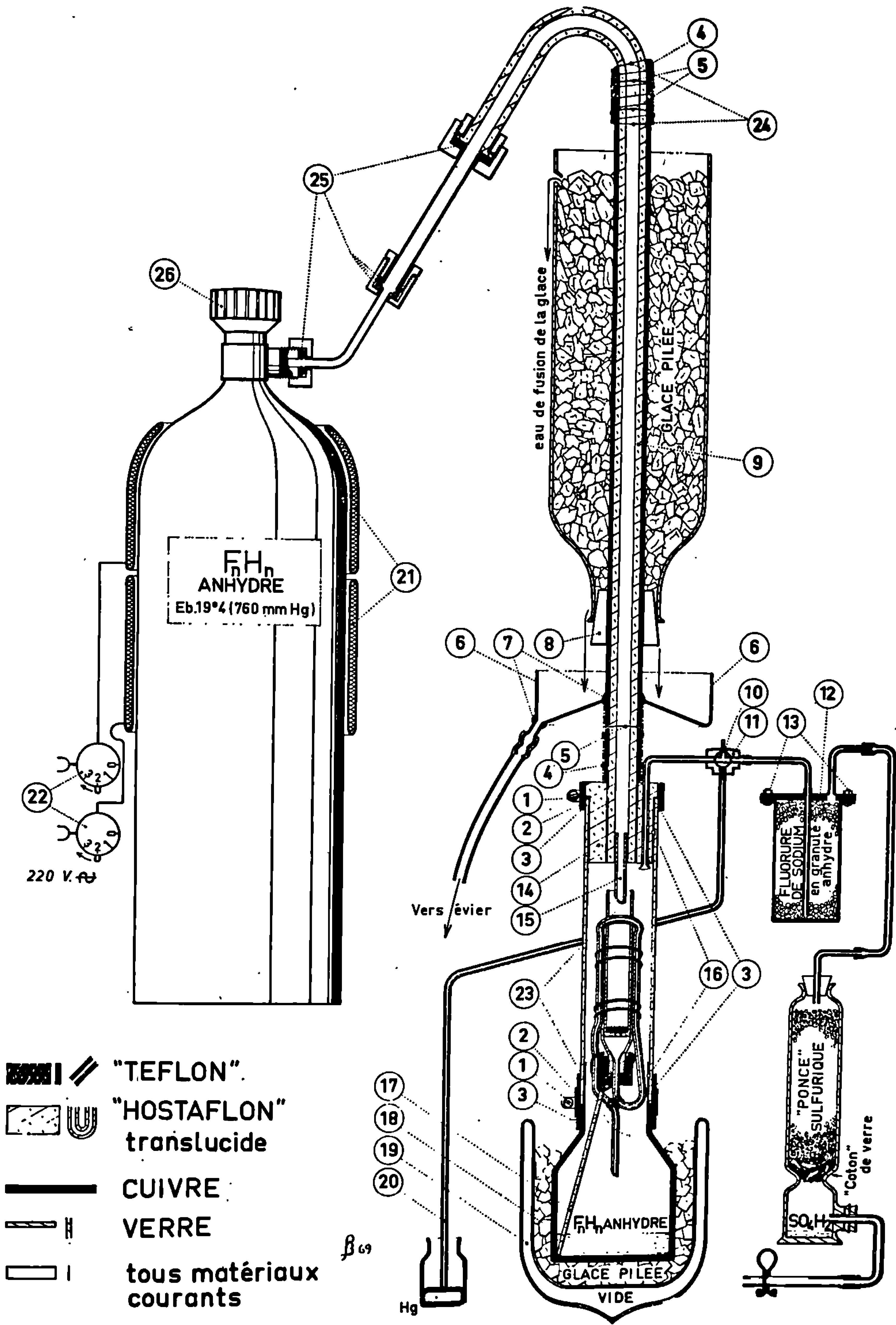
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le dispositif expérimental hydrofuge et inattaquable aux dérivés fluorés permettant l'isolement du perfluorure de nickel* [(1), (2), (3)] *après séparation de l'acide fluorhydrique anhydre ayant servi à le purifier.* Note (*) de M. **Michel Page**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir insisté sur les précautions d'obtention anhydre de l'électrolyte générateur pour aboutir à la formation de perfluorure de nickel [(1), (2), (3)] dans la cellule électrolytique à fluor modifiée (2) à cet effet, on décrit et présente l'appareillage, déjà mentionné, qui permet son isolement en associant l'emploi du cuivre, du « téflon » (4) et de l' « hostaflon » (5), de façon à obtenir un ensemble répondant à des impératifs qui seront précisés.

En terminant la présentation de l'ensemble expérimental grâce auquel le perfluorure de nickel [(1), (2), (3)] est purifiable et isolable, nous avons à préciser les précautions d'obtention et conservation anhydre de l'électrolyte FK.3 FH, sans lesquelles la présence d'humidité entraîne la formation d'un fluor impur mêlé d'oxyde de fluor, tandis que le perfluorure se décompose au fur et à mesure qu'il apparaît. Pour préparer ce sel non commercialisé, préconisé par Lebeau et Damiens pour leur cellule à fluor,

Explication de la figure

(1) Vis de serrage des colliers « serflex »;
(2) Colliers « serflex »;
(3) Colliers d'étanchéité de « téflon » découpés dans une plaque mince;
(4) Papier-filtre « anti-rosée »;
(5) Ligatures de maintien;
(6) Récipient de cuivre à fond conique évacuateur d'eau;
(7) Brasages;
(8) Bouchon de caoutchouc;
(9) Long tube d' « hostaflon » à parois épaisses;
(10) Raccord triple de cuivre en « T »;
(11) Robinet à trois voies avec sa clé;
(12) Joint de « téflon » d'étanchéité;
(13) Boulons et écrous de serrage en cuivre;
(14) Bouchon usiné au tour en « hostaflon » à deux trous;
(15) Petit tube d'écoulement à parois minces d' « hostaflon »;
(16) Couches de graisse chloro-fluorée « Kel-F » d'étanchéité;
(17) Béquille de soutien en « hostaflon »;
(18) « Bouteille » en cuivre à goulot et fond brasés;
(19) Vase isolant de Dewar pour glace et neige carbonique;
(20) Tube de « téflon » effleurant le mercure en constituant une soupape de sûreté en vue d'une éventuelle surpression de vapeur de FH;
(21) Deux « cataplasmes » chauffants électriques sous 220 V à résistances thermiquement isolées;
(22) Réglage de leur intensité de chauffe à trois positions;
(23) « Chambre » de purification du perfluorure et dispositif de siphonage (3);
(24) Raccord étanche « anti-rosée » par ruban adhésif plastique « scotch »;
(25) Joints de « téflon »;
(26) Sortie de vapeurs de FH par pointeau commandé par une « tête » cannelée.

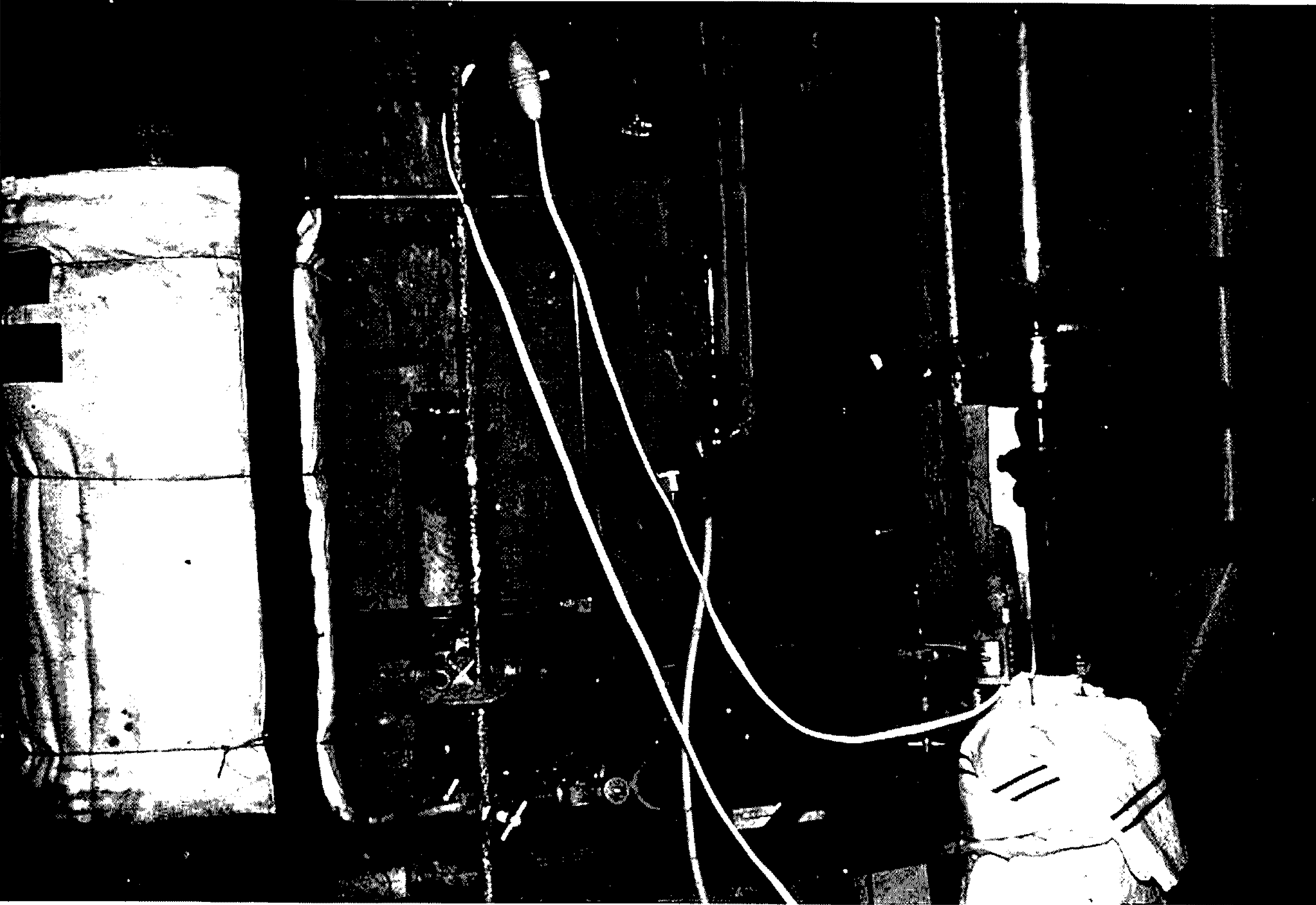


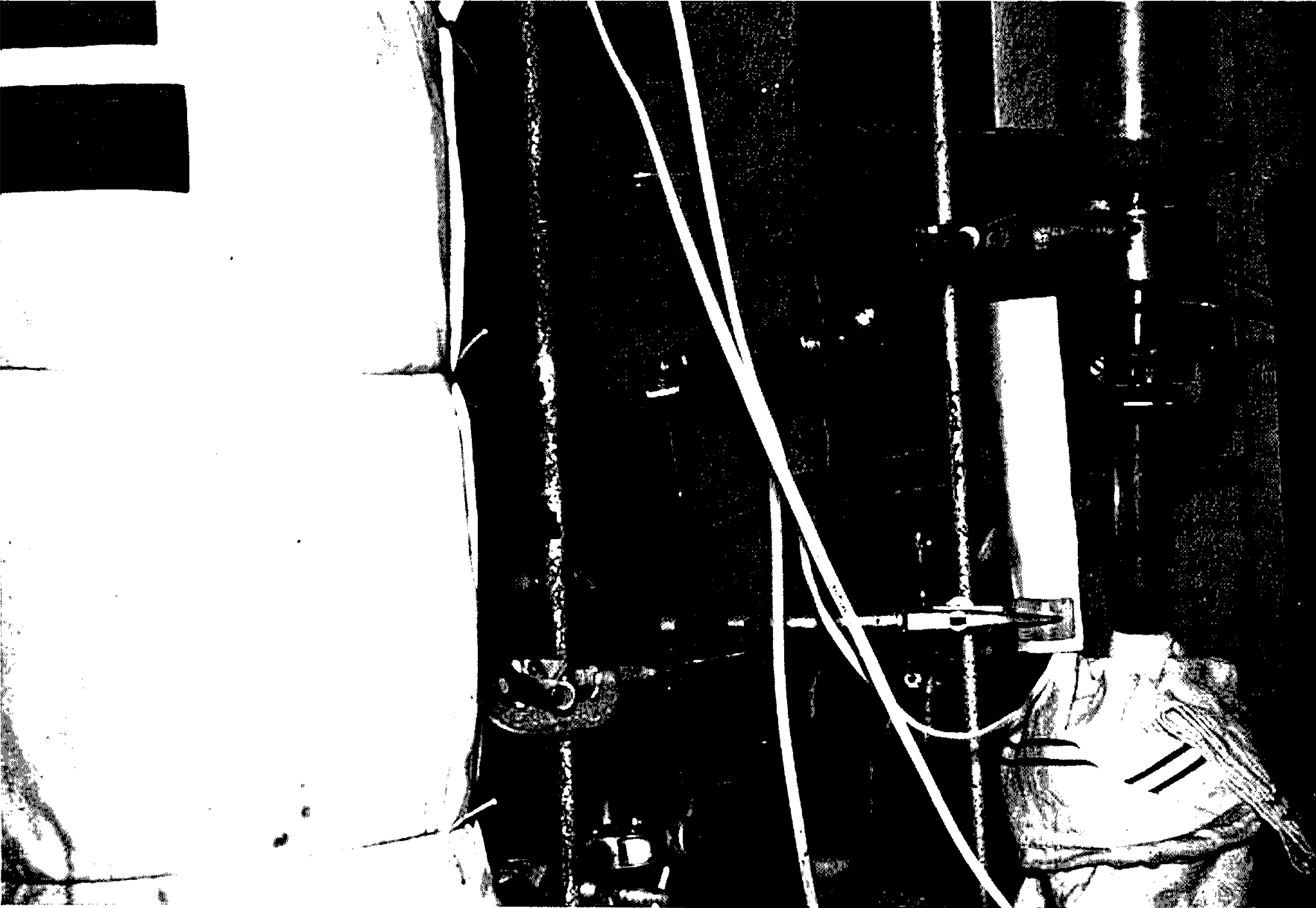
F_nH_n
ANHYDRE
Eb.19°4 (760 mm Hg)
eau de fusion de la glace
GLACE PILÉE
Vers évier
220 V.
FLUORURE DE SODIUM
en granulé anhydre
"PONCE" SULFURIQUE
"Coton" de verre
SO_4H_2
F_nH_n ANHYDRE
GLACE PILÉE
VIDE
Hg
"TEFLON".
"HOSTAFLON" translucide
CUIVRE
VERRE
tous matériaux courants

nous partîmes du fluorure monoacide de potassium FK.FH « Prolabo-R. P. », que l'on ne peut estimer anhydre. On procéda donc à une dessiccation très soignée de ses cristaux étalés sur une plaque de cuivre par un séjour de plusieurs semaines à l'étuve à 120° au moins en les remuant souvent ce qui évite leur aglomération et facilite le départ de l'eau d'interposition.

Ceux-ci étaient introduits à la sortie de l'étuve dans une « bouteille » de cuivre elle-même maintenue à l'étuve, du type imaginé par Domange et Neudorfer ([6]) pour éviter toute pénétration d'humidité dans l'électrolyte et préparer ainsi un fluor pur sans oxyde de fluor. Ce perfectionnement apporté par eux à la préparation du fluor pour augmenter sa pureté a sans nul doute rendu possible au cours de la marche des cellules habituelles à fluor la formation d'un peu de perfluorure qu'ainsi nous avons pu déceler en supprimant la souillure de l'électrolyte par de l'eau qui décomposait le perfluorure au moment de sa formation. Le sel FK.3 FH s'obtient en distillant 1000 g d'acide fluorhydrique anhydre dans un appareil de cuivre étanche avec réfrigérant à eau, vissé en interposant un joint de « téflon » sur la bouteille de cuivre garnie dans l'espace annulaire autour du « champignon » central ([6]) de 1950 g de FK.FH sec et plongée dans de la glace mêlée de « sel ». L'acide provenait d'une bouteille d'acier à robinet-pointeau ([7]) posée sur une bascule et reliée « en souplesse » au réfrigérant par un long tube de cuivre recuit enroulé en une hélice elle-même recourbée en « lyre » ce qui permet les pesées avec une erreur négligeable. Le chauffage fournissant les vapeurs de FH était aussi obtenu par des « cataplasmes » chauffants électriques sous 220 V (Cf. *fig. et planche I*).

Description du dispositif de traitement à l'abri de l'humidité du perfluorure de nickel en vue de son isolement, en présence de l'acide fluorhydrique anhydre ayant servi à purifier le produit « brut » dans l'extracteur déjà décrit faisant partie de ce même ensemble. — Nous complèterons la figure, les deux photographies et la légende ci-après en précisant les raisons des particularités qui évitent quelque inconvénient responsable d'un échec antérieur. L'interposition d'un récipient de cuivre rempli de granulé anhydre de fluorure de sodium, fixateur de l'excès de vapeur de FH, sur le trajet de la canalisation faisant communiquer la chambre de purification avec l'atmosphère extérieure par l'intermédiaire d'une colonne desséchante à « ponce sulfurique » qui en retient l'humidité évite l'attaque de la pierre ponce et du verre de celle-ci jusqu'à son obstruction par désagrégation de la pierre ponce et même son explosion sous la pression du gaz tétrafluorure de silicium accumulé contre des parois de verre amincies et rendues moins résistantes par la corrosion. Nous avions dû prévoir sur le trajet de communication avec cet « absorbeur » de vapeurs de FH, un dispositif de sûreté destiné à évacuer d'éventuelles surpressions de vapeurs de FH avec un robinet à trois voies les acheminant au dehors par un tube latéral de « téflon » qui effleure la surface d'un « bain » de mercure; il est prudent parfois de s'assurer qu'une telle éventualité ne s'est pas réalisée. L'adoption





d'un tube d'« hostaflon » pour conduire l'acide tant en vapeur que liquide à la « chambre » de traitement du perfluorure nous a été imposée par l'excessive attaque que subirait ainsi un tube de cuivre à cause du ruissellement de l'acide liquide avec entraînement d'impuretés, fluorures de cuivre, oxydes, etc, qui souillaient en les rendant inutilisables nos petites quantités de perfluorure. En revanche, la faible conductibilité calorifique de l' « hostaflon » ($1{,}44 . 10^{-4}$ cal/cm/cm^2/s/°C) rendait plus malaisée l'obtention d'une réfrigération assez efficace pour aboutir à la condensation des vapeurs d'acide.

Le dispositif de réfrigération finalement mis au point comporte le triple avantage de supprimer toute possibilité de suintement d'eau au niveau des raccords des différentes pièces d'« hostaflon », d'assurer la rigidité de la partie descendante du tube d' « hostaflon » en répartissant également sur toute sa longueur et son pourtour les nécessaires « contraintes » qui lui sont imposées de façon à éviter une rupture de cette matière assez fragile sans qu'un tel accident soit tout à fait exclu plus haut au niveau de la courbure pourtant réalisée par façonnage à chaud, enfin de permettre une condensation suffisante des vapeurs de FH le long du tube par une bonne utilisation et une bonne répartition des « frigories » apportées par la glace qui, étant uniformément accumulées dans une masse importante de cuivre, se transmettent au mieux à travers l' « hostaflon » en palliant dans une certaine mesure la si faible conductibilité thermique de cette matière.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) M. PAGE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1138.

(2) M. PAGE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2094.

(3) M. PAGE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1775.

(4) « Téflon » : nom commercial (U. S. A.) du poly-tétrafluoroéthylène.

(5) « Hostaflon » : nom commercial (= Kel-« F » : U. S. A.) du poly-trifluoromonochloroéthylène (= Voltalef : France).

(6) L. DOMANGE et J. NEUDÖRFER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 728-730.

(7) En provenance de l'usine de « Pierre-Bénite » de la Société d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine.

(*Laboratoire de Chimie analytique II, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur trois oxydes ternaires du rhénium* VII : $Ti_2Re_2O_{11}$, $Nb_4Re_2O_{17}$ *et* $NbReO_6$. Note (*) de Mme **Marie-Renée Lee** et M. **William Freundlich**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'oxyde Re_2O_7 à l'état vapeur sur les oxydes TiO_2 et Nb_2O_5 conduit à la formation des phases ternaires de composition $Ti_2Re_2O_{11}$, $Nb_4Re_2O_{17}$ et $NbReO_6$. Identification cristalline et étude de leur stabilité.

Récemment, nous avons signalé que l'oxyde Re_2O_7 à l'état vapeur réagit avec les oxydes des éléments de transition IV et V *a* en donnant des phases ternaires. Ainsi avec V_2O_5, deux composés ont été préparés : $VReO_6$ et $VReO_{5,5}$.

La présente Note concerne les résultats obtenus avec les oxydes TiO_2 et Nb_2O_5.

Dans les deux cas on opère en tube de silice scellé sous vide. La réaction est réalisée suivant deux modes opératoires :

— l'oxyde Re_2O_7 en excès, et l'autre oxyde, sont placés dans des creusets en platine séparés par une paroi poreuse. La quantité de Re_2O_7 combinée est suivie en fonction de la température par l'augmentation du poids du creuset contenant TiO_2 ou Nb_2O_5;

— les deux oxydes en proportion variable, placés dans un même creuset, sont chauffés à des températures convenables, fixées par les résultats donnés par la méthode précédente.

La décomposition thermique sous courant d'argon, qui aboutit au départ quantitatif de l'oxyde Re_2O_7, permet de préciser la composition des phases obtenues.

Système Re_2O_7-TiO_2 : Une seule phase est mise en évidence : $Ti_2Re_2O_{11}$ (rapport moléculaire $Re_2O_7/TiO_2 = 0,5$). La réaction est totale à 650° en 2 h. Au-dessus de cette température, il y a décomposition avec transformation de TiO_2 anatase en forme rutile qui ne se combine pas avec l'oxyde Re_2O_7.

Signalons que si l'on utilise un excès de Re_2O_7, la composition de la phase peut varier jusqu'au rapport moléculaire $Re_2O_7/TiO_2 = 0,6$.

Le composé $Ti_2Re_2O_{11}$ est une poudre bleu mauve, déliquescente, stable à l'air sec jusqu'à 400°C.

Système Re_2O_7-Nb_2O_5 : Deux phases sont identifiées : $Nb_4Re_2O_{17}$ (rapport moléculaire $Re_2O_7/Nb_2O_5 = 0,5$) et $NbReO_6$ (rapport moléculaire $Re_2O_7/Nb_2O_5 = 1$). La première se forme à 500°, la seconde au-dessus de 700°.

Les faits suivants sont à signaler :

— en présence d'un excès de Re_2O_7 la composition de la phase $Nb_4Re_2O_{17}$ peut varier jusqu'au rapport moléculaire $Re_2O_7/Nb_2O_5 = 0,75$;

TABLEAU.

Phase $Ti_2Re_2O_{11}$.

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
10,20	tf	3,49	f	2,42	tf
6,80	f	3,40	TF	2,36	f
5,68	F	3,29	m	2,31	tf
5,15	f	3,08	m	2,28	tf
4,84	tf	2,84	tf	2,20	f
4,55	f	2,73	M	2,13	f
4,14	f	2,63	tf	2,08	f
3,95	TF	2,59	tf	2,05	m
3,75	TF	2,56	M	1,88	m
3,61	f	2,46	m	1,81	m

Phase $Nb_4Re_2O_{17}$.

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
13,00	tf	3,47	M	2,32	f
8,40	tf	3,32	tf	2,29	f
7,28	tf	3,16	tf	2,22	f
4,84	m	3,07	tf	2,17	f
4,23	tf	2,99	f	2,14	f
4,13	m	2,87	f	2,09	tf
4,02	m	2,78	F	2,00	f
3,90	f	2,74	m	1,92	f
3,81	F	2,63	f	1,90	f
3,72	TF	2,57	m	1,86	M
3,62	f	2,49	m	1,74	M

Phase $NbReO_6$.

d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	h, k, l.	I.
3,80	3,80	2 0 0	TF
2,80	2,79	2 0 2	F
1,90	1,90	4 0 0	M
1,75	1,75	3 3 1	M
$1,39_5$	1,39	4 0 4	M

— chauffée au-dessus de 700° en tube scellé, cette phase se décompose en donnant $NbReO_6$ et Nb_2O_5;

— le composé $NbReO_6$ présente une structure déformée de la pérovskite, probablement de symétrie quadratique, dont les paramètres sont $a = 7,6$ Å et $c = 8,2$ Å.

Les deux oxydes ternaires sont stables à l'air jusqu'à 440°.

Les spectres Debye-Scherrer sont donnés dans le tableau.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Stéréochimie en Chimie minérale. Peroxocomposés moléculaires du molybdène VI et du tungstène VI avec des coordinats monodentates et bidentates.* Note (*) de MM. **René Kergoat** et **Jacques E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Quatre nouveaux peroxocomposés du molybdène et du tungstène avec des coordinats neutres sont préparés et étudiés : $Mo(O—O)_2O$(*o*-phén.), $W(O—O)_2O$ (o-phén.), $Mo(O—O)_2O[OAs(C_6H_5)_3]_2$, $W(O—O)_2O[OAs(C_6H_5)_3]_2$. Des mesures analytiques, conductimétriques, spectroscopiques dans l'infrarouge, magnétiques et par diffraction X confirment les formules proposées.

Des oxodiperoxocomposés du chrome VI ont été isolés avec des bases hétérocycliques, monodentates (la pyridine) [(1), (2), (3)] et bidentates (*o*-phénanthroline et 2.2'-bipyridyle) (1). Jusqu'à ces derniers temps les seuls complexes du molybdène VI contenant le groupement $Mo(O—O)_2O$ mononucléaire avaient été obtenus avec l'oxyde de triphénylphosphine, le dioxyde de bisdiphénylphosphine-éthane (4) et l'ion F^- : $(MoO_5F_2)^{2-}$ [(5), (6)]. Parmi les autres composés peroxydés du molybdène et du tungstène signalons les peroxomolybdates de pyridinium [(7), (8)] et les peroxomolybdate et peroxotungstate de potassium [(9), (10)]. Différentes études physiques tendent à prouver l'existenee d'ions dimères $(M_2O_{11})^{2-}$ et $(M_2O_{11}, 2H_2O)^{2-}$ (M = Mo et W). Citons en particulier les travaux de P. Souchay en solution [(11), (12)], et les études par diffraction X de F. W. B. Einstein, B. R. Penfold (10) et de A. Mitschler, J. M. Le Carpentier et R. Weiss (13).

Pour les composés moléculaires du chrome, les diverses structures cristallines étudiées par R. Stomberg (14) mettent en évidence la coordinence sept dans le cas de deux coordinats identiques et de coordinat bidentate. Notre intention était de préparer des nouveaux oxodiperoxocomposés moléculaires du molybdène et du tungstène, de même configuration électronique externe que celle du chrome, et contenant les groupements mononucléaires $Mo(O—O)_2O$ ou $W(O—O)_2O$. La parution toute récente de la publication de H. Mimoun, I. Serée de Roch et L. Sajus (15) sur les oxodiperoxocomposés du molybdène et du tungstène nous a obligés à éliminer dans cette Note un certain nombre de conclusions originales obtenues dans notre laboratoire, entre autres celles relatives aux coordinats diméthylformamide, oxyde de triphénylphosphine, hexaméthylphosphoramide et 2.2'-bipyridyle. Nous apportons ici avec des coordinats différents : l'oxyde de triphénylarsine et l'*o*-phénanthroline, quelques résultats nouveaux qui confirment leurs travaux. Pour affirmer que ces molécules interviennent dans la sphère de coordination du métal et que

les composés ne sont pas ioniques nous avons effectué une étude par spectroscopie infrarouge et des mesures conductimétriques.

Les différents complexes décrits sont les suivants : L'oxodiperoxo-(2.2'-bipyridyle) molybdène VI : $[Mo(O–O)_2O(C_{10}H_8N_2)]$ (MoO_6 bipy.) ; l'oxodiperoxo-(2.2'-bipyridyle) tungstène VI : $[W(O–O)_2O(C_{10}H_8N_2)]$ (WO_5 bipy.) ; l'oxodiperoxo-(*o*-phénanthroline) molybdène VI : $[Mo(O–O)_2O(C_{12}H_8N_2)]$ (MoO_5 *o*-phén.) ; l'oxodiperoxo-(*o*-phénanthroline) tungstène VI : $[W(O–O)_2O(C_{12}H_8N_2)]$ (WO_5 *o*-phén.) ; l'oxodiperoxo-bis-(oxyde de triphénylarsine) molybdène VI : $Mo(O–O)_2O[OAs(C_6H_5)_3]_2$; ($MoO_5[OAsTP]_2$) ; l'oxodiperoxo bis (oxyde de triphénylarsine) tungstène VI : $W(O–O)_2O[OAs(C_6H_5)_3]_2$ ($WO_5[OAsTp]_2$).

Dans le domaine spectral infrarouge 500-1000 cm^{-1} sont généralement observées les bandes d'absorption ν(M=O libre), ν(O—O) des groupements peroxo et $\nu\left(M\langle{}^{O}_{O}\right)$ [(4), (8), (16), (17), (18), (19), (20)]. Dans le tableau

TABLEAU.

Bandes d'absorption des complexes.

Composé.	ν(M=O).	ν(O—O).	$\nu\left(M\langle{}^{O}_{O}\right)$ sym.	$\nu\left(M\langle{}^{O}_{O}\right)$ asym.
MoO_5 (bipy	938	863–859	535	580
WO_5 (bipy.)........	947	850–835	545	597
MoO_5 (o-phén.)......	952	867–857	538	588
WO_5 (o-phén.).......	959	858–841	550	595
MoO_5 $[OAsTP]_2$	952	860–840	535	580
WO_5 $[OAsTP]_2$......	958	857–833	535	580

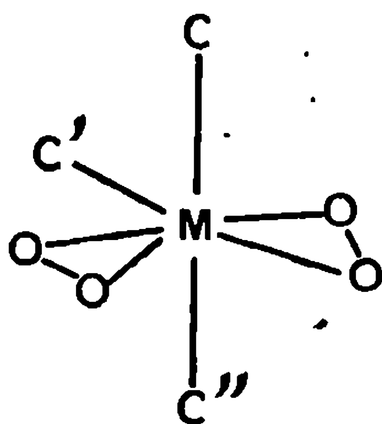
est indiquée l'attribution possible des bandes du groupement $M(O—O)_2O$ dans les divers complexes. Nous remarquons que pour les complexes également préparés par H. Mimoun, I. Serée de Roch et L. Sajus nos conclusions sont très proches des leurs.

Dans le cas où le coordinat est l'*o*-phénanthroline et la 2.2'-bipyridyle on observe les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations C=N et des modes de déformation C—H dans les régions 1610, 1430 et 770 cm^{-1} en accord avec les études faites avec des métaux différents [(21), (22), (23)]. L'augmentation de la fréquence de vibration C=N observée sur nos spectres avec ces coordinats est caractéristique des liaisons par l'azote sur le métal de transition. De plus, l'absence de bandes vers 2400 cm^{-1}, région où doivent se trouver les vibrations N—H du cation bipyridinium et phénanthrolinium nous permet d'admettre que les atomes d'azote de la 2.2'-bipyridyle et de l'*o*-phénanthroline sont directement liés au molybdène et au tungstène.

Avec l'oxyde de triphénylphosphine on observe deux bandes de vibration $P \rightarrow O$ déplacées vers les basses fréquences. Ceci laisse supposer une fixation du coordinat sur le métal par l'intermédiaire de l'oxygène. Par contre, dans les composés analogues de l'oxyde de triphénylarsine nos résultats sont différents. La bande de vibration $As \rightarrow O$ située à 880 cm^{-1} dans le coordinat libre est déplacée vers les hautes fréquences dans les complexes : ($MoO_5[OAsTP]_2$: $As \rightarrow O = 892$ cm^{-1}, $WO_5[OAsTP]_2$ $As \rightarrow O = 885$ cm^{-1}). Cette anomalie a déjà été signalée par D. M. L. Goodgame et F. A. Cotton ([24]) dans les dichloro et dibromo bis (oxyde de triphénylarsine) de manganèse II. L'ordre de la liaison $As \rightarrow O$ est diminué lorsqu'il existe une liaison par l'oxygène, et c'est généralement un abaissement du nombre d'ondes qui est observé. Les mesures conductimétriques effectuées dans le nitrobenzène et le nitrométhane pour des concentrations 10^{-3} M (Λ de l'ordre de 5 à 10 $\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$ à 20°C) sont une preuve supplémentaire pour affirmer que les complexes ne sont pas ioniques.

Le degré d'oxydation du molybdène et du tungstène a été vérifié par des mesures magnétiques effectuées à température ambiante. Les différents composés sont légèrement paramagnétiques. Les moments magnétiques sont de l'ordre de 0,1 à 0,2 μ_B à 298°K, ce qui indique que le molybdène et le tungstène se trouvent au degré d'oxydation VI. Le faible moment magnétique observable également dans les peroxocomposés du chrome ([25]), du niobium et du tantale ([26]) indique l'absence de « composante de spin », et est probablement dû à un léger paramagnétisme indépendant de la température.

On a comparé les diagrammes de poudres obtenus par diffraction de rayons X en chambre Debye-Scherrer. Les distances réticulaires sont analogues pour les deux complexes de la 2.2'-bipyridyle d'une part, ceux de l'*o*-phénanthroline d'autre part, et enfin pour les quatre complexes des oxydes de triphénylphosphine et triphénylarsine. R. Stomberg ([27]) propose pour les composés du chrome une liaison par l'intermédiaire des électrons $\pi^* 2p_y$ des orbitales occupées antiliantes des groupements peroxydes et des orbitales vides $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} du métal de transition.



Par analogie avec les structures cristallines précédemment décrites avec le chrome ([14]) nous proposons un arrangement des atomes liés au métal suivant le schéma : où C, C', C'' sont les extrémités des atomes donneurs

des groupements monodentates ou bidentate, avec une double liaison métal-oxygène pour l'oxygène non peroxydé du groupement MO_5. D'autres études ont été effectuées sur ce sujet au laboratoire. I. Serée de Roch et ses collaborateurs ont confronté nos travaux ([28]).

(*) Séance du 16 juin 1969.

([1]) O. F. Wied, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 30, 1897, p. 2178.
([2]) E. H. Rosenfeld, W. A. Kutsch, H. Ohl et H. Wohlers, *Ber. d. Naturforsch. Ges. Freiburg*, 17, 1906, p. 35.
([3]) K. A. Hofmann et H. Hiendlmaier, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 38, 1905, p. 3066.
([4]) J. Lewis et R. Whyman, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 211.
([5]) Piccini, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1, 1892, p. 52.
([6]) Blake et Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 1664.
([7]) R. G. Beiles, R. A. Safina et E. M. Beiles, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 825.
([8]) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, (A), 1963, p. 5345.
([9]) R. Stomberg, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1076.
([10]) F. W. B. Einstein et B. R. Penfold, *Acta Crystallogr.*, A, 16, 1963, p. 35.
([11]) P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 122.
([12]) P. Chauveau, P. Souchay et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1519.
([13]) A. Mitschler, J. M. Le Carpentier et R. Weiss, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1260.
([14]) R. Stomberg, *Arkiv för Kemi*, 24, 1965, p. 11.
([15]) H. Mimoun, I. Serée de Roch et L. Sajus, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1481.
([16]) M. T. Youinou et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 40.
([17]) M. T. Youinou, F. Petillon et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1589.
([18]) F. A. Cotton et R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 867.
([19]) W. P. Griffith et T. D. Wickins, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 590.
([20]) P. C. H. Mitchell, *Quaterly Review*, 1, 1966, p. 103.
([21]) D. H. Busch et J. C. Bailar, Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1137.
([22]) S. P. Sinha, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 879.
([23]) W. M. Carmichael, D. A. Edwards et R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 97.
([24]) D. M. L. Goodgame et F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3735.
([25]) J. E. Fergusson, C. J. Wilkins et J. F. Young, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2136.
([26]) C. Djorjevic et N. Vuletic, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1864.
([27]) R. Stomberg, *Arkiv för Kemi*, 24, 1965, p. 283.
([28]) H. Mimoun, I. Serée de Roch et L. Sajus, Réunion annuelle de la Société chimique de France, Toulouse, 29 mai 1969.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Le Gorgeu,
29N-*Brest, Finistère.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les amidozincates* $Na_2Zn(NH_2)_4$ *et* $K_2Zn(NH_2)_4$. Note (*) de M[lle] **Louisette Brisseau** et M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les amidozincates $M_2Zn(NH_2)_4$ sont obtenus par réaction à la température ordinaire, en tube scellé, entre le zinc et une solution de l'alcalin dans l'ammoniac liquide. L'obtention de monocristaux a permis de caractériser, dans le cas du dérivé du sodium, une maille monoclinique de paramètres : $a = 21,46 \pm 0,02$ Å, $b = 6,105 \pm 0,005$ Å, $c = 31,10 \pm 0,02$ Å, $\beta = 110°52' \pm 15'$. Le groupe d'espace est C_{2h}^6. Une étude par spectrométrie infrarouge a été réalisée sur les deux dérivés. Leur dégradation thermique mène tour à tour à des amidoimidozincates et au nitrure de zinc.

Bergström et Fernélius ont signalé l'obtention de $K_2Zn(NH_2)_4$ par analogie avec la formation $K_2Mg(NH_2)_4$ ([1]). Toutefois ces auteurs ne soumettaient le produit obtenu à aucune étude chimique ou structurale.

Dans une Note précédente ([2]) nous mentionnons la préparation de monocristaux d'amidozincate inédit $Rb_2Zn(NH_2)_4$ par attaque de zinc métallique en tube scellé, à la température ordinaire, par une solution de rubidium dans l'ammoniac liquide. La même méthode appliquée au sodium et au potassium a permis d'observer la croissance à partir des grenailles de zinc de cristaux translucides en forme d'aiguilles dans le premier cas, de bâtonnets dans le second : détachés à la pince ces cristaux soumis à l'analyse chimique mènent à des résultats en bon accord avec les formules $Na_2Zn(NH_2)_4$ et $K_2Zn(NH_2)_4$:

		Na.	Zn.	N.
$Na_2Zn(NH_2)_4$	% trouvé	25,78	36,90	30,99
	% théorique	26,19	37,27	31,92
		K.	Zn.	N.
$K_2Zn(NH_2)_4$	% trouvé	37,18	31,43	26,80
	% théorique	37,65	31,47	27,02

Les deux formules équivalentes $M_2Zn(NH_2)_4$ et $Zn(NHM)_2$, $2NH_3$ sont également possibles. Les spectres d'absorption infrarouge ([3]) permettent de choisir la première représentation : aucune bande attribuable, soit à

TABLEAU I.

$Na_2Zn(NH_2)_4$ (cm^{-1}).	$K_2Zn(NH_2)_4$ (cm^{-1}).	Attribution.
3 366 f	–	$\nu_a(NH_2)$ (*b*)
3 303 tf	–	$\nu_s(NH_2)$ (*b*)
3 288 f	3 276 f	$\nu_a(NH_2)$ (*a*)
3 239 m	3 227 m	$\nu_s(NH_2)$ (*a*)
1 566 F	1 568 F	$\delta(NH_2)$
407 f	380 f	$\rho(NH_2)$

TABLEAU II.

d_{mes} (Å).	d_{calc} (Å).	h	k	l.	I.
10,03	10,03	2	0	0	m
7,26	7,24	$\bar{2}$	0	4	m
	7,26	0	0	4	
5,99	5,97	0	0	1	f
5,61	5,61	1	1	1	m
5,36	5,37	$\bar{4}$	0	2	m
	5,31	$\bar{2}$	1	1	
5,16	5,09	2	0	4	f
	5,16	0	1	3	
4,96	5,01	4	0	0	TF
	4,97	2	1	1	
4,84	4,84	0	0	6	f
4,63	4,63	$\bar{3}$	1	1	f
4,52	4,52	$\bar{3}$	1	3	f
4,29	4,29	4	0	2	TF
	4,30	3	1	1	
4,08	4,07	$\bar{3}$	1	5	f
3,98	3,98	$\bar{4}$	1	1	f
3,89	3,89	$\bar{2}$	0	8	f
3,69	3,70	4	1	1	tf
3,63	3,63	0	0	8	tf
3,57	3,57	4	0	4	F
	3,57	2	1	5	
3,33	3,34	6	0	0	m
3,21	3,23	1	1	7	F
3,088	3,083	2	0	8	f
3,030	3,033	6	0	2	f
	3,027	$\bar{4}$	0	10	
3,015	3,013	$\bar{6}$	1	1	f
2,985	2,982	4	0	6	m
	2,988	2	1	7	
2,907	2,906	0	0	10	tf
2,860	2,854	0	1	9	f
2,825	2,830	6	1	1	m
2,738	2,735	1	2	4	m
	2,729	$\bar{6}$	0	10	
2,706	2,708	1	1	9	f

d_{mes} (Å).	d_{calc} (Å).	h	k	l.	I.
2,618	2,612	$\bar{7}$	1	7	F
	2,624	$\bar{2}$	2	6	
2,589	2,588	5	1	5	m
2,540	2,541	4	0	8	tf
2,506	2,513	7	1	1	m
	2,507	8	0	0	
2,425	2,424	0	1	11	f
	2,422	0	0	12	
2,372	2,369	3	1	9	tf
	2,381	6	0	6	
2,316	2,318	1	1	11	tf
2,262	2,262	3	2	6	tf
2,232	2 228	$\bar{3}$	1	13	f
2,203	2,205	$\bar{9}$	1	3	f
	2,199	4	1	9	
2,180	2,183	2	0	12	f
	2,172	$\bar{8}$	0	12	
2,108	2,109	$\bar{9}$	1	9	m
	2,112	6	0	8	
	2,104	0	2	10	
2,074	2,075	0	0	14	tf
2,037	2,039	1	2	10	m
	2,039	$\bar{9}$	1	1	
	2,040	5	1	9	
2,000	2,006	10	0	0	f
	2,000	$\bar{9}$	1	11	
1,954	1,959	8	0	6	tf
1,925	1,918	$\overline{10}$	0	12	tf
	1,918	9	1	3	
1,899	1,897	10	0	2	tf
	1,902	2	0	14	
1,879	1,878	6	2	6	m
	1,884	6	0	10	
1,817	1,816	0	0	16	f
1,789	1,786	8	0	8	m
	1,783	4	2	10	

l'ammoniac, soit au groupement imine, ne se manifeste, on reconnaît par contre les vibrations de valence et de déformation du groupement NH_2 dont l'identification est désormais aisée, dans ce type de dérivés, par référence aux travaux antérieurs portant sur les amidoaluminates (4) (tableau I).

On constate qu'il est nécessaire dans le cas de $Na_2Zn(NH_2)_4$ de distinguer entre deux types de groupements NH_2 notés (*a*) et (*b*). Ceci suggère, dans la structure, des sollicitations non équivalentes pour ces groupements. $K_2Zn(NH_2)_4$ ne présente pas cette caractéristique.

TABLEAU III.

d_{mes} (Å).	I.	d_{mes} (Å).	I.	d_{mes} (Å).	I.
7,62	f	2,937	F	1,804	f
6,46	tf	2,907	F	1,747	m
5,82	TF	2,807	tf	1,702	m
5,24	F	2,746	tf	1,682	ttf
4,85	F	2,665	m	1,659	tf
4,63	F	2,541	m	1,637	f
4,35	f	2,418	F	1,605	f
4,18	f	2,350	tf	1,568	f
3,81	TF	2,313	TF	1,517	tf
3,69	f	2,259	m	1,498	tf
3,60	F	2,221	tf	1,477	tf
3,51	F	2,190	f	1,453	tf
3,30	m	2,034	m	1,439	tf
3,15	F	1,994	m	1,416	tf
3,081	m	1,936	m	1,393	f
3,015	m	1,875	m		

L'étude radiocristallographique réalisée sur monocristaux a permis de reconnaître dans le cas de $Na_2Zn(NH_2)_4$ une maille monoclinique de paramètres :

$$a = 21,46 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 6,105 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 31,10 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 110^\circ 52' \pm 15'.$$

Les conditions d'existence observées sur les différentes taches sont celles du groupe C_{2h}^6. La densité $d_{mes} = 1,84$ implique la présence de huit motifs $[Na_2Zn(NH_2)_4]_8$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 1,85$).

Les diagrammes de von Laue effectués sur des cristaux d'amidozincate de potassium ne permettent de reconnaître aucun élément de symétrie. $K_2Zn(NH_2)_4$ semble posséder un réseau triclinique. Son spectre est donné dans le tableau III.

Chauffés sous vide $Na_2Zn(NH_2)_4$ et $K_2Zn(NH_2)_4$ perdent de l'ammoniac. Mais les deux dégradations ne se font pas de la même façon traduisant en cela des processus différents d'élimination de l'ammoniac, en relation avec un arrangement non identique des groupements $-NH_2$ dans les deux structures, ce que suggéraient déjà les spectres infrarouge. Dans le cas de l'amidozincate de sodium on aboutit à l'imidozincate $Na_2Zn(NH)_2$ après une première élimination d'une mole NH_3 entre deux motifs $Na_2Zn(NH_2)_4$ à 90°C, avec formation de l'amido-imidozincate $Na_4Zn_2(NH_2)_6(NH)$, puis une seconde élimination de trois moles NH_3 par groupement $Na_4Zn_2(NH_2)_6(NH)$.

$K_2Zn(NH_2)_4$ perd une première mole NH_3 à 165°C avec formation de l'amido-imidozincate $K_2Zn(NH_2)_2NH$ avant de mener également à l'imidozincate $K_2Zn(NH)_2$ par perte d'une deuxième mole NH_3 à 220°C. Toutes ces phases obtenues intermédiairement sont cristallisées.

Les imidozincates de sodium et de potassium se décomposent, le premier à 250°C, le second à 280°C : le résidu de dégradation est du nitrure de zinc, l'alcalin se dépose en miroir sur le tube réactionnel. Dans aucun cas il n'y a formation de nitrures doubles.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) FERNELIUS et BERGSTROM, *J. Phys. Chem.*, 35, 1931, p. 740.

(2) L. BRISSEAU et J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1365.

(3) Travaux effectués sous la direction de A. Novak (Laboratoire de Chimie physique du C. N. R. S., 94-Thiais).

(4) R. BREC, A. NOVAK et J. ROUXEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1967, p. 2432.

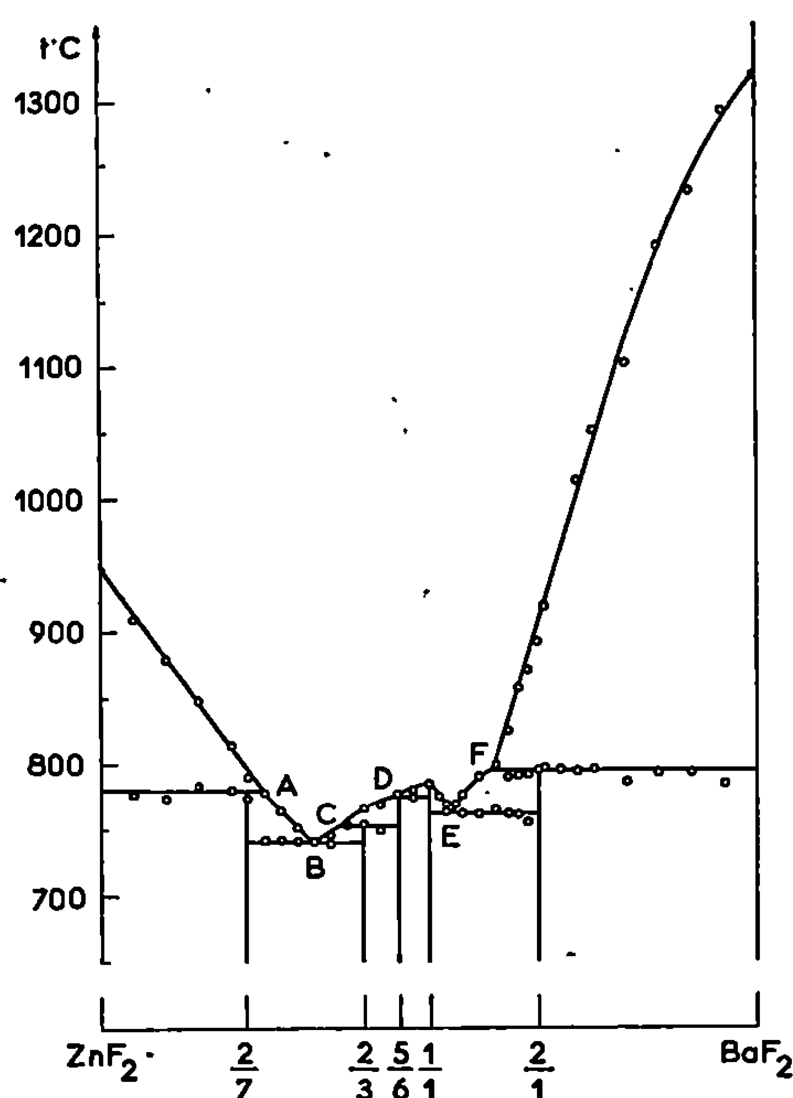
(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences,* B. P. n° 1044, 44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système fluorure de baryum-fluorure de zinc.* Note (*) de MM. **Maurice Samouël** et **Ariel de Kozak**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système BaF_2-ZnF_2 par analyse thermique différentielle et radiocristallographie a permis de caractériser cinq composés qui correspondent à l'union des deux fluorures BaF_2 et ZnF_2 dans le rapport molaire BaF_2/ZnF_2 : 2, 1, 5/6, 2/3 et 2/7. Toutes ces phases, sauf $BaZnF_4$, sont à fusion incongruente. Ba_2ZnF_6 est quadratique, $BaZnF_4$ orthorhombique, $Ba_2Zn_3F_{10}$ monoclinique et $Ba_2Zn_7F_{18}$ triclinique. Les composés $Ba_5Zn_6F_{22}$ et $Ba_2Zn_7F_{18}$ sont nouveaux.

Aucune étude d'ensemble du système BaF_2-ZnF_2 n'a été faite à ce jour. Les seuls composés signalés sont : Ba_2ZnF_6 (1), $BaZnF_4$ [(2), (3)] et $Ba_2Zn_3F_{10}$ (4).

BaF_2 et ZnF_2 sont obtenus par dissolution des carbonates correspondants dans l'acide fluorhydrique à 40 %, suivie d'une évaporation à sec



au bain de sable à 80°C. Le fluorure de zinc ainsi obtenu, contenant des traces d'oxyde, est chauffé à 800°C pendant 2 h sous courant de gaz fluorhydrique.

Nous avons établi le diagramme des équilibres liquide-solide de ce système par analyse thermique différentielle conduite à l'échauffement sur des mélanges préalablement recuits pendant 18 h, à température fixée suivant la composition (*fig.*). Six paliers d'invariance sont obtenus; ils correspondent à deux eutexies et quatre péritexies. Cinq composés

TABLEAU I.

Moles ZnF_2 (%).	Température de fusion (°C).	
100	947	ZnF_2
75	780	Péritectique A
67,5	740	Eutectique B
64	752	Péritectique C
55	775	Péritectique D
50	785	$BaZnF_4$
46,5	762	Eutectique E
40,5	795	Péritectique F
0	1320	BaF_2

TABLEAU II.

$BaZnF_4$.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	I.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	I.
4,554	4,558	2 0 1	F	1,853	1,852	5 1 2	f
3,641	3,641	4 0 0	F	1,822	1,820	4 2 0	m
3,317	3,322	1 1 1	TF	1,756	1,755	1 1 3	m
3,176	3,177	3 1 0	F	1,739	1,738	4 2 1	F
3,088	3,090	4 0 1	F	1,719	1,718	4 0 3	m
2,922	2,922	0 0 2	F	1,706	1,706	0 2 2	m
2,790	2,791	3 1 1	F	1,661	1,661	3 1 3	m
2,712	2,712	2 0 2	tf	1,572	1,572	7 1 2	F
2,428	2,427	6 0 0	tf	1,545	1,545	4 2 2	F
2,365	2,367	1 1 2	m	1,533	1,533	6 2 1	f
2,278	2,279	4 0 2	F	1,510	1,511	5 1 3	f
2,242	2,242	6 0 1	f	1,461	1,461	0 0 4	f
2,215	2,215	5 1 1	F	1,413	1,413	10 0 1	tf
2,150	2,151	3 1 2	F	1,400	1,402	2 2 3	tf
2,101	2,101	0 2 0	F	1,374	1,376	8 2 0	tf
1,908	1,908	2 2 1	f	1,355	1,356	4 0 4	F
1,882	1,882	2 0 3	f	1,338	1,339	8 2 1	F
1,866	1,865	7 1 0	m	1,329	1,330	8 0 3	F

$Ba_5Zn_6F_{22}$.

$d_{mes.}$	I.	$d_{mes.}$	I.
5,334	f	2,525	F
4,681	m	2,506	m
4,104	F	2,388	f
3,926	tf	2,366	f
3,846	f	2,334	F
3,359	tf	2,319	f
3,265	TF	2,277	f
3,246	TF	2,261	f
3,200	f	2,158	m
3,159	f	2,126	F
3,099	m	2,051	tf
3,083	m	1,956	f
3,055	F	1,934	m
3,006	f	1,922	f
2,966	F	1,903	tf
2,831	m	1,892	f
2,760	f		
2,667	f		

$Ba_2Zn_7F_{18}$.

$d_{mes.}$	I.	$d_{mes.}$	I.
4,702	tf	2,213	m
3,761	f	2,196	m
3,527	f	2,147	f
3,403	m	2,066	f
3,358	TF	2,029	f
3,257	tf	1,994	f
3,239	tf	1,915	tf
3,206	f	1,877	tf
3,123	m	1,865	tf
3,096	m	1,845	tf
3,001	m	1,757	F
2,878	f	1,744	m
2,832	tf	1,711	m
2,808	F	1,698	m
2,435	m	1,669	m
2,390	m	1,658	f
2,258	f	1,616	tf
2,244	F	1,565	tf

sont ainsi mis en évidence, correspondant à l'union des deux fluorures BaF_2 et ZnF_2 dans le rapport molaire BaF_2/ZnF_2 : 2, 1, 5/6, 2/3 et 2/7.

Le tableau I rassemble les principaux résultats du diagramme BaF_2-ZnF_2.

Tous ces composés s'obtiennent par réaction dans l'état solide, après recuit sous argon à 700°C pendant 18 h, d'un mélange stœchiométrique des deux fluorures simples.

Ba_2ZnF_6 est quadratique ([1]) et $Ba_2Zn_3F_{10}$ monoclinique ([4]). $BaZnF_4$ a pu être indexé par isotypie avec $BaFeF_4$ ([5]); il est orthorhombique, avec

$$a = 14{,}564 \text{ Å}, \quad b = 4{,}202 \text{ Å}, \quad c = 5{,}844 \text{ Å}.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles données par H. G. von Schnering et P. Bleckmann ([3]). Les règles d'existence relevées sur le diagramue de poudre :

$$hkl : h + k = 2n \quad \text{et} \quad 00l : l = 2n,$$

impliquent le groupe d'espace $D_2^5 - C\,222_1$. La densité expérimentale, 5,16, impose quatre groupes $[BaZnF_4]$ par maille.

Une étude sur monocristal actuellement en cours, montre que $Ba_2Zn_7F_{18}$ cristallise dans le système triclinique.

Les spectres de diffraction X de $BaZnF_4$, $Ba_5Zn_6F_{22}$ et $Ba_2Zn_7F_{18}$ sont donnés au tableau II.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) H. G. von Schnering, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 1.
(2) F. Ingerson et G. W. Morey, *Amer. Mineralogist*, 36, 1951, p. 778.
(3) H. G. von Schnering et P. Bleckmann, *Naturwiss.*, 55, 1968, p. 342.
(4) H. G. von Schnering, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 13.
(5) R. de Pape et J. Ravez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3283.

*(Laboratoire de Chimie minérale,
Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE MINÉRALE AUX HAUTES TEMPÉRATURES. — *Mesures des pressions de vapeur des oxydes de lanthanides entre* 2 000 *et* 2 400°C. Note (*) de MM. **Gilbert Benezech** et **Marc Foëx**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mesure des pressions de vapeur des oxydes de lanthanides a déjà fait l'objet de différents travaux [(1) à (6)].

Cependant les méthodes précédentes utilisant le vide, comme d'autres procédés mis en œuvre antérieurement ne sont pas applicables commodément à température très élevée par suite des réactions possibles entre les produits traités et leur support.

Afin de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus, on a cherché, dans la présente étude, à utiliser les dispositifs de traitements sans contamination mis au point avec les fours solaires de 2 kW (7) en les adaptant à la méthode de détermination des pressions de vapeur par transpiration. Le dispositif employé (*fig.* 1) comporte un four centriguge contenant un creuset de 10 mm de diamètre et de 14 à 16 mm de profondeur, présentant vers le fond un orifice de 3 mm de diamètre correspondant à l'axe creux du four centrifuge. Les gaz chauds enrichis en vapeur dans la cavité au contact de l'oxyde porté à haute température sont aspirés à travers cet orifice, cependant que les vapeurs se condensent sur un tube de platine disposé dans l'axe du four et indirectement réfrigéré par le courant d'eau parcourant ce dernier.

On mesure la température de la cavité au voisinage de l'orifice de sortie des gaz à l'aide d'un pyromètre optique à disparition de filament fonctionnant dans le rouge, ainsi que d'un pyromètre infrarouge muni d'un filtre interférentiel dans un domaine de longueur d'onde (vers 2,9 μ) où le rayonnement solaire est à peu près entièrement absorbé par l'effet combiné du verre des miroirs et de la vapeur d'eau atmosphérique.

Les gaz entrant par l'orifice d'accès du rayonnement et sortant par l'ouverture de faible diamètre pratiquée dans le fond du creuset doivent présenter un débit suffisamment faible pour se saturer en vapeur de l'oxyde de lanthanide traité; d'autre part, ce débit doit être suffisamment élevé de façon à ce que l'effet de diffusion soit négligeable. Ce débit qui est déterminé expérimentalement est compris entre 0,5 et 3 l/h. Dans certains essais on peut incliner le four (de 30° par exemple) de façon à ce que l'orifice correspondant au foyer soit placé vers le bas. Il est également possible de travailler dans une atmosphère différente de l'air en disposant un tube de silice transparente autour du four centrifuge et de la tête du pyromètre (8) (*fig.* 1). Les oxydes utilisés ont une pureté de 99,9 %.

Les études par spectrométrie de masse effectuées par ailleurs [(2), (4)] ont montré qu'à l'exception de l'oxyde de cérium qui donne du bioxyde en phase vapeur, les seules espèces de vapeurs observées sont $Ln_{(g)}$,

$LnO_{(g)}$ et $O_{(g)}$. Le rapport $Ln_{(g)}/LnO_{(g)}$ au-dessus de Ln_2O_3 solide est généralement très petit dans le domaine des études effectuées par les auteurs précédents (jusqu'à 2 500°K). Seuls les oxydes d'europium et d'ytterbium donnent une forte proportion de $Ln_{(g)}$. Nous considérerons donc les deux réactions



(I) $$Ln_2O_{3(s)} \rightarrow 2LnO_{(g)} + O_{(g)},$$



(II) $$Ln_2O_{3(s)} \rightarrow 2Ln_{(g)} + 3O_{(g)}.$$

La pression partielle P_i relative à chaque espèce gazeuse, est calculée, dans le cas de la méthode de transpiration, par la relation

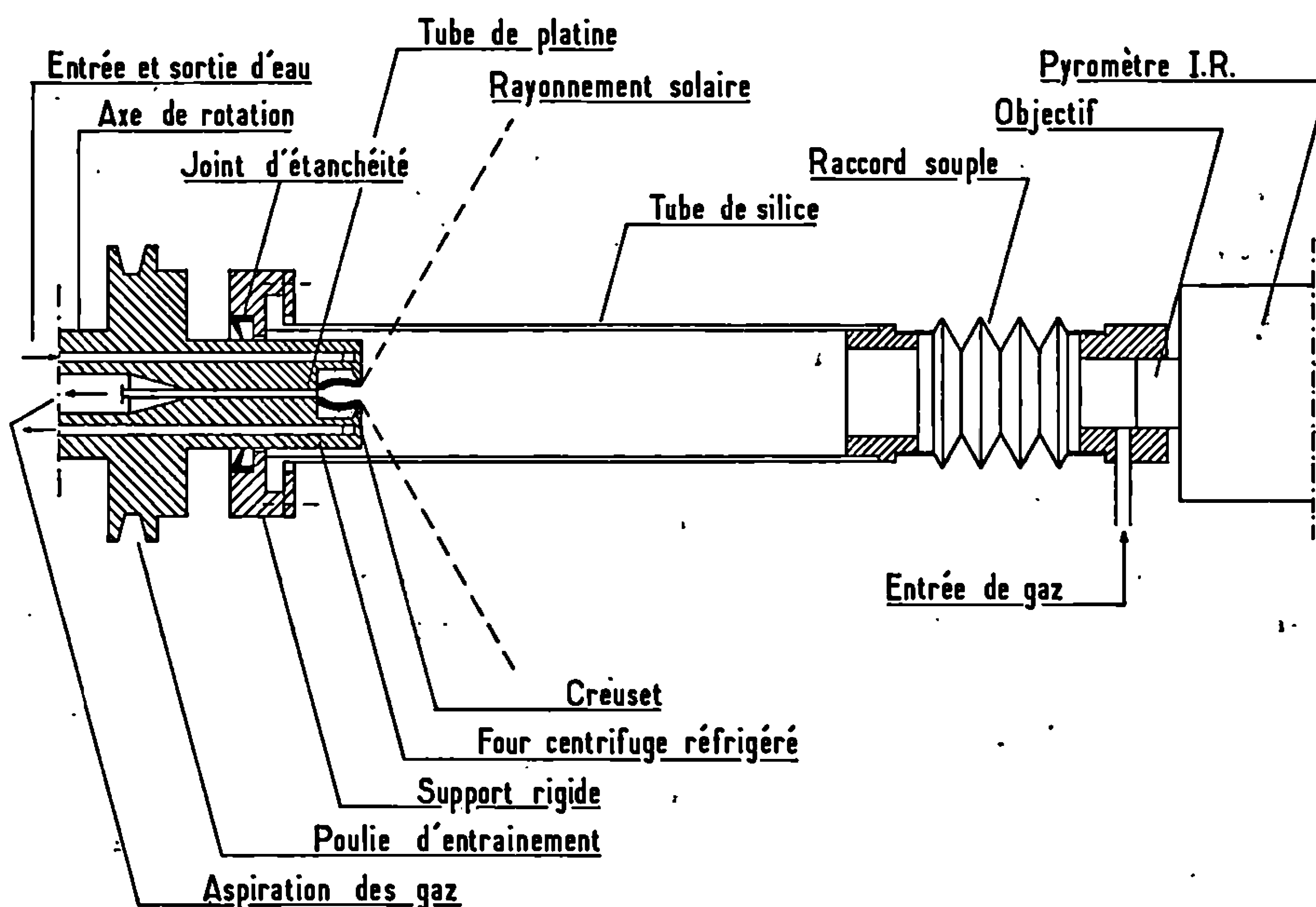


Fig. 1. — Dispositif de mesure des pressions de vapeur par transpiration, adapté à un four solaire.

$P_i = (G_i/V)(RT/M_i)$, où G_i et M_i sont respectivement la quantité de vapeur transportée et le poids moléculaire de l'espèce i, R est la constante des gaz, V le volume de gaz et T la température absolue à laquelle V est mesuré.

L'influence de la nature de l'atmosphère (oxygène, air, argon ou argon plus 5 % d'hydrogène) est le plus souvent faible. Cependant on note des différences importantes dans le cas de l'oxyde d'europium très volatil en atmosphère réductrice, ainsi qu'avec l'oxyde de praséodyme plus volatil, en milieu oxydant qu'en milieu neutre ou réducteur, la pente des droites obtenues étant beaucoup plus forte dans ce dernier cas. D'après ces mesures on pourrait admettre l'hypothèse de la présence, en milieu oxydant à haute température, d'une proportion très notable de vapeurs

du type $LnO_{(g)}$ dans le cas de l'oxyde d'europium et surtout dans celui de l'oxyde d'ytterbium et de vapeurs du type $LnO_{2(g)}$ dans le cas de l'oxyde de praséodyme.

La répartition des résultats obtenus ici (*fig.* 2) correspond à celle trouvée par Shchukarev et Semenov [2] à plus basse température. Seuls font assez nettement exception les oxydes d'europium et d'ytterbium qui présentent dans nos essais des valeurs sensiblement inférieures et tendent ainsi, surtout le second, à se situer à leur place parmi les sesquioxydes.

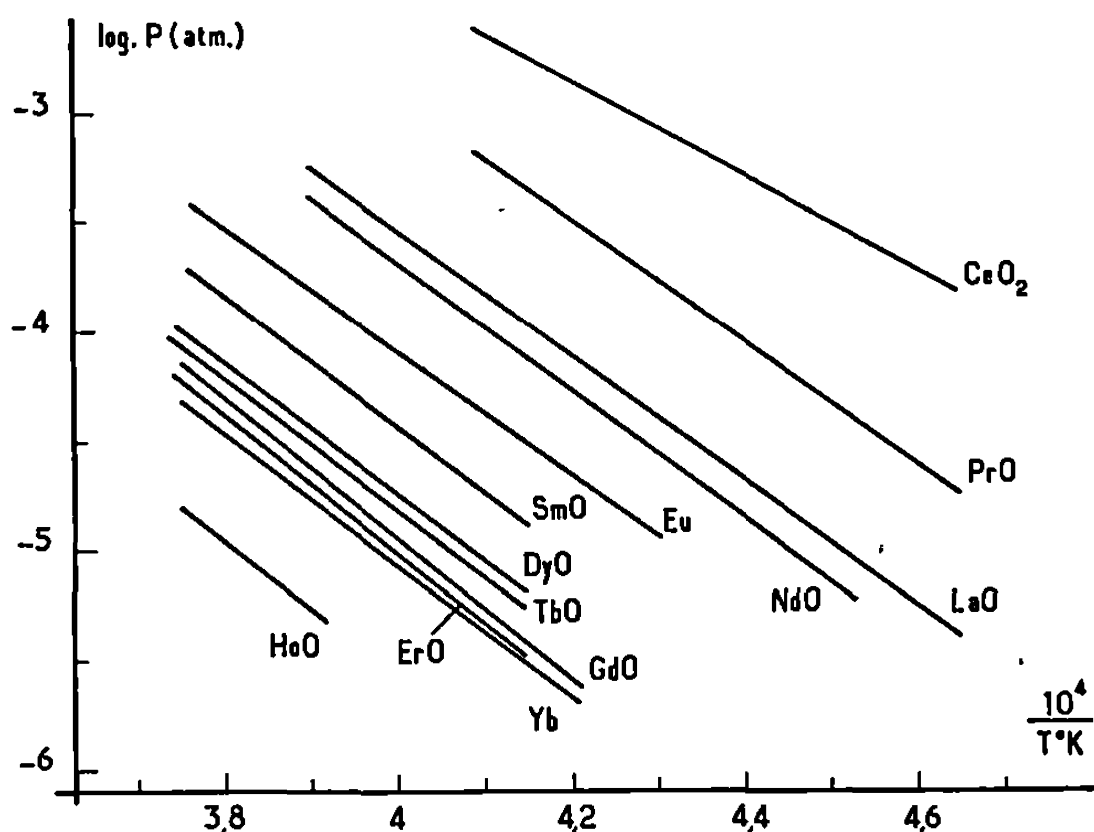


Fig. 2. — Pression de vapeur partielle au-dessus des oxydes des éléments des terres rares. (Représentation logarithmique en fonction de l'inverse de la température absolue.)

La concordance avec les résultats de Shchukarev et Semenov [2] est beaucoup moins bonne si l'on considère les pentes des droites obtenues, nettement plus faibles dans la présente étude. L'extrapolation des résultats de ces auteurs semblerait indiquer que la plupart des oxydes présenteraient un point d'ébullition aux environs de 3 000°C, ce qui semble beaucoup trop bas, en ce qui concerne de nombreux oxydes du groupe yttrique. Il est, en effet, possible de porter ces derniers à 3 000°C au four solaire, sans noter de très forts effets de vaporisation.

Une comparaison plus précise des résultats obtenus ici avec ceux indiqués par d'autres auteurs ayant utilisé des méthodes différentes comportant l'emploi de basse pression, peut se faire à partir des chaleurs de réaction. Ces dernières sont calculées en utilisant la troisième loi de thermodynamique (méthode A) ou encore à partir de la deuxième loi en tenant compte en particulier de la pente des droites suivant la représentation de la figure 2 (méthode B).

On note des différences assez sensibles en début de série, les pressions de vapeur trouvées dans nos essais étant un peu supérieures à celles indiquées dans la bibliographie.

Ainsi, d'après la réaction (I) avec les oxydes de lanthane et néodyme on trouve pour la chaleur de vaporisation $\Delta H_0^0 = 412$ et 408 kcal/mole respectivement (méthode A) au lieu de 424,65 et 429,84 kcal/mole ([3]) (méthode A) ou 430,2 et 428 kcal/mole ([4]) (méthode A). La deuxième méthode (B) appliquée à nos essais donne $\Delta H_0^0 = 422,2$ et 429 kcal/mole en meilleur accord avec les résultats précédents.

A partir de l'oxyde de samarium inclus et pour tous les oxydes du groupe yttrique nos résultats concordent le plus souvent avec ceux trouvés par d'autres méthodes. Ainsi pour Sm_2O_3, $\Delta H_0^0 = 443$ kcal/mole (méthode A) et 449 kcal/mole (méthode B) au lieu de 443,2 ([4]) (méthode A). De même pour l'oxyde de gadolinium on observe ici $\Delta H_0^0 = 456$ kcal/mole (méthode A) et 461 kcal/mole (méthode B) au lieu de 453,3 ([4]) (méthode A), 468,7 ([6]) (méthode A), 459 ([6]) (méthode B) ou 461,7 ([5]) (méthode A). En ce qui concerne enfin l'oxyde d'ytterbium les chaleurs de réaction (II) obtenues ici par les deux méthodes précécentes sont comparables : 693 kcal/mole (méthode A) et 698 kcal/mole (méthode B).

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) V. S. Kul'barskaya et R. S. Maslovskaya, *Radioteck. i. electron.*, 5, 1960, p. 1254.
([2]) S. A. Shchukarev et G. A. Semenov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 141, 1961, p. 652.
([3]) H. W. Goldstein, P. N. Walsh et D. White, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1400.
([4]) S. White, P. N. Walsh, L. L. Ames et H. W. Goldstein, *Thermodynamics of nuclear materials*, I. A. E. A., Vienna, 1962, p. 419.
([5]) L. L. Ames, *Dissociation Energies of the gazeous rare earth monoxydes*, Ohio State University, Colombus, Ohio Univ. Microfilms (Ann. Arbor Mich) order n° 65-13-194, 268 pages; *Dissertation Abst.*, 26 (7), 1966, p. 3643.
([6]) D. R. Messier, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, 1967, p. 665.
([7]) M. Foëx, *Revue internationale des Hautes Températures et des Réfractaires*, 3, 1966, p. 309.
([8]) J. P. Coutures et M. Foëx, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1577.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,*
C. N. R. S.,
B. P. n° 5, 66-*Odeillo, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation intramoléculaire de thiényl-5 pentènes-1 et du bis-(pentène-4 yl-2.5 thiophène. Préparation de polyméthylbenzo (b) thiophènes et du tétraméthyl-1.3.7.9 dibenzothiophène.* Note (*) de

Mme **Perséphone Canonne** et M. **Jacques Gourier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Nous décrivons une nouvelle voie rapide et générale de préparation de polyméthylbenzo- et dibenzothiophènes difficilement accessibles. La cyclisation cationique effectuée au stade de thiényl oléfines au moyen des acides de Lewis ($AlCl_3$ et BF_3) conduit, d'une façon univoque et avec d'excellents rendements, aux tétrahydrobenzothiophènes et aux octahydrodibenzothiophènes non encore décrits dans la littérature et dont la structure a été établie par la R. M. N.

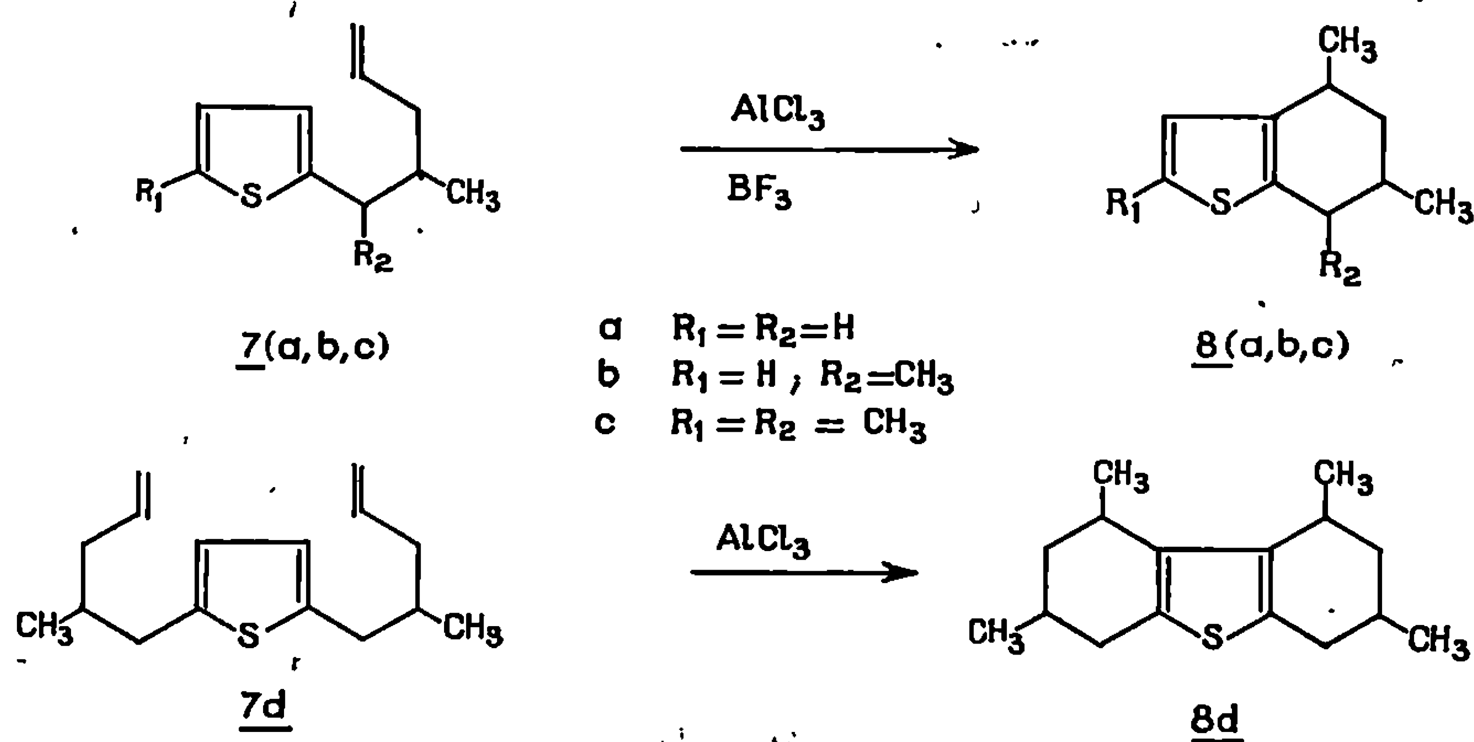
Dans le cadre général de l'étude de cyclisation cationique [([1]), ([2])] nous avons pensé que la cycloalcoylation d'une ou deux chaînes éthyléniques sur le noyau thiophénique nous permettrait d'obtenir rapidement et avec de bons rendements des benzo- et dibenzothiophènes polyméthylés en partant des halogénométhylthiophènes. La mise en place du squelette carboné se fait sans difficultés par condensation de l'allylmalonate d'éthyle sodé sur les 1 halogénométhylthiophènes; outre la voie de la chlorométhylation, ils sont préparés, soit par action de la N-bromosuccinimide sur les méthylthiophènes, soit par transformation des acétylthiophènes en thiényl-alcools par les hydrures métalliques ($NaBH_4$ et $LiAlH_4$), puis en chlorures correspondants par le chlorure de thionyle. La purification des esters 2 est réalisée par distillation fractionnée sous pression réduite (2*a*, 2*b*, 2*c*) et par chromatographie sur colonne d'alumine « Woelm » grade I pour le tétraester 2*d* (F 48°C) après recristallisation dans le méthanol aqueux.

L'hydrolyse des esters 2 est conduite dans les conditions habituelles [([1]), ([2])] et fournit les acides maloniques 3 que l'on décarboxyle dans la pyridine ([3]) pour obtenir les acides 4 (huileux) dont les points d'ébullition varient entre 108 et 200°C sous pression réduite (0,1 mm de mercure). La réduction du groupement acide en méthyle 7 est obtenue par $LiAlH_4$ 5 via tosylate 6 avec un rendement de 80 % sur trois étapes.

La cyclisation des oléfines 7 est effectuée à température ambiante, en 1 h, avec un rendement supérieur à 80 %, soit par $AlCl_3$ en utilisant 1,5 équiv/g de catalyseur dans le dichlorométhane, soit par BF_3 en faisant barboter celui-ci dans l'éthérate de trifluorure de bore fraîchement distillé, et en présence de traces d'eau.

Le contrôle de la cyclisation est réalisé facilement par R. M. N. : disparition des protons allyliques (massif de 291 à 345 Hz), diminution du nombre des protons aromatiques, apparition de deux doublets ($J = 7$ Hz) dans

la région des méthyles cyclaniques. L'existence de deux doublets ayant la même constante de couplage indique que nous sommes en présence d'un dérivé *trans* (substituants : équatorial en 6, axial en 4) et d'un dérivé *cis* (substituants équatoriaux). La présence de deux isomères est prouvée par ailleurs en considérant le massif aromatique grandement modifié par rapport à son aspect classique [4].



L'aromatisation des tétrahydrobenzothiophènes 8 au moyen de palladium sur charbon, est effectuée en chauffant à 250°C sous courant d'azote pendant 2 h pour les tétrahydrobenzothiophènes 8*a*, 8*b* et 8*c* et à 280°C pendant 3 h pour l'octahydrodibenzothiophène 8*d*.

TABLEAU.

Benzo (*b*) thiophènes.		Propriétés des benzothiophènes. F (°C).	TNB (°C).	Picrate (°C).	Signaux de R. M. N. (dans CCl_4). H_2.	H_3.	H_5.	H_7.
(9 *a*)	Diméthyl-4.6.........	–	125	109	417 (*s*)	417 (*s*)	401 (*s*)	432 (*s*)
(9 *b*)	Triméthyl-4.6.7......	55	142	–	420 (*s*)	420 (*s*)	402 (*s*)	–
(9 *c*)	Tétraméthyl-2.4.6.7...	74	125	–	–	415 (*s*)	410 (*s*)	–
(9 *d*)	Tétraméthyl-1.3.7.9-dibenzothiophène....	109	–	115	–	–	–	–

Les dérivées caractéristiques des composés aromatiques sont résumés dans le tableau. Les spectres de R. M. N. des benzothiophènes méthylés concordent avec les données de la littérature pour des composés analogues [[5], [6]]. Les signaux des protons aromatiques se trouvent rassemblés dans le tableau, et sont exprimés en hertz par rapport au TMS. Le spectre

de R. M. N. du composé 9*d* est très simple; il présente : un singulet à 418 Hz (H_4 et H_6), un singulet à 400 Hz (H_2, H_8), un singulet à 144 Hz (Me 1,9) et un singulet à 161 Hz (Me 3,7).

Le Conseil National de Recherches et Abbott Laboratories Limited nous ont apporté une aide sous forme de subventions.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) P. Canonne et A. Regnault, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1267.
(2) P. Canonne et A. Regnault, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 243.
(3) R. Dran et T. Prange, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1967, p. 4469.
(4) D. Cagniant et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3816.
(5) K. Takahashi et Y. Matsuki, *Bull. Soc. chim. Jap.*, 39, 1966, p. 2316.
(6) N. B. Chapman, D. F. Ewing, R. M. Scrowston et R. Westwood, *J. Chem. Soc.*, 7, 1968, p. 764.

(Université Laval,
Département de Chimie,
Cité Universitaire,
Québec, 10e,
Québec, Canada.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de (bis-triméthyl siloxy)-1.2 cyclopropanes et de diacétoxy-1.2 cyclopropanes.* Note (*) de Mlle **Maryse Audibrand**, MM. **Raymond Le Goaller** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de Simmons et Smith sur les bis-(triméthylsiloxy) alcènes conduit aux bis-(triméthylsiloxy)-1.2 cyclopropanes, précurseurs des cyclopropane-diols-1.2. Ces composés ont permis d'atteindre les diacétoxy-1.2 cyclopropanes, mais non les diols correspondants.

Les cyclopropane-diols, intermédiaires supposés dans les réductions de Clemmensen des β-dicétones [([1]) à ([8])] n'ont pas encore été isolés. A notre connaissance, les seules tentatives de préparation de ces composés sont dues à Breitbeil et coll. ([9]) par réactions carbéniques sur les carbonates de vinylène.

Parmi les différentes voies d'accès possibles à ces composés nous avons choisi, entre autres, le transfert de méthylène sur les bis-(triméthylsiloxy) alcènes. Ceux-ci bien que peu stables à l'air, sont aisément obtenus par la méthode de Rhulmann et Schrapler ([10]) et ont l'avantage de présenter une liaison $O—Si(CH_3)_3$, facile à rompre dans des conditions douces ([11]).

Nous présentons ici une synthèse des bis-(triméthylsiloxy)-1.2 cyclopropanes, leur transformation en diacétoxy-1.2 cyclopropanes et les premiers résultats obtenus par hydrolyse.

1. Bis-(triméthylsiloxy)-1.2 cyclopropanes. — Ils sont obtenus par réactions de Simmons et Smith sur les bis-(triméthylsiloxy) alcènes (Rdt 20 à 55 %).

Ce sont des composés liquides, incolores, stables à l'air et à la chaleur jusqu'à 200°C environ. Ils ont été purifiés par C. P. V. et identifiés par spectographie. Infrarouge : 3 070 cm^{-1} (CH cyclopropaniques), 1250-1255 cm^{-1} $[Si—(CH_3)_3]$, 1010-1025 cm^{-1} (noyau cyclopropanique). R. M. N. : spectres AB de 0,8 à $0{,}3.10^{-6}$ indiquant une structure *cis* uniquement, sauf (I) et (IV) pour lesquels nous avons également isolé l'isomère *trans* présentant un spectre A_2 ([12]) (rapport *cis/trans* = 1/9).

2. Diacétoxy-1.2 cyclopropanes. — Ils sont obtenus quantitativement par action du bromure d'acétyle sur les bis-(triméthylsiloxy)-1.2 cyclopropanes.

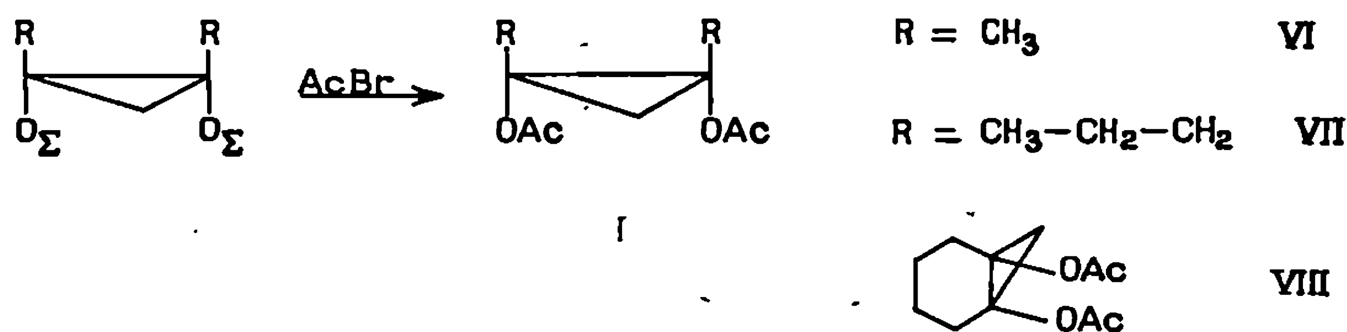
Ces composés sont également purifiés par C. P. V. et identifiés par leurs spectres infrarouges et R. M. N. L'infrarouge montre la disparition du groupement $Si(CH_3)_3$ et l'apparition d'une bande $\nu(C=O)$ à 1770-

TABLEAU DES RÉSULTATS.

$\Sigma = Si(CH_3)_3$.

	R.	n_D^{20}.	É (mm Hg).	I. R.	R. M. N. (CCl_4) TMS 60 Mc [δ et J (c/s)].
(Ia)	35	1,4282	69 (5)	3 070-1025 1 250-1010	δΣ : 4,2 Me (S) : 90 δA = 14,7 δB = 43,5 J_{AB} = 6
(Ib)	–	1,4295	–	–	δΣ : 3 Me (S) : 78,6 A_2 : 27,6
(II)	45	1,4334	80 (3)	3 075-1020 1 250-1255	δΣ : 6 Et (*q*) : 87 Et (T) : 57 δA = 35,2 δB = 20 J_{AB} = 6,6
(III)	28	1,4336	97 (7)	3 070-1020 1 250-1255	δΣ : 6 (*t*) : 54 (*m*) : de 78 à 114 δA = 18,5 δB = 44,2 J_{AB} = 6,1
(IVa)	25	1,4352	94 (6)	3 065-1025 1 250-1255	δΣ : 3 (*d*) : 60 (J = 6,9) (*m*) : 150 δA = 18 δB = 51,2 J_{AB} = 7,1
(IVb)	–	1,4360	–	–	δΣ : 2,4 (*d*) : 57 (*m*) : 72-108 A_2 : 30
(V)	40	1,4459	63 (0,2)	3 070-1010 1 250-1255	δΣ : 6 CH_2 63-87, 105-129 δA = 27,4 δB = 44,6 J_{AB} = 6

1780 cm^{-1}, la R. M. N. confirme la nature cyclopropanique : spectres AB [δA = 4,63, δB = 52,1, J_{AB} = 8,4 c/s pour (VI)], la partie de ce spectre située du côté des champs faibles est perturbée par un couplage à longue distance ($0,2.10^{-6}$ avec les méthyles). δA = 38,2, δB = 48,2, J_{AB} = 8,5 c/s pour (VIII). Les analyses centésimales sont satisfaisantes.



3. ACTION DU MÉTHYL-LITHIUM ET HYDROLYSE DES BIS-SILOXY-CYCLOPROPANES. — *a.* L'action de MeLi sur (I) (II) et (III) conduit principalement à des cétones éthyléniques du type $R—CO—C(R)=CH_3$; Cependant, pour (I), nous avons pu obtenir le diméthyl-1.2 monosiloxy-2 cyclopropanol-1 (IX). I. R. : 3 500, 3 080 et 1 250 cm^{-1}; R. M. N. : S à 0,2 (9*p*), S à 1,3 (3*p*), S à 1,35 (3*p*) S à $2,9.10^{-6}$ (1*p*) (se déplace sous l'action de D_2O), AB (2*p*) $\delta A = 21,5$, $\delta B = 35,3$, $J_{AB} = 7$ c/s.

b. L'hydrolyse en milieu neutre (eau-benzène-méthanol) de (II) (III) et (IV) aboutit surtout à des α-cétols $R—C(CH_3)(OH)—CO—R$ et des cétones éthyléniques identiques à celles obtenues par action de MeLi.

Une étude plus approfondie de l'hydrolyse de (I) a permis de mettre en évidence le passage par le monosiloxy cyclopropanol (IX) et de supposer la formation intermédiaire du diméthyl-1.2 cyclopropane-diol-1.2. En effet, le spectre R. M. N. du produit brut obtenu montre la disparition totale des groupes siloxy et la conservation du noyau cyclopropanique [spectre AB ($\delta A = 39,4$, $\delta B = 29$, $J_{AB} = 7,2$ c/s); S à $1,38.10^{-6}$ (6*p*)].

L'étude complète de cette réaction est actuellement en cours ainsi que celle de la réduction des diacétoxy-1.2 cyclopropanes.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) A. M. DEY et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1063.
(2) H. L. HERZOG et E. R. BUCHMANN, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 99.
(3) M. QUDRAT et I. KHUDA, *Pak. J. Sci. Rech.*, 7, 1964, p. 81 (et réf. citées).
(4) N. S. CUSACK et B. R. DAVIS, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2062 (et réf. citées).
(5) W. BARNETT, *Chem. Ind.*, 1965, p. 679.
(6) K. M. BAKER et B. R. DAVIS, *Chem. Ind.*, 1966, p. 768.
(7) E. WENKETT et E. KARIN, *Chem. Comm.*, 1965, p. 570.
(8) D. STASCHEWSKI, *Ang. Chem.*, 71, 1959, p. 726.
(9) F. W. BREITBEIL et coll., *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3389 et *T. L.*, 1965, p. 4627 (et réf. citées).
(10) J. SCHRAPLER et K. RUHLMANN, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1383 (et réf. citées).
(11) D. SEYFERTH, U. A. MAI et Y. P. MUI, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4079.
(12) R. LE GOALLER, J. L. PIERRE et P. ARNAUD (à paraître).

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences
de Grenoble,
Domaine Universitaire,
38-Saint-Martin-d'Hères, Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aspects de la réactivité des cétimines vraies.* Note (*) de MM. **Alain de Savignac** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

Les cétimines vraies réagissent essentiellement par la fonction NH. Seule la formation de dihydropyridines peut être interprétée indifféremment comme étant due à une réaction du groupement NH ou du groupement azométhine.

Plusieurs éventualités concernant la réactivité des imines vraies peuvent être envisagées : réaction par la fonction NH, par le groupement C=N—, ou encore, possibilité de tautomérie et de réaction sur la forme énamine. Pour essayer de mettre en évidence ces possibilités, nous avons étudié deux sortes de composés :

— des cétimines vraies ne pouvant exister sous forme énamine : $(C_6H_5)(R)C{=}NH$ ($R{=}C_6H_5$, o-$CH_3C_6H_4$, t-Bu);

— des cétimines vraies pouvant éventuellement se tautomériser [$R{=}CH_3CH_2$, $(CH_3)_2CH$].

Nous nous sommes attachés spécialement aux premiers de ces composés, les seconds étant trop instables et donnant lieu à des réactions secondaires (1).

1. Action de l'isocyanate de phényle et de l'isothiocyanate de phényle. — Nous n'avons, dans aucun cas, observé la formation de produits hétérocycliques d'addition sur le groupement azométhine, comme cela avait pu être montré dans certaines réactions avec des imines N-substituées [(3) à (6)], mais seulement de composés (A), dus à la réaction de la fonction NH.

Tableau I.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!>C{=}N{-}\underset{\underset{X}{\|}}{C}{-}NH{-}C_6H_5$$

(A)

R.	X = O. F (°C).	X = O. ν (cm⁻¹) (KBr 1 %). C=O.	C=N.	X = S. F (°C).	X = S. ν (cm⁻¹) (KBr 1 %). C=S.	C=N.
C_6H_5..........	172 (2)	1655	1630	165	1376	1647
o-$CH_3C_6H_4$.....	194	1652	1625	178	1360	1625
$(CH_3)_3C$........	124-125	1655	1635	156-157	1356	1648

2. ACTION DES SYDNONES. — Ces composés, qui sont des dipôles 1, 3 sont connus pour donner des cyclo-additions avec les dipolarophiles du type $>C=O$ (7). Peu de réactions ont été tentées sur les dipolarophiles $>C=N-$. Les imines vraies réagissent sur les sydnones comme le font les amines secondaires (8), et la principale réaction observée est la formation d'amides nitrosés (B).

TABLEAU II.

$$Ar-N(NO)-CH_2-C(=O)-N=C(C_6H_5)(R)$$

(B)

Ar.	R.	F (°C).	ν(cm⁻¹) (KBr 1 %). C=O.	C=N.	Rdt (%).
C_6H_5	C_6H_5	340	1720	1638	22
o-$CH_3C_6H_4$	C_6H_5	325	1720	1635	19
C_6H_5	$(CH_3)_3C$	323	1745	1638	10
C_6H_5	o-$CH_3C_6H_4$	341	1715	1640	10

3. ACTION DU SULFURE DE CARBONE. — Les réactions précédentes nous donnaient à penser que les cétimines vraies devaient réagir avec le sulfure de carbone à la façon des amines secondaires et non suivant les schémas proposés par Mayer (9) ou Huisgen (10).

En fait, aucune de ces réactions n'est observée et les imines se comportent vis-à-vis du S_2C comme le fait l'ammoniac (11). Les produits formés ont pu être identifiés comme étant les thiocyanates des imines de départ (C).

TABLEAU III.

$$(C_6H_5)(R)C=NH_2^+\ SCN^-$$

(C)

R.	F (°C).	Rdt (%).	ν(cm⁻¹) (KBr 1 %). C=N—.	S=C=N.	
C_6H_5	168-169	21	1655	2 020-2 025	Intense
o-$CH_3C_6H_4$	154	7	1660	2 090	»
$(CH_3)_3C$	153	45	1668	2 025-2 080	Double, intense

4. ACTION DE L'ESTER $CH_3OCO-C{\equiv}C-COOCH_3$. — Tout comme dans les deux premiers types de réaction envisagés, les imines réagissent préférentiellement en tant qu'amines secondaires (12) et l'on obtient les composés (D).

Ces composés peuvent exister sous forme de deux isomères géométriques bien visibles dans le cas de la phényl-*o*-tolycétimine et de la diphényleétimine.

TABLEAU IV.

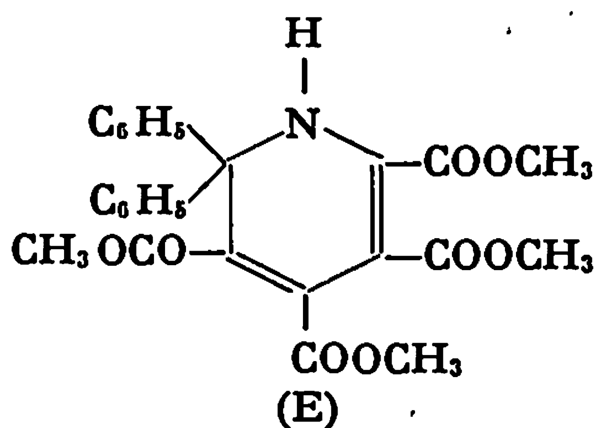
$$\underset{(b)}{\overset{(a)}{\begin{matrix}C_6H_5\diagdown \\ R\diagup\end{matrix}}}C{=}N{-}\underset{\underset{(d)}{COOCH_3}}{C}{=}\overset{(c)}{CH}{-}\overset{(d)}{CO_2CH_3}$$

(D)

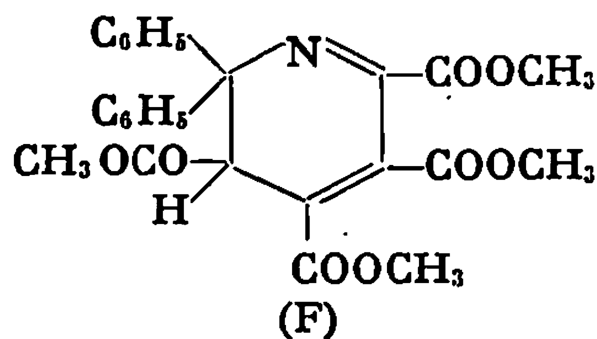
R.	É. ou F (°C).	ν (cm⁻¹) (CCl₄). C=N—.	C=C.	R. M. N. (CCl_4). δ (10^{-6}), réf. interne : TMS.		
C_6H_5..........	194/0,7	1650	1615	(a) et (b)	7,15-7,85	
				(c)	5,87 et 4,76	(deux formes)
				(d)	3,64 et 3,5 ; 3,72 et 3,45	(deux formes)
o-$CH_3C_6H_4$.....	205-206/0,7	1648	–	(a) et (b)	7,1-7,8	
				(c)	5,91 et 5,04	(deux formes)
				(d)	3,5-3,65	
				CH_3	2,05	
$(CH_3)_3C$.......	84	1645	1620	(a)	7-7,5	
				(b)	1,8	
				(c)	6,72	
				(d)	3,48 et 3,68	

Dans ce cas également, nous avons pu isoler, à côté du produit (D), un composé hétérocyclique cristallisé (F 207°C). Sa structure, conforme aux études faites par Huisgen et coll. ([13]) sur des hétérocycles obtenus avec des imines N-substituées a été établie à partir des données de l'analyse élémentaire, de la spectrographie infrarouge et de R. M. N.

L'ensemble de ces résultats permet d'avancer la structure (E). Le spectre de R. M. N. de cette dihydropyridine et en particulier l'intégration, montre la contribution de formes tautomères du type (F) :



(E)



(F)

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) CH. MOUREU et G. MIGNONAC, *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 1395.
(2) G. E. P. SMITH et F. W. BERGSTROM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, p. 2095-2098.
(3) M. A. LANGES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, p. 2440-2444.
(4) H. CLEMENS et W. D. EMMONS, *J. Org. Chem.*, 16, 1961, p. 767-769.
(5) R. HUISGEN, K. HERBIG et M. MORIKAWA, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1107-1115.
(6) JOHN P. CHUPP et ERIKA WEISS, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2357-2361.

(7) Y. Noël, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 175-176 (mise au point).
(8) W. Baker, W. D. Ollis et V. D. Poole, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1542.
(9) R. Mayer et J. Jentzsch, *J. Prakt. Chem.*, 1964, p. 83-88.
(10) R. Huisgen, M. Morikawa, D. Breslow et R. Grashey, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1602-1615.
(11) M. Ch. Sanchez, *Annales fis. y quim. Madrid*, 41, 1945, p. 1117-1150.
(12) R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl et H. Huber, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 2526-2545.
(13) R. Huisgen et K. Herbig, *Ann. Chem.*, 688, 1965, p. 98-112.

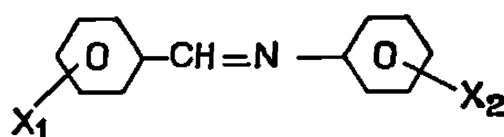
(*Département de Chimie,*
Institut National
des Sciences appliquées,
avenue de Rangueil,
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation voltamétrique de quelques bases de Schiff.* Note (*) de MM. **Pierre Martinet**, **Jacques Simonet** et Mme **Janine Tendil**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude entreprise sur le comportement à l'électrode indicatrice des bases de Schiff est poursuivie. Une Note précédente ([1]) exposait les résultats obtenus par réduction sur l'électrode de mercure où deux stades à un F sont généralement observés.

A notre connaissance, si le domaine cathodique a donné lieu à diverses études [([2]), ([3])] en ce qui concerne les bases de Schiff le domaine anodique est resté inexploré.

En utilisant l'électrode tournante de platine poli, nous avons oxydé un certain nombre d'imines aromatiques dans l'acétonitrile en présence de perchlorate de lithium 0,1 N; l'électrode de référence a toujours été l'électrode d'argent Ag/Ag^+ 0,1 N.



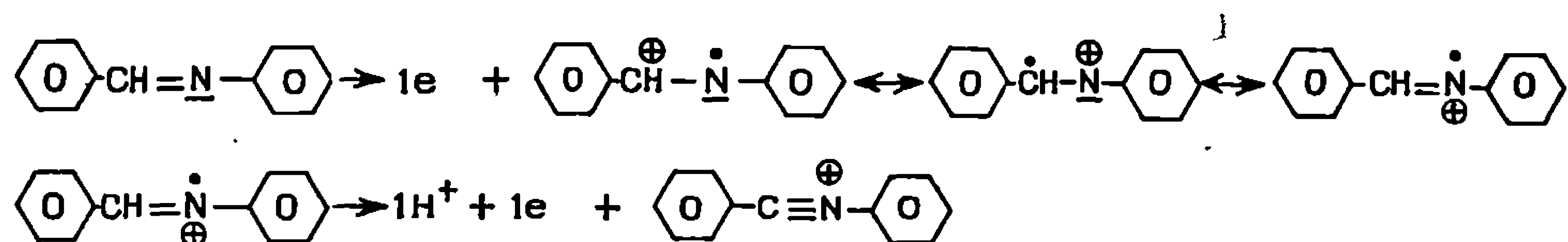
Dans presque tous les cas, deux stades monoélectroniques sont observés (*fig.* 1). Ils paraissent traduire l'oxydation de la base de Schiff en radical cation puis en dication certainement plus viable sous sa forme déprotonnée (la réduction à un potentiel suffisamment cathodique paraissant conduire parallèlement à un radical anion puis à un dianon ou à sa forme mono ou diprotonnée).

TABLEAU I.

X_1.	X_2.	$E_{1/2}$ (1re vague).	$E_{2/1}$ (2e vague).
H	H	1,29	(1,60) (*)
p-CH_3	»	1,25	(1,77) (*)
m-CH_3	»	1,32	(1,60) (*)
p-OCH_3	»	1,18	1,78
m-OCH_3	»	1,33	1,86
p-OH	»	0,86	1,20
m-OH	»	1,30	–
p-Cl	»	1,36	–
m-Cl	»	1,47	–
p-$N(CH_3)_2$	»	0,55	1,32
H	p-CH_3	1,21	(1,67) (*)
»	p-OCH_3	0,98	1,61
»	p-OH	0,80	1,57
»	p-NH_2	0,53	1,14

(*) Les valeurs entre parenthèses correspondent aux deuxièmes vagues pour lesquelles les mesures des potentiels de demi-onde sont imprécises.

Les courbes intensité-potentiel obtenues permettent de proposer le mécanisme suivant à l'électrode.



On peut noter également avec certains substituants d'importants phénomènes d'inhibition dûs certainement à la faible solubilité des produits

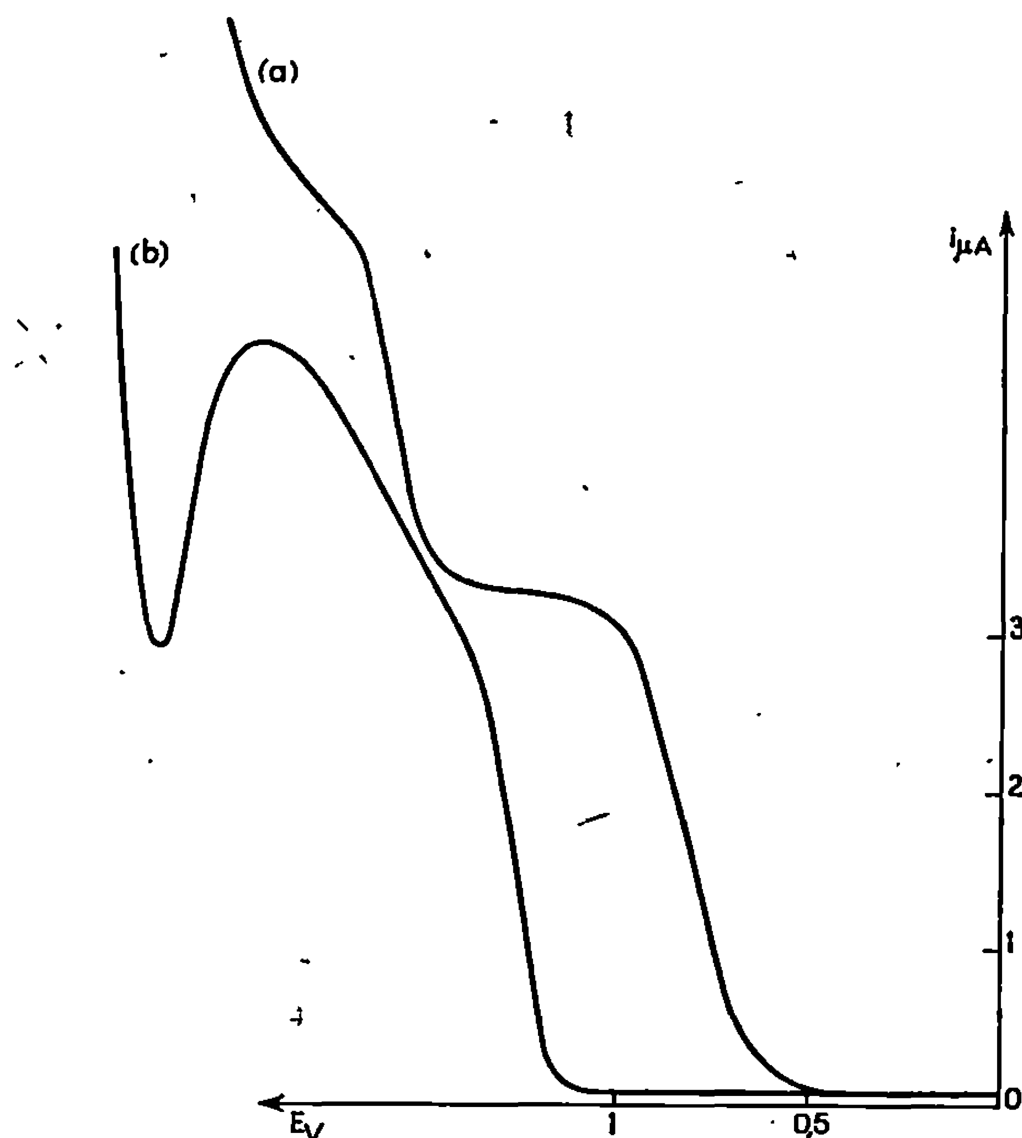
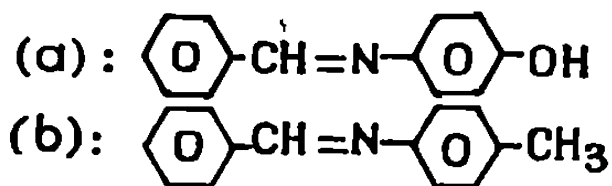


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel de bases de Schiff. Solvant : acétonitrile; milieu : perchlorate de lithium, 0,1 M. Électrode de platine tournante : ω = 1850 tr/mn.



(*a*) Concentration : 2.10^{-4} M. (*b*) Concentration : 2.10^{-4} M.

d'oxydation. On observe alors la disparition totale ou partielle de la seconde vague.

Les potentiels de demi-vague pour les stades observés sont consignés dans le tableau I.

L'influence des substituants X_1 et X_2 est importante dans l'électro-oxydation des bases de Schiff notamment lorsque ces groupements eux-mêmes sont oxydables ($X = NR_2$, OH).

Expérimentalement, il apparaît que seuls les groupements aminés ou hydroxylés X_1 (bases de Schiff issues de benzaldéhydes substituées) ne vérifient pas l'équation de Hammett ([4]) (*fig.* 2 et 3). Les édifices correspondants étant beaucoup plus facilement oxydables, il est possible d'émettre

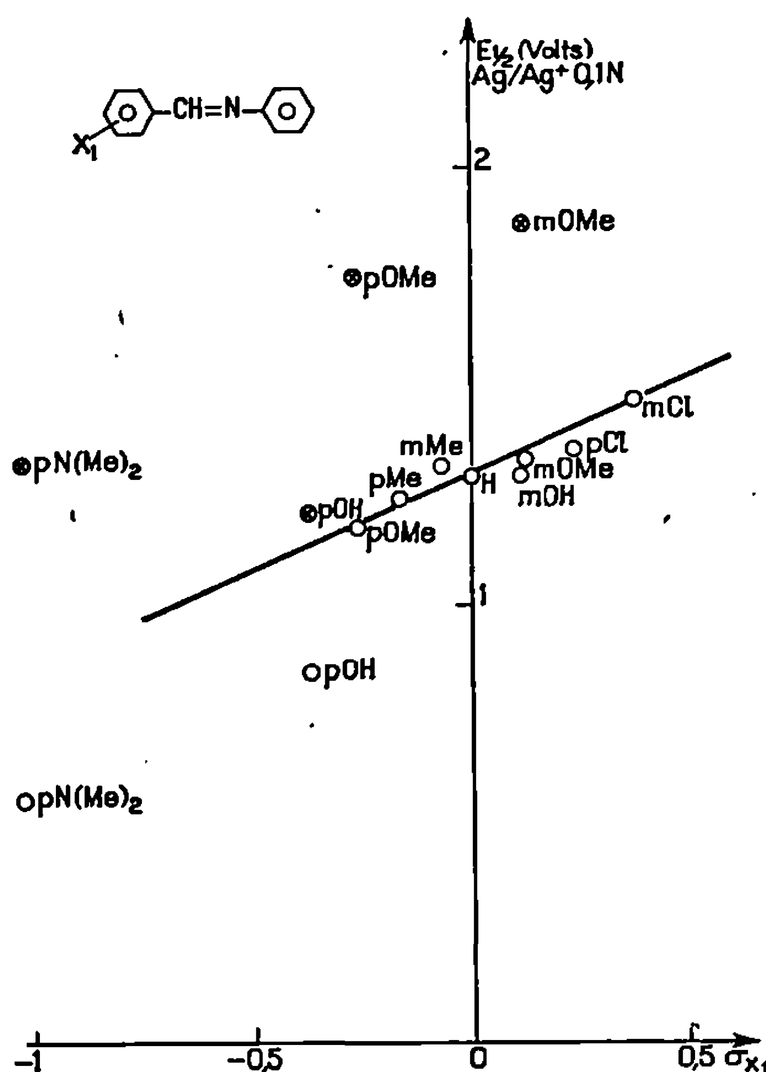


Fig. 2.

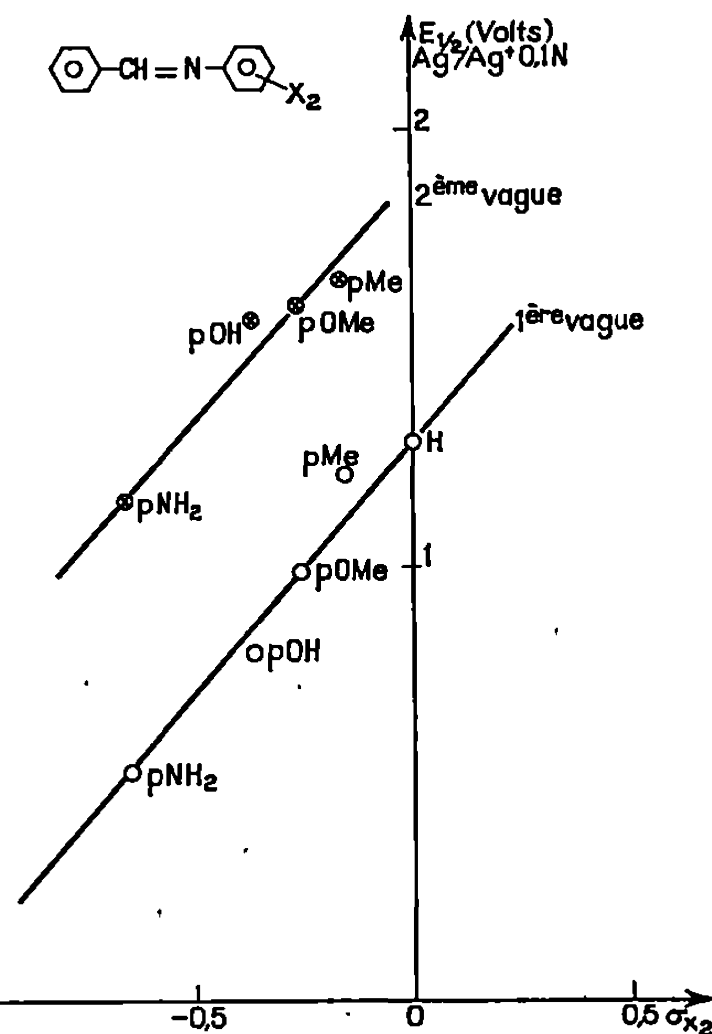
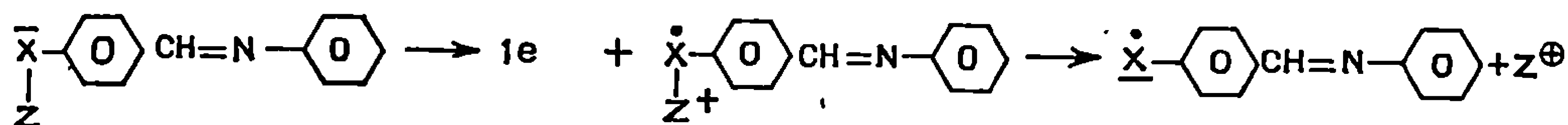


Fig. 3.

Fig. 2 et 3. — Relation entre les potentiels de demi-onde (1re et 2e vague) pour l'oxydation des bases de Schiff et les coefficients de Hammett σ_x des substituants x.

l'hypothèse que la présence de doublets supplémentaires modifient la réaction électrochimique et la localisation du centre actif :



Actuellement, cette étude est poursuivie en vue d'expliciter davantage le rôle du radical dans le mécanisme d'oxydation et de mettre en évidence son existence par des techniques physicochimiques.

(*) Séance du 2 juin 1969.

([1]) P. Martinet, J. Simonet et J. Tendil, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 303.
([2]) L. V. Kononenko, V. D. Bezuglyi et V. N. Dmitrieva, *Zh. Obshch. Khim.*, 38, 1968, p. 2153.
([3]) H. G. Benson et J. M. W. Scott, *Can. J. Chem.*, 46, septembre 1968, p. 2895.
([4]) Petr Zuman, *Substituent effects in Organic Polarography.*

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique V,
Groupe de Recherche
sur les Systèmes insaturés,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Augmentation du taux de protonation d'amines aromatiques par refroidissement dans un mélange eau-méthanol.* Note (*) de MM. **Ivan Mentré**, **René Gaboriaud** et **Gaston Hui Bon Hoa**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mélanges eau-méthanol peuvent être portés à basse température sans perdre leurs propriétés de solvant ([3]). Le refroidissement d'amines aromatiques B en présence d'acide chlorhydrique provoque une augmentation très importante du taux de protonation. Cet effet résulte essentiellement de la diminution de solubilité de la forme B. Dans le cas d'aminoacides, ce même effet déplace très fortement l'équilibre entre les formes moléculaire et zwitterionique au profit de cette dernière.

L'addition de solvant organique et, en particulier, de méthanol dans les solutions aqueuses d'acides de divers types, augmente très fortement la solubilité des formes moléculaires, et l'abaissement du potentiel chimique qui résulte de cette opération traduit l'effet stabilisant du solvant organique sur les espèces AH ou B.

Lorsque la teneur en eau diminue, ce phénomène entraîne un renforcement de l'acidité des composés du type BH^+ alors que les acides AH sont, au contraire, très affaiblis [([1]), ([2])].

L'effet inverse peut être obtenu, pour des raisons analogues, par un abaissement important de la température du mélange solvant. Le refroidissement diminue la solubilité des différentes espèces et, de ce fait, le potentiel chimique des solutés dans une solution de titre donné augmente lorsque la température décroît. L'expérience confirme pleinement cette conclusion et montre que le refroidissement d'un solvant mixte produit des déplacements relatifs d'acidité très importants. Dans le cas des amines l'effet observé est identique à celui que produit une augmentation de la teneur en eau du mélange.

Les solvants mixtes titrant entre 60 et 80 % de méthanol s'avèrent être les plus intéressants car ils peuvent être refroidis de plus de 80° par rapport à la température ambiante et restent parfaitement transparents ([3]). Lorsqu'on dissout, dans de tels mélanges, une amine aromatique en présence d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisamment faible pour que la forme protonée BH^+ ne se forme pratiquement pas à la température ambiante, le tracé des spectres d'absorption à des températures de plus en plus basses forme un faisceau isobestique traduisant la protonation

progressive de l'amine quand la température décroît. On obtient ainsi le pK correspondant à la réaction



(1) $$BH^{+}_{solvaté} \rightarrow B_{solvaté} + H^{+}_{solvaté}$$

à diverses températures et on en déduit l'enthalpie de la réaction qui, dans le cas de la nitro-3 aniline vaut $\Delta H_1 = 5{,}1$ kcal dans le milieu contenant 53 % de méthanol (*fig.* 1).

Des mesures de solubilité permettent d'atteindre l'enthalpie de solubilisation du même composé $\Delta H_2 = 5{,}5 \pm 0{,}2$ kcal.mole^{-1} dans les mélanges

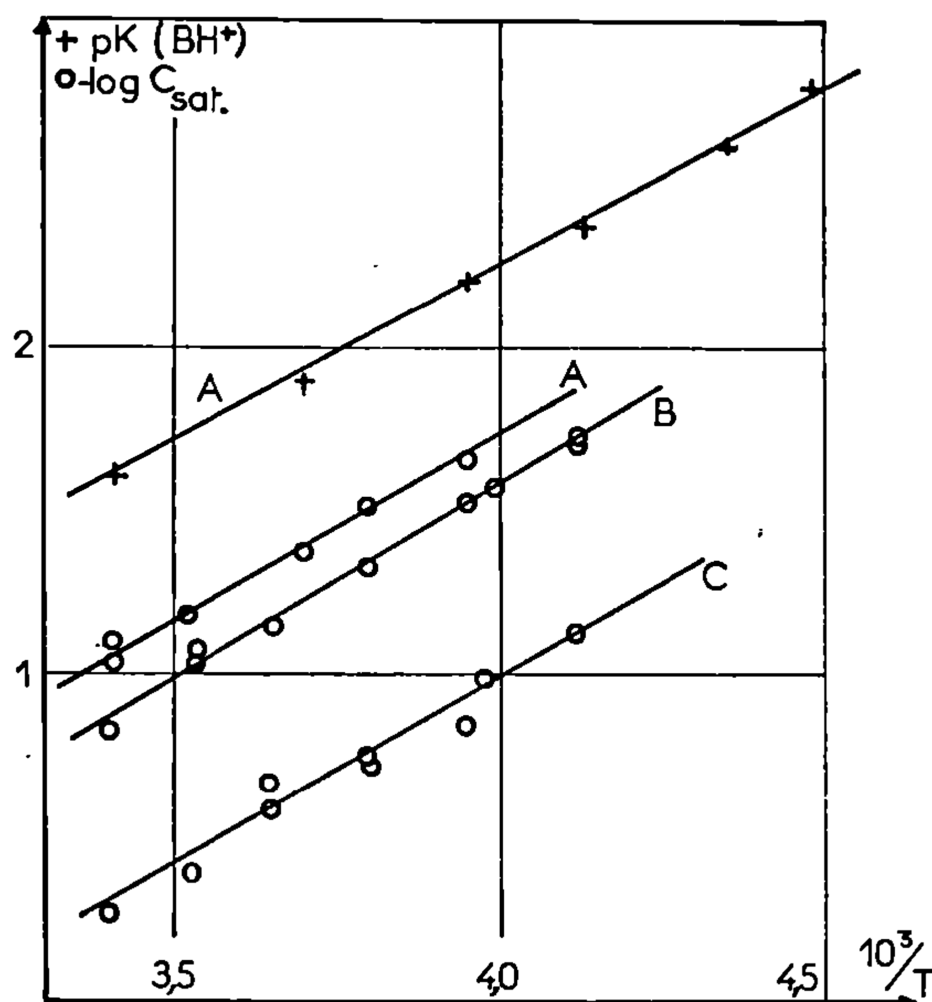


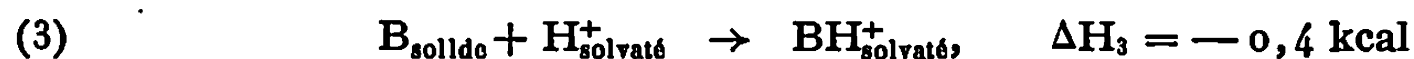
Fig. 1. — Effet de température sur la solubilité et l'acidité de la nitro-3 aniline. Milieux eau-méthanol à 53,0 % (A); 74,6 % (B) et 100 % (C).

dont le titre est compris entre 50 et 100 % de méthanol. Le parallélisme entre les droites : $-\log C_{sat} = f(1/T)$ tracées pour divers milieux montre que la réaction



(2) $$B_{solide} \rightarrow B_{solvaté}$$

conduit toujours au même solvate lorsque le milieu est suffisamment riche en méthanol, ce qui recoupe nos observations précédentes [2]. La comparaison de ces résultats indique que la réaction



(3) $$B_{solide} + H^{+}_{solvaté} \rightarrow BH^{+}_{solvaté}, \quad \Delta H_3 = -0{,}4 \text{ kcal}$$

est pratiquement athermique : la plus grande partie de l'énergie mise en jeu dans la réaction (1) correspond à la solvatation de la forme B par le méthanol. Les faits observés lorsque la température décroît s'expliquent donc facilement par le « relargage » de la forme B qui, devenue moins stable

est plus facilement attaquée par le proton solvaté. L'effet obtenu est donc analogue à celui qu'aurait provoqué une addition d'eau. Les variations de solubilité des formes ioniques BH^+ et H^+ interviennent peu dans la réaction (1). Dans le cas d'un acide AH, au contraire, la compensation n'a pas lieu car les effets correspondants aux formes A^- et H^+ s'additionnent et la situation est alors plus complexe [(3), (4)].

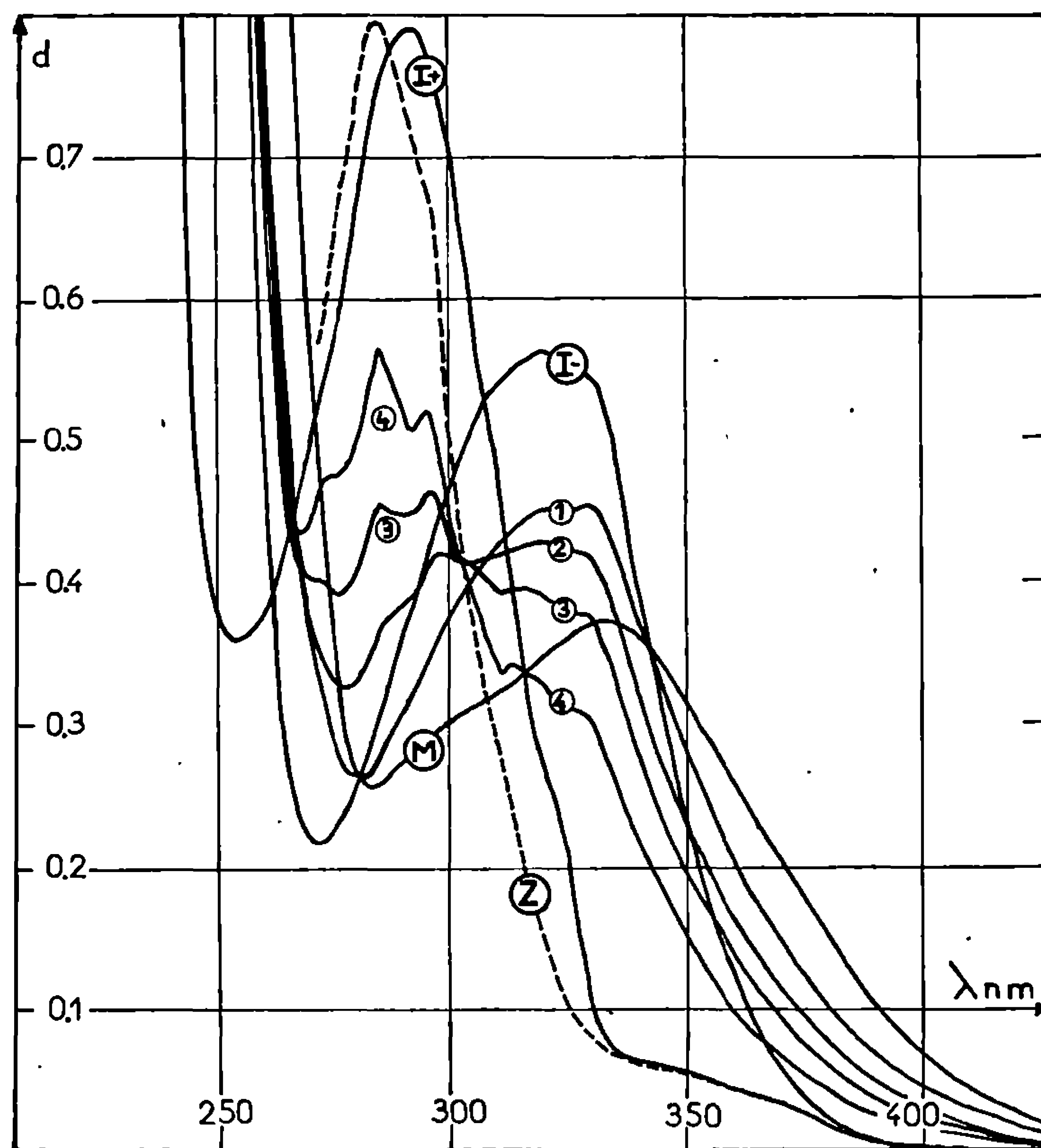


Fig. 2. — Acide amino-5 naphtoïque-1 ($c = 1,25 . 10^{-4}$ M) en milieu 53 % CH_3OH. Spectre des formes M, Z, I^- et I^+ pures et effet de température dans un tampon acétique ($pS^+ = 5,01$ à 20°C, $\mu = 10^{-2}$ M). Enregistrements successifs (1 à 4) : $t = 20$, —15, —42 et —61°C.

Cet effet de température peut être utilisé pour déplacer l'équilibre entre les formes moléculaire ($M = HOOC-R-NH_2$) et zwitterionique ($Z = {}^-OOC-R-NH_3^+$) d'un aminoacide. Nous avons montré précédemment (5) que l'acide amino-5 naphtoïque-1 ne présente plus de forme Z à la température ambiante lorsque le pourcentage en méthanol dépasse 53 %. Dans ce mélange, le refroidissement de l'indicateur en présence d'un tampon acétique ($pS^+ = 5,66$ à 20°C) ne déplace pratiquement pas l'équilibre entre les formes M et I^- (${}^-OOC-R-NH_2$). L'effet de température affecte donc de façon identique l'acidité des groupements —COOH de l'indicateur et du tampon. Celle de l'ion aminium, par contre, est fortement

affaiblie, et l'emploi d'un tampon acétique un peu plus acide ($pS^+ = 5{,}01$ à 20°C) montre le remplacement progressif (*fig.* 2) du mélange M, I^- par le zwitterion ($\lambda_{max} = 285$ nm) accompagné d'une faible quantité de l'ion I^+ ($HOOC-R-NH_3^+$, $\lambda_{max} = 295$ nm). Le rapport Z/M, nul à 20°C devient supérieur à 1 à — 60°C dans le milieu considéré. La réaction $M \rightarrow Z$ y est donc assez fortement exothermique.

Avec d'autres mélanges et en utilisant des tampons de pS^+ convenable, le refroidissement permet d'obtenir la forme Z pure dont le spectre ne peut être déterminé que par le calcul, en milieu aqueux.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 353.
(2) R. Gaboriaud, *Ann. Chim.*, 1967, p. 201.
(3) G. Hui Bon Hoa, P. Douzou et A. M. Michelson, *Biochim. biophys. Acta*, 102, 1969, p. 334.
(4) G. Hui Bon Hoa et P. Douzou (à paraître).
(5) R. Gaboriaud, I. Mentré et R. Schaal, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1093.

(I. M. et R. G. :
Laboratoire Chimie IV, E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75-*Paris*, 5e;
G. H. B. H. :
Institut de Biologie physicochimique,
Service de Biospectroscopie,
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention de pseudonitrosites en série aromatique.* Note (*) de M. **Jean-Michel Louys** et Mme **Ginette Doucet-Baudry**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'oxyde d'azote (III) sur les hydrocarbures stilbéniques conduit aux dérivés dinitrés et sur les diphényl-1.3 alcènes aux pseudonitrosites.

L'action de l'oxyde d'azote (III) sur l'α-méthylstilbène *trans* nous ayant conduits [1] à un pseudonitrosite bleu monomère, particulièrement facile à isoler si l'on utilise un mélange d'éther et d'éther de pétrole, nous avons pensé étendre nos recherches à d'autres alcènes et plus précisément aux hydrocarbures suivants :

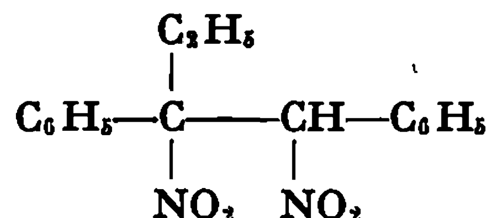
1° Hydrocarbures stilbéniques : α-éthylstilbène, α-phénylstilbène et α-benzylstilbène.

2° Diphényl-1.3 alcènes : diphényl-1.3 propène, diphényl-1.3 butène-2 et diphényl-1.3 butène-1.

Nous avons constaté que la structure de l'hydrocarbure joue un rôle important sur sa manière de réagir.

Les hydrocarbures stilbéniques cités ont un comportement tout à fait différent de celui de l'α-méthylstilbène et dans aucun cas nous n'avons pu obtenir de pseudonitrosite. Nous n'avons isolé qu'un dérivé dinitré cristallisé apparaissant au cours de l'addition de l'oxyde d'azote (III) à la solution de l'hydrocarbure. L'évaporation ultérieure du solvant a conduit à des huiles jaunes non encore identifiées.

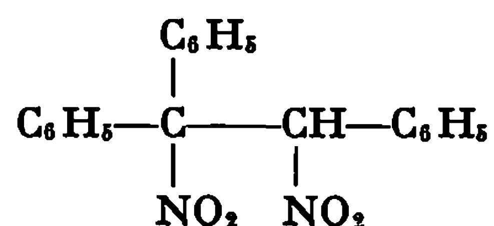
Dans le cas de l'α-éthylstilbène liquide, l'action de N_2O_3 vers — 40°C en solution dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, conduit à la formation d'une masse pâteuse bleu foncé, probablement le pseudonitrosite monomère; cette masse ne se solidifiant pas, même à plus basse température, nous n'avons pas pu l'isoler. Si on laisse remonter la température du mélange réactionnel, la masse bleue se dissout en donnant une solution bleue vers — 30°C puis une solution verte, puis jaune vers 10°C, température à laquelle il y a formation d'un précipité blanc qui s'est avéré être le dinitro-1.2 diphényl-1.2 butane :



Étant donné la manière dont se déroule l'opération, il semble bien que le pseudonitrosite se forme à basse température; il subit une oxydation au cours du réchauffement.

Pour l'α-phénylstilbène et l'α-benzylstilbène la réaction semble ne pas passer par la formation intermédiaire du pseudonitrosite puisqu'on n'observe à aucun moment de produit bleu. En opérant à la température ordinaire, il se forme le composé dinitré.

Le dinitro-1.2 triphényl-1.1.2 éthane :



a déjà été isolé par Chilov [2]; l'auteur n'a pas donné de preuve certaine de la structure de son composé.

L'étude du spectre infrarouge des dérivés dinitrés que nous avons obtenus montre l'existence des bandes de vibration de valence $\nu(NO_2)$ symétrique et asymétrique mais pas de bandes de vibration de valence $\nu(ONO)$ et $\nu(ONO_2)$, ce qui semble bien confirmer que nous avons affaire à des dérivés dinitrés.

Les diphényl-1.3 alcènes que nous avons étudiés donnent un produit d'addition avec N_2O_3. La structure du pseudonitrosite semble dépendre de l'encombrement de la double liaison; si cette dernière est de la forme —CH=CH—, c'est le composé dimère qui se forme : c'est le cas pour le diphényl-1.3 propène et pour le diphényl-1.3 butène-1; si elle est de la forme —C(|)=CH—, c'est le composé monomère bleu que l'on isole : c'est le cas pour le diphényl-1.3 butène-2.

Le pseudonitrosite du diphényl-1.3 propène a déjà été préparé. Il est cité par Stoermer et Thier [3] qui l'ont obtenu par action du nitrite d'isoamyle sur l'hydrocarbure en solution dans l'acide acétique à la température ordinaire; le point de fusion indiqué est de 142-150°C (déc.). Kametani et Masuda [4] l'obtiennent en ajoutant à une solution éthérée de l'hydrocarbure une solution aqueuse de nitrite de sodium puis de l'acide sulfurique dilué; les auteurs indiquent un rendement de 30 % et un point de fusion de 129°C (déc.) qui semble bien éloigné du précédent.

Nous avons obtenu ce pseudonitrosite avec un rendement de 66 % en opérant vers — 5°C et avons trouvé un point de fusion de 129°C (déc.) en accord avec Kametani et Masuda.

Les spectres infrarouges des pseudonitrosites obtenus avec le diphényl-1.3 propène et le diphényl-1.3 butène-1 montrent la présence des bandes de vibration de valence $\nu(NO_2)$ symétrique et asymétrique et la bande de vibration de valence $\nu(NO)$ dimère.

Le spectre infrarouge du pseudonitrosite du diphényl-1.3 butène-2 montre les bandes de vibration de valence $\nu(NO_2)$ symétrique et asy-

métrique. A cause de l'instabilité du produit, la bande de vibration de valence ν(NO) monomère n'apparaît pas nettement mais l'étude du spectre électronique nous a permis de mettre en évidence la bande NO monomère à 680 nm.

Nous nous proposons de procéder à la réduction aussi bien des dérivés dinitrés que des pseudonitrosites obtenus. Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous a déjà signalé que la réduction par le tétrahydruroaluminate de lithium du dérivé dinitré et du pseudonitrosite obtenus avec l'α-méthylstilbène conduisait à un mélange d'une diamine et d'une monoamine. Dans notre présent travail, seul le pseudonitrosite du diphényl-1.3 propène a été réduit. Cette réduction nous a donné une monoamine que nous avons caractérisée par son chlorhydrate et son dérivé benzoylé; ce dernier ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui obtenu par réduction de l'oxime de la dibenzylcétone. Nous n'avons pas identifié de diamine mais de l'ammoniac au moment de l'hydrolyse faisant suite à l'action de $LiAlH_4$.

Résultats expérimentaux :

Dinitro-1.2 diphényl-1.2 butane (stable) : F 127-128°C (déc.); Rdt 21 %.

Analyse : $C_{16}H_{16}N_2O_4$, calculé %, C 64,00; H 5,33; N 9,33; O 21,33; trouvé %, C 63,52; H 5,29; N 10,07; O 21,09.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(NO_2)$, 1550 cm^{-1}; $\nu_s(NO_2)$, 1355 cm^{-1}.

Dinitro-1.2 triphényl-1.1.2 éthane (instable) : F 113-115°C (déc.); [Litt. 110°C (déc.) ([2])]; Rdt 66 %.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(NO_2)$, 1555 cm^{-1}; $\nu_s(NO_2)$, 1365 cm^{-1}.

Dinitro-1.2 triphényl-1.2.3 propane (stable) : F 126°-127°C (déc.); Rdt 36 %.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(NO_2)$, 1555 cm^{-1}; $\nu_s(NO_2)$, 1360 cm^{-1}.

Nitroso-1 nitro-2 diphényl-1.3 propane (stable) : F 128,5-130°,5C (déc.); Rdt 66 % [Litt. 129°C (déc.); 30 % ([4])].

Analyse : $C_{15}H_{14}N_2O_3$, calculé %, C 66,66; H 5,18; N 10,37; O 17,77; trouvé %, C 66,29; H 5,43; N 10,33; O 17,88.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(NO_2)$, 1560 cm^{-1}; $\nu_s(NO_2)$, 1370 cm^{-1}; ν(NO) dimère, 1200 cm^{-1}.

Nitroso-3 nitro-2 diphényl-1.3 butane (instable) : solide bleu, F 49-52°C (déc.); Rdt 24 %.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(NO_2)$ 1555 cm^{-1}; $\nu_s(NO_2)$ 1365 cm^{-1}.

Spectre électronique : λ_{max} 680 nm (ε non mesurable).

Nitroso-1 nitro-2 diphényl-1.3 butane (stable) : F 115-117°C (déc.); Rdt 30 %.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(NO_2)$, 1560 cm^{-1}; $\nu_s(NO_2)$, 1375 cm^{-1}; ν(NO) dimère, 1200 cm^{-1}.

Chlorure de dibenzylammonium : F 204-206°C [Litt. 203-205°C ([5])].

Analyse : $C_{15}H_{18}ClN$, calculé %, Cl 14,34; N 4,44; trouvé %, Cl 14,27; N 4,45 (Kjeldahl).

Benzoylamino-2 diphényl-1.3 propane : F 163-164°,5C [Litt. 166-168°C ([6])].

Analyse : $C_{22}H_{21}NO$, calculé %, N 5,65; trouvé %, N 5,67 (Kjeldahl).

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) G. Doucet-Baudry et J. C. Biechler, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1245.

([2]) E. A. Chilov, *Journal de Physicochimie générale russe*, 62, 1930, p. 95; *Chem. Zentralblait*, II, 1930, p. 2524.

([3]) R. Stoermer et Cl. Thier, *Chem. Ber.*, 58, 1925, p. 2612.

([4]) T. Kametani et Y. Masuda, *Chem. Absir.*, 46, 1952, p. 11208[c].

([5]) T. Sasa, *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 2780[d].

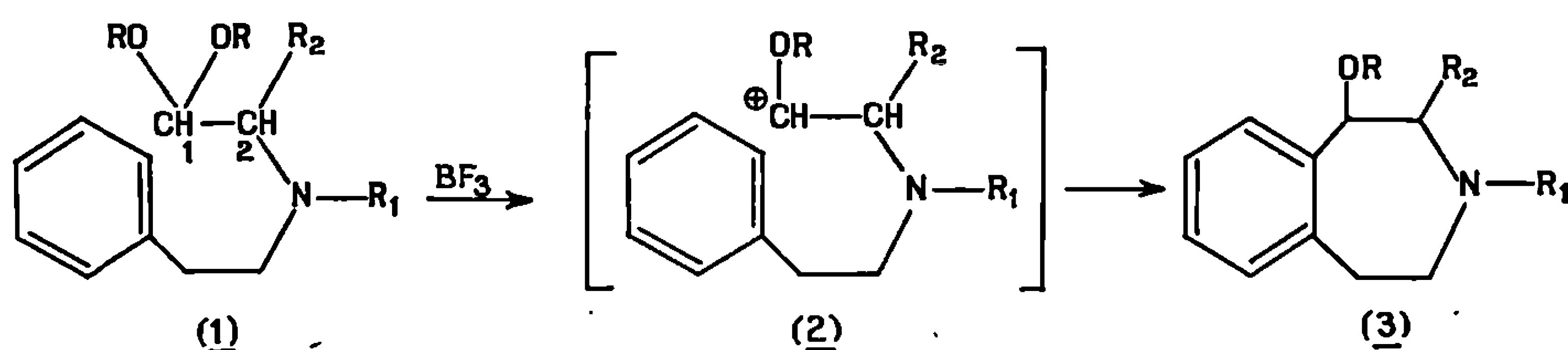
([6]) G. Doucet-Baudry, *Thèse*, Besançon, 1966, p. 122.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand,*
25 - *Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alcoxy-1 tétrahydro-2.3.4.5, 1-H-benzazépine-3.* Note (*) de MM. **Joseph Likforman** et **Jean Gardent**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les phénéthylaminoacétals sont cyclisables par le fluorure de bore, et conduisent ainsi aux alcoxy-1 tétrahydro-2.3.4.5. 1-H-benzazépine-3.

Dans le cadre général des études entreprises au laboratoire, sur la synthèse des dérivés de la benzazépine-3, nous avons synthétisé des alcoxy-1 tétrahydro-2.3.4.5, 1-H-benzazépine-3 (3 *a* à 3 *d*) par cyclisation d'aminoacétals (1 *a* à 1 *d*), à l'aide de fluorure de bore.



(*a*) $R = OC_2H_5$, $R_1 = H$, $R_2 = H$.
(*b*) $R = OC_2H_5$, $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$.
(*c*) $R = OCH_3$, $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$.
(*d*) $R = OCH_3$, $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$.

Ce type de réaction a été mis en œuvre pour la première fois par N. Vinot ([1]), qui l'a appliquée à la synthèse d'alcoxy-4 tétrahydroisoquinoléines. Il n'était toutefois pas évident que cette réaction puisse être appliquée dans la série de la benzazépine. Il est, en effet, fréquent, lorsqu'on cherche à cycliser des benzazépines-3 par substitution électrophile intramoléculaire de phénéthylamines alcoylées à l'azote par une chaîne à deux carbones, d'observer une rupture de cette chaîne entre les carbones 1 et 2, ce qui conduit à un dérivé de l'isoquinoléine ([2]). Ce facile clivage de la chaîne carbonée est interprété comme résultant de l'effet donneur d'électron de l'azote vis-à-vis de l'ion carbonium transitoirement formé. On peut penser que les résultats favorables, que nous avons obtenus ici, sont dus au fait que le fluorure de bore se comporte comme acide de Lewis, non seulement au niveau de la fonction acétal, mais aussi au niveau de l'azote, et intervient donc favorablement en bloquant le doublet de ce dernier.

Les aminoacétals utilisés ont été obtenus, soit par action d'un bromure d'aralcoyle sur un aminoacétal lorsque ces matières premières sont accessibles (phényl-1 bromo-2 éthane et aminoacétal diéthylique), soit par action d'un acétal α bromé sur une phényléthylamine (phényl-2 bromo-2

acétal diméthylique et phénéthylamine). A partir de ces aminoacétals, on a pu obtenir des aminoacétals méthylés à l'azote, par action du formaldéhyde et de l'acide formique dans des conditions ménagées (60°).

Les cyclisations par le fluorure de bore ont été obtenues dans le chlorure de méthylène à basse température. Les rendements sont nettement améliorés en opérant en milieu suffisamment dilué pour éviter les réactions intermoléculaires. Ils peuvent alors atteindre 66 %.

Les alcoxybenzazépines obtenues sont des produits huileux pour lesquels il n'a pas toujours été possible d'obtenir des analyses correctes. On a, au contraire, préparé sans difficulté des dérivés cristallisés : éthanedisulfonates neutres, oxalates acides, sels d'ammonium quaternaires, dont les analyses (C. H. N.) concordent avec les formules avancées.

Pour démontrer la structure des produits obtenus, ceux-ci ont été soumis à l'oxydation permanganique. On obtient ainsi de l'acide phtalique, ce qui montre qu'il y a bien eu cyclisation sur le noyau benzénique.

De plus, en traitant l'éthoxy-1 méthyl-3 tétrahydro-2.3.4.5, 1-H-benzazépine-3 par le sodium dans l'ammoniac liquide, on obtient la N-méthyl tétrahydro-2.3.4.5, 1-H-benzazépine-3, identifiée à l'état d'iodométhylate, par comparaison (infrarouge) avec un échantillon authentique préparé d'autre part ([3]).

Les spectres de R. M. N. des alcoxybenzazépines correspondent à ce qu'on pouvait attendre. Il faut seulement noter que dans le spectre de la méthoxy-1 phényl-2 tétrahydro-2.3.4.5, 1-H-benzazépine-3, les deux protons 1 et 2 apparaissent comme des singulets à $\delta = 3{,}97$ et $4{,}21.10^{-6}$, là où l'on aurait attendu des doublets. Cette singularité disparaît dans le dérivé N-méthylé correspondant, les protons en 1 et 2 apparaissent alors comme des doublets à $\delta = 3{,}46$ et $4{,}38.10^{-6}$ $J = 1{,}5$ Hz. En tenant compte de la courbe de Karplus, le couplage nul des protons 1 et 2 de la méthoxy-1 phényl-2 tétrahydro-2.3.4.5, 1-H-benzazépine-3 invite à penser qu'en solution chloroformique, cette base est dans une conformation telle que les liaisons $C_1 - H$ et $C_2 - H$ font entre elles un angle voisin de 90°.

(*) Séance du 16 juin 1969.

([1]) N. Vinot, *Ann. Chim.*, 3, 1958, p. 461.
([2]) G. R. Proctor et R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2302.
([3]) J. Gardent et G. Hazebroucq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 600.

*(Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris,
Laboratoire de Chimie organique,
47, quai de la Tournelle,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influences conformationnelles au cours de la réduction asymétrique de quelques cétones aromatiques par les alumino-hydrures mixtes chiraux.* Note (*) de MM. **Philippe Briaucourt, Jean-Paul Guetté** et **Alain Horeau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Cervinka et coll. [1] ont montré que la réduction des méthylaryl-cétones par le complexe $AlLiH_4$ et (—) quinine dans l'éther conduit aux carbinols de configuration R. De notre côté nous avons effectué la réduction, par le même réactif, de diverses alcoyl-aryl-cétones. Dans le tableau I sont rassemblés les résultats obtenus dans le cas des cétones aromatiques dont le noyau benzénique n'est pas substitué. On constate que le rendement optique augmente légèrement à mesure que la chaîne aliphatique linéaire s'allonge. L'introduction d'une ramification dans cette chaîne entraîne une diminution de ce rendement, d'autant plus forte que la ramification est plus proche du carbonyle. Si l'on utilise toujours les mêmes conditions, les carbinols obtenus possèdent la configuration absolue R, sauf dans le cas du phényl-tertiobutyl carbinol où celui-ci possède la configuration S [2].

Nous pensons que le surprenant changement de configuration observé dans le cas de la pivalophénone est dû à une différence de conformation du noyau benzénique entre cette cétone et toutes les autres de la série. Un examen des modèles moléculaires permet de conclure en première approximation que le noyau benzénique et le carbonyle peuvent être coplanaires et donc conjugués tant que la chaîne n'est pas tertiobutyle. Dans ce dernier cas en effet il apparaît une forte interaction entre un méthyle et un hydrogène ortho du phényle qui interdit la coplanéité entre le phényle et le carbonyle. Le phényle apparaît donc plus encombrant pour un réactif arrivant perpendiculairement au plan du carbonyle [3].

Pour tenter de vérifier nos hypothèses nous avons réduit quelques cétones aromatiques dont le noyau est substitué. L'introduction de grou-

TABLEAU I.

Réduction asymétrique des cétones :

C_6H_5-CO-R

Cétone réduite, R.........	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	n-C_4H_9.	i-C_4H_9.	i-C_3H_7.	t-C_4H_9.
Configuration du carbinol [2]....	R (+)	R (+)	R (+)	R (+)	R (+)	R (+)	S (—)
Pureté optique du carbinol (%)...	40,5	42	46	46,8	33,7	24,5	29,6

pements méthyle convenablement situés sur ce noyau peut en effet empêcher la coplanéité entre celui-ci et la fonction cétone. C'est précisément le cas de la mésityl-isopropyl-cétone où il apparaît entre l'un des méthyles substituant le noyau en ortho et l'hydrogène du reste isopropyle une interaction du même type que celle qui existait entre un hydrogène ortho et les méthyles de la pivalophénone.

Effectivement la réduction asymétrique selon Cervinka de cette cétone conduit à un carbinol qui possède la configuration S (4) inverse de celle du carbinol obtenu dans les mêmes conditions à partir de la mésityl-méthyl-cétone.

Dans le cas de la mésityl-terbutyl-cétone c'est une interaction entre deux méthyles qui entraîne une conformation non plane et le carbinol isolé est encore S (4). Si l'on supprime l'un des méthyles substituant le cycle en ortho (xylyl-isopropyl-cétone) il peut exister une conformation où le phényle et le carbonyle sont coplanaires et le carbinol obtenu possède la configuration R (4) (tableau II).

TABLEAU II.

Réduction asymétrique des cétones :

R′ O R CH_3 CH_3

R	CH_3.	C_2H_5.	*i*-C_3H_7.	-C_4H_9.	*i*-C_3H_7.
R′	CH_3.	CH_3.	CH_3.	CH_3.	H.
Configuration du carbinol (2)	R	R	S	S	R
Pureté optique du carbinol (%)	45	--	20	27	–

Nous pensons avoir obtenu une confirmation supplémentaire de notre hypothèse en réduisant les indanone-1 et tétralone-1 gem-diméthylées en 2 ou non. Dans les quatre cas les carbinols isolés possèdent la configura-

TABLEAU III.

Réduction asymétrique des cétones :

O R R $(CH_2)_n$

		$n = 1$. R = H.	$n = 1$. R = CH_3.	$n = 2$. R = CH_3.	$n = 2$. R = CH_3.
$[\alpha]_D^{22}$ ($CHCl_3$)	Carbinol	— 7°,3	—10°,9	—13°,2	—4°,85
	Acétate	+27,2	+69	+46,7	+43,9
	Benzoate	+ 4,3	+38,3	+15,6	+29,5
Configuration		R	R	R	R
Pureté optique (%)		21 %	31,5 %	44,5 %	20 %

tion R ([5]). L'introduction des deux méthyles en α du carbonyle n'entraîne donc pas la même inversion qu'en série ouverte puisque le phényle reste sensiblement coplanaire avec le carbonyle (tableau III).

Ces résultats diffèrent sensiblement de ceux obtenus par Mosher ([6]) au cours de la réduction asymétique des phényl-alcoyl-cétones par le magnésien du (+)-chloro-1 méthyl-2 butane. Dans ce cas en effet les carbinols isolés possèdent toujours la configuration absolue S; on observe seulement une nette diminution du rendement optique pour le phényl *t*-butyl-carbinol dont Nasipuri ([7]) a tenté récemment de rendre compte.

(*) Séance du 16 juin 1969.

([1]) O. Cervinka et O. Belovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 2487 et références citées.

([2]) R. Weidmann et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 117.

([3]) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1190.

([4]) La configuration absolue du carbinol a été déterminée par la méthode de dédoublement partiel : A. Horeau, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 506 et 1962, p. 965.

([5]) La configuration absolue de l'indanol-1 est connue : D. Battail et D. Gagnaire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3076. La configuration absolue du tétralol-1 a été déterminée par corrélation avec l'acide tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-1 : R. Weidmann et J. P. Guetté, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2225. La configuration absolue des diméthyl-2.2 indanol-1 et diméthyl-2.2 tétralol-1 peut être déduite par application de la règle de Freudenberg en comparant les pouvoirs rotatoires des acétates et benzoates des alcools de la série. Nous publierons prochainement les résultats d'une filiation chimique devant confirmer cette hypothèse.

([6]) R. MacLeod, F. J. Welch et H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 876.

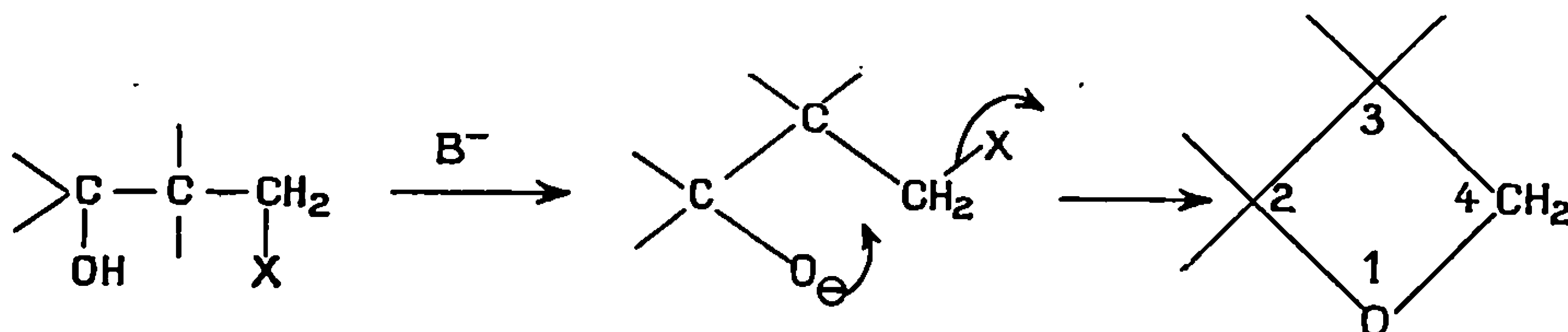
([7]) D. Nasipuri, G. Sarkar et C. K. Ghosh, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 5189.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) des alcoolates magnésiens porteurs en β d'un halogène : synthèse d'oxétannes.* Note (*) de MM. **Yves Leroux, Marc Larchevêque** et **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

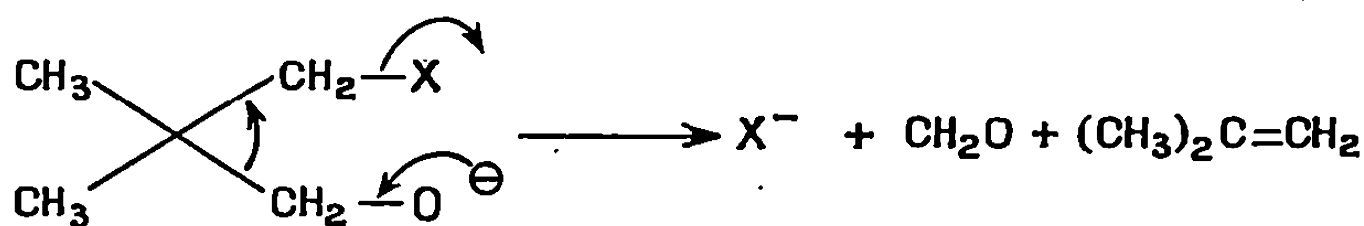
Les alcoolates magnésiens porteurs en β d'un halogène subissent au sein du HMPT une cyclisation intramoléculaire qui constitue une bonne voie d'accès aux oxétannes. Cette méthode présente un surcroît d'intérêt dans le cas des alcoolates à halogène secondaire car la réaction d'élimination est évitée.

La plupart des préparations d'oxétannes font appel à la cyclisation de composés bifonctionnels 1-3 ([1]). Les réactions de synthèse à partir d'alcools β fonctionnels sont souvent employées ([2]). L'action d'une base forte à une température assez élevée permet de réaliser la cyclisation, sans doute par une réaction de substitution interne de l'alcoolate sur le carbone porteur de la fonction en β :



X = halogène, tosyle, acétoxy, etc.

Cette méthode a permis d'obtenir les oxétannes substitués en 2 et 3 avec de bons rendements. Par contre, si le groupe X est secondaire ou tertiaire, la réaction d'élimination devient prépondérante ([3]).



Nous avons pensé utiliser nos précédents résultats sur l'augmentation du pouvoir nucléophile des alcoolates magnésiens en milieu HMPT ([4]) pour tenter de réaliser cette réaction à partir des alcoolates magnésiens β halogénés. Elle présentait l'avantage de permettre l'accès aux oxétannes en une seule étape à partir des composés carbonylés β halogénés; donc d'une amélioration dans le rendement de ces préparations. De plus, la faible basicité de ces alcoolates pouvait permettre d'éviter les réactions d'élimination à partir des alcoolates à halogène secondaire. Le tableau donne quelques résultats obtenus selon cette méthode.

Un certain nombre de ces produits sont déjà connus dans la littérature. Cependant, si les rendements obtenus dans les deux cas sont toujours

comparables, notre méthode nous paraît plus simple à mettre en œuvre, car elle ne nécessite en aucun cas l'isolement de l'halohydrine et il suffit d'effectuer le changement de solvant. L'essai 10 nous montre que de toutes façons le rendement de la cyclisation est au moins aussi bon que les valeurs données dans la littérature [(1), (2)]. Si nos rendements sont légèrement affaiblis, cela doit sans doute être imputé à la condensation magnésienne qui n'est jamais quantitative.

TABLEAU.

Essais.	Magnésiens.	Réactif.	Produit obtenu.	Rdt %.
1.....	CH_3MgBr	$CH_3CO(CH_2)_2Cl$	O; CH_3; CH_3	45
2.....	C_2H_5MgBr	$CH_3CO(CH_2)_2Cl$	O; CH_3; C_2H_5	65
3.....	C_4H_9MgBr	$CH_3CO(CH_2)_2Cl$	O; CH_3; C_4H_9	40
4.....	C_6H_5MgBr	$CH_3CO(CH_2)_2Cl$	O; C_6H_5; CH_3	60
5.....	C_2H_5MgBr	$(CH_3)_2CH—CO(CH_2)_2Cl$	O; C_2H_5; $CH(CH_3)_2$	75
6.....	CH_3MgBr	$CH_3COCH(CH_3)—CH_2Cl$	CH_3; O; CH_3; CH_3	70
7.....	CH_3MgBr	$BrCH_2CH_2COOC_2H_5$	O; CH_3; CH_3	55
8.....	CH_3MgBr	$CH_3COCH_2—CH(CH_3)Cl$	$CH_3—$; O; CH_3; CH_3	60
9.....	C_2H_5MgBr	$CH_3COCH_2CH(CH_3)Cl$	$CH_3—$; O; CH_3; C_2H_5	55
10.....	C_2H_5MgBr	$C_2H_5C(OH)(CH_3)CH_2CH_2Cl$	O; CH_3; C_2H_5	85

L'essai 7 est à rapprocher d'une très courte communication de Nerdel et coll. (6). C'est le seul exemple que nous ayons rencontré dans la littérature où l'attaque d'un magnésien sur un chlorure d'acide bromé donne directement l'oxétanne attendu.

L'utilisation d'alcoolates magnésiens dans le HMPT a permis d'effectuer les cyclisations attendues sur des halogénures secondaires (essais 8 et 9). N. I. Shvikin et coll. n'obtenaient que 7 % d'oxyde par action de la

potasse sur l'acétoxy-1 chloro-3 butane ([6]). Il se produit alors une élimination. Il est remarquable que, dans notre cas, la substitution nucléophile s'effectue dans de bonnes conditions.

Nous rencontrons dans la littérature un seul exemple de cyclisation sur des halogénures secondaires et même tertiaires. Malheureusement, le brevet en question ne donne aucun rendement ([7]).

En conclusion, il semble que nous soyons en présence d'une méthode assez générale de synthèse d'oxétannes. Elle a donné jusqu'à présent de bons résultats. Elle a permis d'obtenir des cyclisations avec de bons rendements à partir d'alcoolates possédant un halogène secondaire. Ceci nous semble dû en grande partie à la faible basicité de l'alcoolate magnésien dans le milieu réactionnel.

(*) Séance du 9 juin 1969.

([1]) HOUBEN WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, VI/3, Teil 3, p. 493; M. BARTOK, *Acta Chimica Academiæ Scientiarum hungaricæ*, 55, n° 4, 1968, p. 365.

([2]) S. SEARLES Jr, K. A. POLLART et E. F. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 948; M. BARTOK, B. KOSMA et N. I. SHUIKIN, *Isv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 7, 1966, p. 1241; F. SONDHEIMER et R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5438.

([3]) S. SEARLES, R. G. WICKERSON et W. K. WITSIEPE, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1839.

([4]) J. C. COMBRET et Y. LEROUX, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1178; Y. LEROUX, N. V. P. DA ROCHA et J. C. COMBRET, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1512.

([5]) N. I. SHUIKIN, M. BARTOK et B. KOSMA, *Isv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 5, 1966, p. 878.

([6]) F. NERDEL et P. WEYERSTAHL, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 339.

([7]) A. L. ROCKLIN, Belg. Patent n° 632.243, 18 novembre 1963.

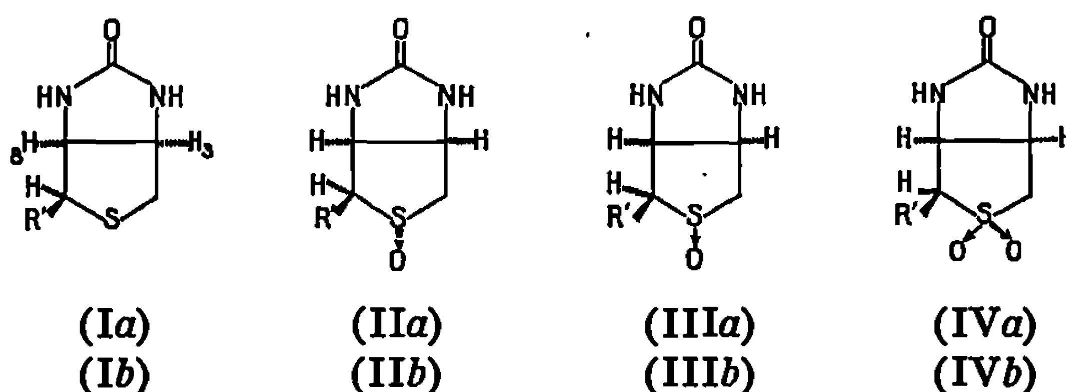
(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences de Paris,
Équipe de Recherches associée au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de la détermination de configuration des sulfoxydes de la biotine.* Note (*) de M. **Robert Lett** et Mlle **Andrée Marquet**, présentée par M. Henri Normant.

Les spectres de R. M. N. des sulfoxydes de la biotine ainsi que ceux de divers sulfoxydes diastéréoisomères de la série *cis*-dihydroxy-2.3 thiophane sont discutés.

La parution récente de deux publications concernant la préparation [1] et la détermination de configuration [2] des sulfoxydes diastéréoisomères de dérivés thiophaniques nous incite à communiquer nos propres résultats dans ce domaine :

La biotine ou vitamine H (I *a*) conduit par oxydation, soit chimique [3a], soit microbiologique [4] à deux sulfoxydes (*d*) et (*l*) (II *a*) ou (III *a*). La biotine joue, comme coenzyme de carboxylation, un rôle essentiel dans la biosynthèse des acides gras. Certains tests ont montré que le (*d*)-sulfoxyde possède une activité voisine de celle de la biotine et que le (*l*)-sulfoxyde est inactif [[3b], [4]]. Il est donc intéressant, d'un double point de vue chimique et biochimique, de connaître leur configuration, qui n'a pas été déterminée jusqu'ici.



(I*a*) (II*a*) (III*a*) (IV*a*)
(I*b*) (II*b*) (III*b*) (IV*b*)

R′ : $(CH_2)_4COOR$: *a* : R=H; *b* : R=CH_3.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour déterminer la configuration de sulfoxydes, la plus utile, hormis les rayons X, est la R. M. N. On pouvait espérer résoudre le problème posé en utilisant les travaux de Foster [5], Jonsson [[2], [6]], Dodson [7], entre autres, qui mettent en évidence qu'un proton situé en β d'un sulfoxyde est plus déblindé s'il est en position *cis* par rapport à la liaison S → O que s'il se trouve en *trans*.

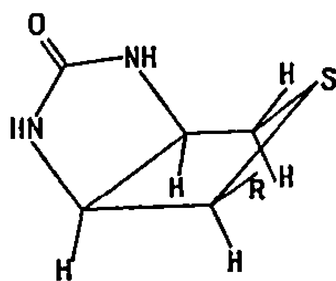
Les spectres de R. M. N. des composés (I) à (IV) ont été enregistrés dans divers solvants. Les valeurs du déplacement chimique des protons H_3 et H_8, identifiés par double résonance, sont rassemblées dans le tableau I [15].

TABLEAU I.

		(I).	(*l*)-sulfoxyde.	(*d*)-sulfoxyde.	(IV).
(*b*) R = CH_3, DMSO d_6.	H_3....	4,25	4,5	4,35	4,35
	H_8....	4,05	4,5	4,35	4,35
(*a*) R = H, D_2O/NaOD 0,3 M.	H_3....	4,60	4,92	4,7	4,7
	H_8....	4,38	4,78	4,7	4,7

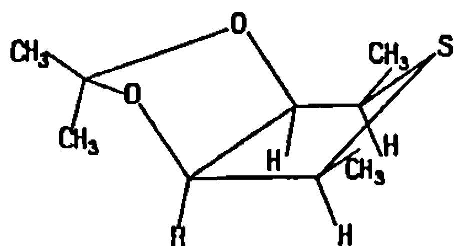
On voit que les protons 3 et 8 sont plus déblindés dans le (*l*)-sulfoxyde que dans le (*d*)-sulfoxyde. Cette différence, bien que faible, serait un argument en faveur de l'attribution de la configuration (II *a*) au (*l*)-sulfoxyde. Mais si l'on se réfère aux travaux de Foster et coll. [5] qui indiquent que le déplacement des hydrogènes en β est le même dans la sulfone et le sulfoxyde qui a l'oxygène *cis* par rapport aux mêmes protons, on serait tenté d'attribuer la configuration (II *a*) au (*d*)-sulfoxyde.

En conclusion, il nous semble impossible sur la base de ces seules données, d'attribuer des configurations aux deux sulfoxydes. Les autres méthodes précédemment employées (stéréochimie de l'oxydation, dichroïsme circulaire, ordre d'élution chromatographique, point de fusion, etc.) conduisent dans ce cas à des résultats qui ne nous semblent pas plus décisifs. Il est possible que la difficulté d'interprétation des résultats soit due à une différence de conformation. La conformation de la biotine dans le cristal, déterminée par rayons X [8], représentée ci-dessous, correspond à une position équatoriale de la chaîne valérique. Il est probable que c'est la même qui existe en solution. Mais il n'est pas exclu que l'un ou l'autre des composés (II) à (IV) puisse exister sous une autre conformation.

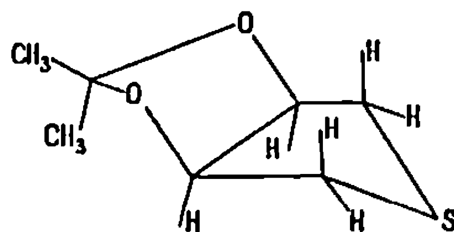




Afin d'obtenir des données supplémentaires et d'étudier l'influence d'un changement de conformation sur les spectres de R. M. N. nous avons entrepris la préparation de modèles plus simples, dans les deux séries (i), où la présence des deux méthyles devrait imposer au cycle thiophanique une conformation analogue à celle de la biotine et (ii) qui devrait présenter plus de mobilité, la conformation la plus stable étant vraisemblablement celle qui est indiquée ci-dessous :

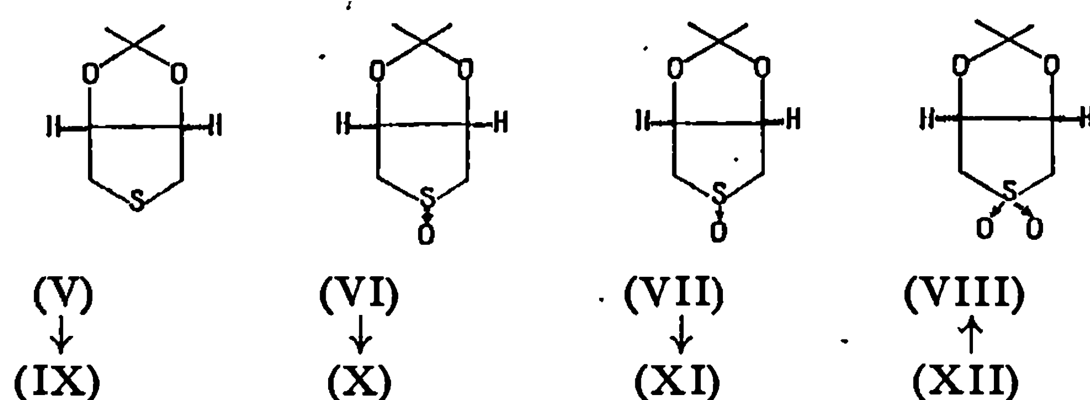


(i)

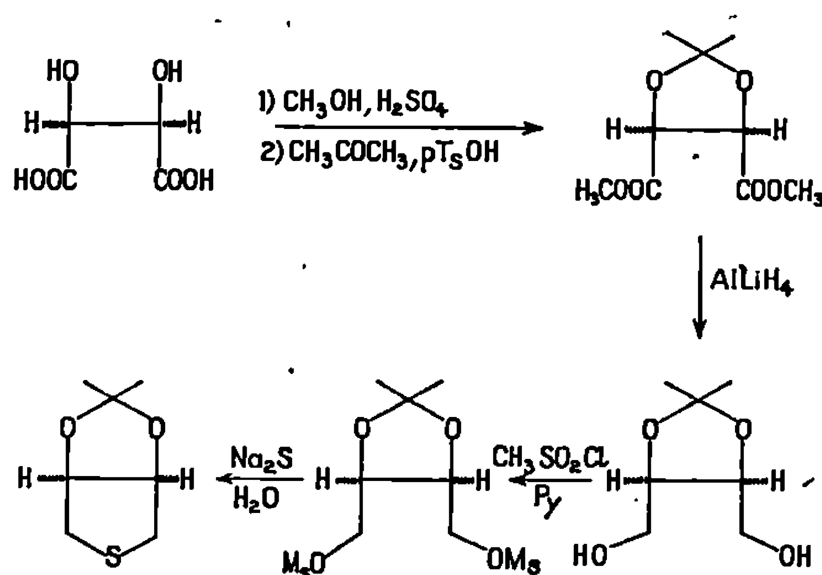


(ii)

Nous rapportons ici nos premiers résultats concernant la synthèse et les spectres de R. M. N. des composés (V) à (VIII), de la série (ii) et des diols correspondants (IX) à (XII).



Le sulfure (V) a été synthétisé à partir de l'acide mésotartrique par la suite de réactions suivante :



L'action sur le sulfure (V) de tous les agents d'oxydation, que ce soit H_2O_2 ou l'acide *p*-nitroperbenzoïque, qui attaquent du côté le moins encombré, ou IO_4Na, qui donne généralement le produit le plus stable ([9]) conduit à la formation très prépondérante d'un des sulfoxydes : A, avec seulement des traces de son isomère B. Celui-ci a été préparé par inversion de A, par le sel de Meerwein, selon ([10]). Les diols (IX) ([16]), (X) et (XI) ont été obtenus par hydrolyse des acétonides dans le méthanol en présence d'acide sulfurique, conditions où l'on n'observe pas d'isomérisation des sulfoxydes. La sulfone (XII) a été préparée par action du tétroxyde d'osmium sur le sulfolène-3 et transformée en acétonide (VIII), selon ([11]).

Nous avons rassemblé dans le tableau II les déplacements chimiques des protons en β (protons de jonction de cycle), dans le DMSO d_6 ([15]).

Tableau II.

	S.	S → O (A).	S → O (B).	$S\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}$.
Acétonide	4,78	4,98	5,08	4,90
Diol	3,98	4,42	3,98	4,30

La conclusion importante à tirer de ce tableau, c'est que dans le cas des acétonides c'est le sulfoxyde (B) qui a les protons les plus déblindés alors que la situation est inverse avec les diols correspondants. Ceci montre qu'il faut utiliser avec prudence la comparaison des déplacements chimiques

des protons en β pour déterminer des configurations si l'on ne connaît pas de manière précise la conformation de la molécule.

Nous pensons que dans les exemples ci-dessus, l'analyse du déplacement chimique des protons en α du soufre, ainsi que celle des effets de solvant nous permettra de conclure plus certainement. L'étude des spectres, qui ne sont pas des spectres du 1er ordre, est en cours. La plupart des études de R. M. N. supposent, pour la liaison S → O une anisotropie de type acétylénique. Cependant l'examen de l'ensemble des résultats montre, comme le soulignent divers travaux récents [(12), (13)], que cette hypothèse est souvent insuffisante pour interpréter les déplacements observés. Aucune théorie vraiment satisfaisante et générale n'a encore été proposée et nous pensons que nos données apporteront une contribution dans ce domaine.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) J. E. Mc Cormick et R. S. Mc Elhinney, *Chem. Comm.*, 1969, p. 171.
(2) E. Jonsson et S. Holmquist, *Arkiv för Kemi*, 29, 1968, p. 301.
(3a) D. B. Melville, *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 495.
(3b) D. B. Melville, D. S. Genghof et J. M. Lee, *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 503.
(4) L. D. Wright et E. L. Cresson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4156.
(5) A. B. Foster, J. M. Duxbury, T. D. Inch et J. M. Webber, *Chem. Comm.*, 1967, p. 881.
(6) E. Jonsson, *Arkiv Kemi*, 26, 1967, p. 357.
(7) R. Nagarajan, B. H. Chollar et R. M. Dodson, *Chem. Comm.*, 1967, p. 550.
(8) W. Traub, *Science*, 129, 1959, p. 210.
(9) C. R. Johnson et D. J. Mc Cants Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1109.
(10) C. R. Johnson et D. J. Mc Cants Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5404.
(11) M. Prochazka et V. Horak, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 1509.
(12) A. B. Foster, T. D. Inch, M. H. Qadir et J. M. Webber, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1086.
(13) R. A. Archer et P. V. De Marco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1530.
(14) M. Prochazka, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 1158.
(15) Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés avec un appareil H. A.-100 « Varian » avec, comme référence interne, le TMS dans le DMSO et le TSS dans D_2O. La valeur de δ indiquée (en parties par million) représente le centre du multiplet correspondant au proton considéré.
(16) Ce produit a déjà été préparé par une autre voie (14). Le point de fusion est identique à celui qui est décrit.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, associé au C. N. R. S., Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés fluorés dans l'hexaméthylphosphotriamide.* Note (*) de MM. **Jean-F. Normant** et **Jacques Bernardin**, présentée par M. Henri Normant.

La transformation de dérivés bromés en dérivés fluorés est réalisée dans l'hexaméthylphosphotriamide (1) à l'aide de fluorures minéraux. Le choix du cation est important. Le fluorure de tétraéthylammonium permet d'effectuer la substitution dès la température ambiante.

Nous avons montré (2) que LiF(NaF ou KF) dans le HMPT, se comportent essentiellement comme des agents d'élimination à l'égard d'un bromure ou d'un tosylate d'alcoyle :



$$n\text{-}C_7H_{15}\text{—}X + F^- \rightarrow n\text{-}C_7H_{14} + HF + X^-.$$

Le caractère nucléophile de F^- dans ce même solvant, a cependant été mis en évidence : Wakselman et coll. (3) ont décrit la réaction



$$n\text{-}C_4H_9Br + KF \xrightarrow{\text{HMPT}} n\text{-}C_4H_9F \text{ (20 \%)},$$

mais le cation utilisé (K^+) impose d'opérer à des températures élevées pour distiller le fluorure d'alcoyle au fur et à mesure de sa formation.

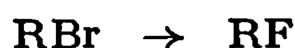
Nous avons étudié l'action de HF-HF, KF-HF, NH_4F, sur divers dérivés bromés. HF est à écarter : il réagit, dès la température ambiante sur le HMPT (beaucoup plus rapidement que HCl ou HBr). Les meilleurs résultats sont fournis par le sel double HF, KF, mais la substitution reste faible ($\leqq$ 25 %). Une élévation de température favorise l'attaque du solvant et l'élimination.

Tableau I.

$$RBr + HF, KF \xrightarrow{\text{HMPT}} RF.$$

RBr.	Solvant.	T (°C).	Temps (h).	RF (%).	Produits secondaires.
$CH_3CHBrCOOEt$...	HMPT	90	16	19	–
$n\text{-}C_7H_{15}Br$........	Acétamide	165	–	23	C_7H_{14} (3 %), $C_7H_{15}OAc$ (27 %)
	HMPT	125	23	25	C_7H_{14} (7 %)
	HMPT	100	24	18	C_7H_{14} (2 %)

Le fluorure de tétraéthylammonium doit engendrer une paire d'ions lâche, dans le HMPT. Il est suffisamment soluble pour permettre l'échange



$$RBr \rightarrow RF$$

dès la température ambiante. Ce procédé très doux autorise la préparation de fluorures primaires lourds difficilement distillables.

Le tableau II montre l'influence du temps de réaction et de la température; les pourcentages se rapportent aux proportions relatives (établies par C. P. P. V.) des trois dérivés présents. La substitution d'un bromure primaire est lente à 25°, rapide à 70°, mais cette accélération entraîne une diminution du rapport substitution/élimination.

TABLEAU II.

$$n\text{-}C_7H_{15}Br + Et_4NF \xrightarrow{\text{HMPT}} n\text{-}C_7H_{15}F + n\text{-}C_7H_{14}.$$

Essai.	T (°C).	Temps.	n-$C_7H_{15}F$ (%).	$C_5H_{11}CH=CH_2$ (%).	$C_7H_{15}Br$ (%).
1.......	25	17 h	22	5	73
2.......	25	65 h	38	12	50
3.......	25	6 jours	56	19	25
4.......	70	45 mn	48	22	30

Nous avons appliqué cette méthode à divers dérivés halogénés.

TABLEAU III.

$$RX + Et_4NF \rightarrow RF + \text{alcène}.$$

Essai.	RX (*).	Et_4NF (moles).	T (°C).	Temps.	RF (**) (Rdt %).	Alcène. (%).	RX récupéré.
1.....	n-$C_7H_{15}Br$	0,05	25	6 jours	42	16	17
2.....	n-$C_5H_{11}CHBrCH_3$	0,072	25	24 h	Traces	22	56
3.....	(cyclohexyl)—OTs	0,06	65	16	5	37	25
4.....	n-$C_7H_{15}Cl$	0,05	65	22	34	9	30
5.....	$C_6H_5—CH_2Br$	0,07	25	8	55	0	23
6.....	$(CH_3)_2C=CHCH_2Cl$	0,05	25	20	18 (***)	0	61
7.....	$CH_3CHBrCOOEt$	0,07	25	5	60	0	13
8.....	$C_6H_5—CO—CH_2Br$	0,06	25	8	30	0	4

(*) 0,05 moles dans 20 cm³ de HMPT.

(**) Rendement calculé par rapport au RX initial.

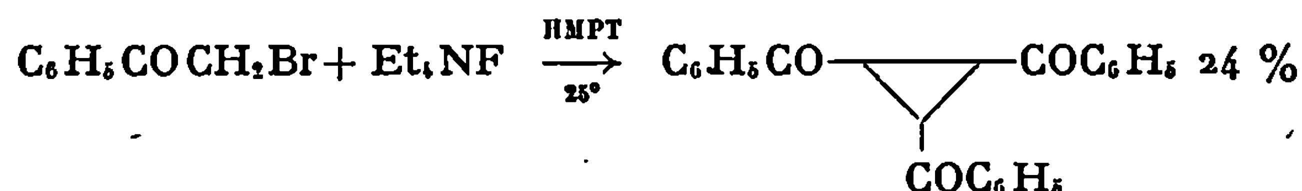
(***) Un essai réalisé à 65° montre que la réaction est complète en 1 h à cette température.

Pour un chlorure primaire, l'échange Cl/F a lieu, à condition d'élever légèrement la température (essai 4). Les bromures ou tosylates secondaires, par contre (essais 2-3), ne subissent que l'élimination. En série allylique, ou benzylique (essais 5-6) l'échange s'effectue à froid. Les préparations du fluorure de benzyle déjà décrites font appel à des températures élevées : 100° et au-delà ([4]).

Le fluoro-1 méthyl-3 butène-2 n'est pas décrit. Nous avons enregistré son spectre infrarouge avant qu'il explose : $\nu(C=C)$, 1 669 cm^{-1}; $\nu(CH_2)$, 1 328 cm^{-1}; $\nu(C—F)$, 970 cm^{-1}.

Dans les mêmes conditions, le fluorure de propargyle est préparé à partir du bromure.

Un ester α-bromé ne subit pas d'élimination (essai 7). Par contre, le bromure de phénacyle fournit, outre le fluorure correspondant (30 %), du tribenzoylcyclopropane *trans* (24 %) :



Nous n'avons pu mettre en évidence aucune trace de stilbène. Les divers aspects de la basicité du fluorure de tétraéthylammonium dans le HMPT feront l'objet d'une publication ultérieure.

Et_4NF a été préparé à partir du bromure Et_4NBr, soit par action de fluorure d'argent selon (5), soit par échange anionique sur résine, selon (6).

(*) Séance du 23 juin 1969.
(1) HMPT dans le texte.
(2) J.-F. Normant et H. Deshayes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2455 et 1969, p. 1001.
(3) C. Wakselman, L. Wartski et A. Le Dren, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 334.
(4) J.-J. Delpuech et C. Beghin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 791.
(5) J. Hayami, N. Ono et A. Kaji, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1385.
(6) D. G. Lesnini et R. M. Noyes, *J. amer. chem. Soc.*, 90, 1968, p. 668.

(*Laboratoire de Chimie organométallique,*
Faculté des Sciences,
51-Reims, Marne.)



FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE HUITIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 268.

JANVIER-JUIN 1969.

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Cinétique chimique.

Thermochimie.

Électrochimie.

Photochimie.

Spectrochimie.

Polarographie.

Métallographie.

Physique macromoléculaire.

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie organique.

II. — AUTEURS.

C

N

Q

R

S

U

V

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
Quai des Grands-Augustins, 55.
182435-69

Imprimé en France.